

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE DE DOCTORAT

Présentée par :

M^{me} CHAMI Souheyla

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT SCIENCES** en :

Filière : Génie des procédés

Option : Chimie physique des polymères

TITRE : Étude des propriétés et comportement rhéologiques de mélanges à base de polysaccharides, utilisés comme additifs dans l'industrie pétrolière

Devant le jury composé de :

Mr BENMOUNAH Abdelbaki	Professeur	UMB Boumerdes	Président
Mme NAAR Nacira	Professeur	USTHB Bab-Ezzouar	Examinatrice
Mme GHEMATI Djamilia	Professeur	UMB Boumerdes	Examinatrice
Mr METREF Farid	Professeur	USTH Bab-Ezzouar	Examineur
Mr BENHACINE Fayçal	MCA	USTH Bab-Ezzouar	Examineur
Mr ALIOUCHE Djamel	Professeur	UMB Boumerdes	Directeur de Thèse

Année Universitaire : 2021/2022

DEDICACE

A Ma tres chere mère, mes sœurs et mes freres

A mon marie et mes enfants YASSER et BELKICE

A Tous ceux qui me sont chers

A Tous mes amis

Je dédie ce travail

REMERCIEMENTS

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères (LTMFP) ainsi qu'à l'unité de recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UR MPE) de l'université M'Hamed Bougara de Boumerdes.

Je remercie tout d'abord le directeur du laboratoire LTMFP, mon directeur de thèse Monsieur, ALIOUCHE Djamel de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour m'avoir fait confiance et m'avoir guidé tout au long de ces travaux. Merci pour votre disponibilité, vos précieux conseils scientifiques et vos encouragements qui m'ont indiscutablement permis d'évoluer. Merci également pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir. Je tiens à lui exprimer aussi mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait partager sa passion pour les polysaccharides et pour son soutien constant tout au long de ces années de thèse. Je tiens également à remercier Monsieur MALKI Moussa, qui a fait preuve d'une très grande disponibilité tant par rapport aux résultats expérimentaux que pour les discussions scientifiques.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail. Merci à Mr BENMOUNAH Abdelbaki de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse. J'associe également à ces remerciements Mme NAAR Nacira, Mme GHEMATI Djamilia, Mr METREF Farid et Mr BENHACINE Fayçal pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à tous les membres du laboratoire et à toutes les personnes qui ont contribué à l'accomplissement de ces travaux et avec qui j'ai également pu échanger et discuter. Un grand merci à Nadia BOUGUETTAYA, Sabrina BENMANSOUR et Djouher MERZOUGUI.

Un merci particulier à Mr BENMOUNAH pour avoir permis la réalisation des analyses rhéologiques à l'Unité de Recherche M.P.E, pour sa grande gentillesse, sa gaieté et son soutien. Un grand merci à mes collègues de la division Laboratoires Monsieur RAMDANE Aziz pour les analyses de MEB, pour sa disponibilité et sa gentillesse. Je remercie également Monsieur BOULEDROUA Omar de la direction recherche DCRD pour l'analyse ATG.

Mes pensées vont ensuite à mes collègues de l'équipe qui m'ont apporté leur soutien moral et intellectuel et à tous les doctorants de laboratoire LTMFP qui ont fait en sorte que chaque jour soit unique, je vous souhaite à toutes et à tous un bon courage et de la réussite pour vos thèses.

Enfin, je ne pourrais pas finir ces remerciements sans penser à mes proches : je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma famille qui m'a gratifié de son amour et fourni sans cesse les motivations. Un grand merci à tous mes amis pour leurs encouragements constants.

TABLES DES MATIERES

1. INTRODUCTION GENERALE	1
2. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I. Généralités	4
II. Classification des polymères hydrosolubles	5
II.1 Les polymères synthétiques	5
II.2 Les polymères naturels et polysaccharides	6
III. Les principales applications des polymères hydrosolubles dans l'industrie pétrolière	8
III.1. Les opérations de forage.....	8
III.2. L'Inhibition de corrosion.....	9
III.3. Le traitement des eaux industrielles.....	9
III.4. La stimulation du réservoir par fracturation hydraulique.....	10
III.5. Les procédés de récupération assistée du pétrole (EOR chimique) par injection de polymères	10
III.5.2 Les problèmes liés à l'utilisation des polymères dans le procédé de récupération assistée :.	13
III.5.3 Les principaux polymères utilisés dans les procédés de récupération assistée	14
III.5.3.1 Les polysaccharides	14
III.5.3.1.1 Le xanthane	15
III.5.3.1.1.1 Mode de fabrication de xanthane	15
III.5.3.1.1.2 Structure chimique du xanthane.....	16
III.5.3.1.1.3 Conformation du xanthane en solution : transition ordre-désordre.....	17
III.5.3.1.1.4 Propriétés du xanthane en solution	19
III.5.3.2 Le polyacrylamide.....	20
III.5.3.3 Les dérivés de cellulose :	21
III.5.3.3.1 La carboxyméthylcellulose (CMC).....	22
III.5.3.3.2 L'Hydroxyéthylcelluloses (HEC)	23
IV. La rhéologie des polysaccharides	24
IV.1 Rhéologie des polysaccharides en solution.....	26
IV.1.1 Rhéologie des Polysaccharides en régime diluée	26
IV.1.2 Rhéologie des polysaccharides en régime concentrée	27
IV.1.3 Viscoélasticité des solutions de polysaccharides.....	30
IV.2. Propriétés rhéologiques des solutions de polysaccharides sous écoulement	31
IV.4.1 Influences des conditions du milieu sur la viscosité des polysaccharides	32
IV.4.1.1 Influence de la concentration	32
IV.4.1.2 Influence de la température.....	33
IV.4.1.3 Influences de la présence des charges et du pH du milieu.....	34
IV.4.1.4 Influence de la force ionique.....	34
V. Modification chimique des polysaccharides à base de xanthane	35
V.1 Modification chimique du xanthane par greffage.....	36
V.1.1 Greffage et copolymérisation de l'acrylamide et le xanthane	37
V.1.1.1 Réaction de couplage à la surface du polymère	37

V.1.1.2 Greffage chimique.....	37
V.1.2 Le mécanisme de greffage et de copolymérisation de l'acrylamide avec le xanthane par les irradiations micro-onde	39
V.2 Modification chimique des polysaccharides à base de xanthane par mélange avec des dérivés cellulosiques	41
V.2.1 Comportement de phase des mélanges de biopolymères	42
V.2.2 Thermodynamique des mélanges de polymères.....	43
V.2.3 Critères de miscibilité	44
V.2.3.1 Comportement mécanique.....	45
V.2.3.2 Comportement rhéologique.....	46
V.2.3.3 Comportement physico-chimique et observation microscopique	47
V.2.3.4 Etude du phénomène de transition vitreuse.....	47
V.2.3.5 Abaissement du point de fusion	48
V.2.3.6 Microscopie optique ou électronique	48
V.2.3.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	48
V.2.3.8 Méthode viscosimétrie :	49
V.2.4 Nature des interactions entre les constituants d'un complexe.....	53
V.2.5 Les facteurs influençant la nature des complexes polysaccharides.....	55
VI. Conclusion	58
VII.Références bibliographique	59
3. PROEDURES EXPÉRIMENTALES	73
I. OBJECTIFS	73
II. MATIERES ET METHODES	73
III. PARTIE I : synthese de polymeres hydrosolubles par modification chimique du xanthane 74	
III. 1 procedure de greffage par copolymerisation du xanthane et d'acrylamide utilisant les irradiations micro-onde	74
III. 1.1 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement de la réaction de greffage :	76
III. 2 Caractérisation du copolymère greffé	80
III. 2.1 Test de solubilité de copolymère formé :	80
III.2. 2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier	80
III.2. 4 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	83
III.2.5 Caractérisation par microscope électronique à balayage et à transmission.....	84
III.3. Modification chimique du xanthane par mélange avec des dérivés cellulosiques	86
III.3.1 Etude de miscibilité par viscosimétrie	86
III.3.1.1 Préparation des solutions mères et des solutions mixtes de xanthane et des dérivés cellulosiques (CMC, HEC).	87
III.3.1.2 Etude viscosimétrique des polysaccharides purs en solution.....	87
III.3.1.3. Etude de miscibilité des mélanges à base de xanthane et de carboxyméthylcellulose (XN/CMC) par viscosimétrie.....	94
III.3.1.3.1 Etude de miscibilité des mélanges à base de xanthane et de carboxyméthylcellulose (XN/CMC) par viscosimétrie-Approche du Huggins	94

III.3.1.3.2 Paramètres d'interaction de Chee et Sun appliqués aux mélanges XN/CMC.....	102
III.3.1.4 Etude de miscibilité des mélanges à base de xanthane et d'hydroxyéthylcellulose par viscosimétrie	103
III.3.1.4.1 Etude de miscibilité des mélanges (XN/HEC) par l'approche de Huggins	103
III.3.1.4.2 Paramètres d'interaction de Chee et Sun appliqués aux mélanges XN/HEC.....	110
III.3.2 Caractérisations des mélanges à base de XN/CMC	112
III.3.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	112
III.3.2.2. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) DSC	113
III.3.2.3. Analyse morphologique par microscope électronique à balayage	114
III.4. Conclusion	117
III.5. Références bibliographiques.....	120
IV. PARTIE II : étude du comportement rhéologique de polymères synthétisés par modification chimique du xanthane.....	123
IV.1 Etude de comportement rhéologique des solutions du xanthane.....	124
IV.1.1 Etude de comportement rhéologique des solutions du xanthane en mode statique.....	124
IV .1.2 Etude de comportement rhéologique du xanthane en mode dynamique.....	133
IV.1.3 Modélisation de comportement rhéologique des suspensions du xanthane.....	135
IV.2 Etude de comportement rhéologique des solutions du xanthane greffé.....	138
IV.2.1 Etude de comportement rhéologique des solutions du xanthane greffé en mode statique. ...	138
IV .2.2 Rhéologie de copolymère greffé xanthane-g-polyacrylamide en mode dynamique	148
VI.2.3 Modélisation du comportement rhéologique des suspensions du xanthane greffé	150
IV.3. Etude de comportement rhéologique des solutions de CMC et des mélanges XN/CMC... 152	152
IV.3.1 Etude de comportement rhéologique des solutions de CMC.....	152
IV.4.2 Modélisations rhéologiques des solutions de CMC.....	161
IV.4.3 Etude de comportement rhéologique des suspensions du mélange XN/CMC.....	163
IV.4.4 Modélisation du comportement rhéologique des mélanges	173
IV.5 Conclusion	175
IV.6 Références bibliographiques	177
4. CONCLUSION GENERALE.....	183
5. ANNEXES.....	186

Liste des tableaux

Tableau 2. 1 : composition chimique de l'eau d'injection Lias et l'eau de formation Dévonien.....	74
Tableau 2. 2 : résultats de la réaction de greffage par irradiations micro onde.	76
Tableau 2. 3: influence de l'initiateur sur le greffage par microonde.	79
Tableau 2. 4: solubilité de copolymère dans les trois milieux : eau distillée, eau de gisement, et eau d'injection.....	80
Tableau 2. 5: viscosités absolues et réduites des solutions de xanthane dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.....	88
Tableau 2. 6: viscosité réduite des solutions de CMC dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement ..	90
Tableau 2. 7: viscosité réduite des solutions de HEC dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement ...	92
Tableau 2. 8: viscosités intrinsèques des solutions du xanthane et de CMC à différentes concentrations dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.....	94
Tableau 2. 9: coefficients d'interaction du mélange XN/CMC dans l'eau distillée pour différentes températures.....	102
Tableau 2. 10:coefficients d'interaction du mélange XN/CMC dans l'eau de gisement pour différentes températures.....	103
Tableau 2. 11: paramètres d'interaction de Shee& Sun du mélange XN/HEC dans l'eau distillée	111
Tableau 2. 12: paramètres d'interaction de Shee et Sun du mélange XN/HEC dans l'eau de gisement	111
Tableau 2. 13: seuil d'écoulement des solutions du xanthane dans différents milieu.....	126
Tableau 2. 14: paramètres du modèle en loi de puissance pour des solutions de xanthane à différentes concentrations.....	136
Tableau 2. 15 : paramètres du modèle d'Herschel bulkly pour des solutions de xanthane à différentes concentrations.....	137
Tableau 2. 16: paramètres de modèle de cross pour des solutions de xanthane à différentes concentrations.....	138
Tableau 2. 17:paramètres k et n du modèle en loi de puissance pour des solutions de xanthane-polyacrylamide à différentes concentrations.	150
Tableau 2. 18: paramètres de modèle d'herschel bulkley pour des solutions de xanthane-polyacrylamide à différentes concentrations.....	150
Tableau 2. 19: paramètres de modèle de cross pour des solutions de xanthane-polyacrylamide à différentes concentrations.....	151
Tableau 2. 20: Coefficients de corrélation des modèles appliqués.....	152
Tableau 2. 21: paramètres k et n du modèle en loi de puissance pour des solutions de CMC à différentes concentrations.....	161
Tableau 2. 22: paramètres du modèle d'Herschel Bulkley pour des solutions de CMC à différentes concentrations.....	162
Tableau 2. 23: paramètres du modèle de Cross pour des solutions de CMC à différentes concentrations	162
Tableau 2. 24: paramètres du modèle d'Otswald de Waele pour les mélanges XN/CMC à différentes proportions préparés dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.....	173
Tableau 2. 25: paramètres du modèle d'Herschel Bulkley pour les mélanges XN/CMC à différentes proportions préparés dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.....	174
Tableau 2. 26: paramètres du modèle de Cross pour les mélanges XN/CMC à différentes proportions préparés dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.....	174

Liste des figures

Figure 2. 1: représentation de déroulement de la réaction de greffage par copolymérisation de l'acrylamide et le xanthane	75
Figure 2. 2: variation des paramètres de greffage en fonction de la puissance du microonde	76
Figure 2. 3: variation des paramètres de greffage en fonction du temps d'exposition aux irradiations microonde.	77
Figure 2. 4: variation des paramètres de greffage en fonction de la concentration de monomère.	78
Figure 2. 5: variation des paramètres de greffage en fonction de la concentration de xanthane.	79
Figure 2. 6: spectre FTIR de différents constituants : xanthane (a), acrylamide (b), copolymère greffé XN-g-PAM	81
Figure 2. 7: courbe DSC du polyacrylamide (a), xanthane (b) et (c) du copolymère greffée sous micro-onde.....	82
Figure 2. 8: courbe ATG du xanthane et du copolymère greffée sous micro-onde.....	84
Figure 2. 9: images MEB du xanthane (a) et du XN-g-PAM (b).	85
Figure 2. 10: viscosité absolue de XN en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau distillée et l'eau de gisement.....	89
Figure 2. 11: viscosité réduite de XN en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement	89
Figure 2. 12: viscosité absolue de CMC en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement	91
Figure 2. 13: viscosité réduite de CMC en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement	91
Figure 2. 14: viscosité absolue de HEC en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement	92
Figure 2. 15: viscosité réduite de HEC en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.	93
Figure 2. 16: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à température ambiante dans l'eau distillée..	95
Figure 2. 17: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à température ambiante dans l'eau distillée. ...	96
Figure 2. 18: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à 50°C dans l'eau distillée.	96
Figure 2. 19: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à 50°C dans l'eau distillée	97
Figure 2. 20: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à 70°C dans l'eau distillée	97
Figure 2. 21: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à 70°C dans l'eau distillée.	98
Figure 2. 22: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à température ambiante dans l'eau de gisement	99
Figure 2. 23: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à température ambiante dans l'eau de gisement	99
Figure 2. 24: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à 50°C dans l'eau de gisement.....	100
Figure 2. 25: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à 50°C dans l'eau de gisement.....	100
Figure 2. 26: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à 70°C dans l'eau de gisement.....	101
Figure 2. 27: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à 70°C dans l'eau de gisement.....	101
Figure 2. 28: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à température ambiante dans l'eau distillée.	104
Figure 2. 29: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à température ambiante dans l'eau distillée ..	104
Figure 2. 30: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à 50°C dans l'eau distillée	105
Figure 2. 31: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à 50°C dans l'eau distillée	105
Figure 2. 32: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à 70°C dans l'eau distillée	106
Figure 2. 33: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à 70 °C dans l'eau distillée	106

Figure 2. 34: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à température ambiante dans l'eau de gisement	107
Figure 2. 35: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à température ambiante dans l'eau de gisement	108
Figure 2. 36: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à 50°C dans l'eau de gisement.....	108
Figure 2. 37: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à 50°C dans l'eau de gisement.....	109
Figure 2. 38: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à 70°C dans l'eau de gisement.....	109
Figure 2. 39: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à 70°C dans l'eau de gisement.....	110
Figure 2. 40: spectre infrarouge du (a) xanthane, (b) CMC, (c) mélange xanthane/CMC à (50/50) ..	113
Figure 2. 41: thermogrammes du XN, CMC et de leurs mélanges.....	114
Figure 2. 42: image MEB du CMC à différentes résolutions	115
Figure 2. 43: image MEB des mélanges XN/CMC à différentes proportions : (a) 80/20, (b) 50/50, (c) 20/80.	116
Figure 2. 44: courbes d'écoulement et de viscosité du xanthane pour différentes concentrations dans l'eau distillée.....	125
Figure 2. 45: seuil d'écoulement des solutions du xanthane dans l'eau distillée (a) l'eau d'injection (b) et dans l'eau de gisement (c)	126
Figure 2. 46: courbe d'écoulement et de viscosité du xanthane dans l'eau distillée à différentes températures.....	128
Figure 2. 47: courbe d'écoulement et de viscosité du xanthane dans l'eau d'injection à différentes températures.....	129
Figure 2. 48: courbe d'écoulement et de viscosité du xanthane dans l'eau de gisement à différentes températures.....	130
Figure 2. 49: courbes d'écoulement et de viscosité du xanthane dans trois milieux ; eau distillée, eau d'injection et eau de gisement.	132
Figure 2. 50: évolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence pour des solutions de xanthane à 1% dans l'eau distillée, eau d'injection et eau de gisement.	134
Figure 2. 51: évolution de $\tan \delta$ en fonction de la fréquence dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement pour les solutions du xanthane	135
Figure 2. 52: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions XN-g-PAM préparés à différentes puissances de la micro-onde	139
Figure 2. 53: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions XN-g-PAM en fonction de concentration dans l'eau distillée.....	141
Figure 2. 54: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions XN-g-PAM en fonction de la température dans l'eau distillée	143
Figure 2. 55: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions XN-g-PAM en fonction de la température dans l'eau d'injection.....	144
Figure 2. 56: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions XN-g-PAM en fonction de la température dans l'eau de gisement.....	145
Figure 2. 57: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions X-g-PAM dans différents milieux à 25°C	148
Figure 2. 58: évolution des modules élastique G' et visqueux G'' du XN-g-PAM en fonction de la fréquence dans l'eau distillée, eau de gisement et eau d'injection	149
Figure 2. 59: évolution de $\tan \delta$ en fonction de la fréquence dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement pour des solutions de XN-g-PAM	149
Figure 2. 60: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions de CMC en fonction de la concentration dans l'eau distillée.....	153
Figure 2. 61: conformation de CMC en absence et en présence de sels.....	154

Figure 2. 62: courbes d'écoulement et de viscosité de CMC à 1% dans l'eau distillée à différentes températures.....	155
Figure 2. 63: courbes d'écoulement et de viscosité de CMC à 1% dans l'eau de gisement à différentes températures.....	156
Figure 2. 64: courbe d'écoulement et de viscosité de CMC 1% dans l'eau de gisement et dans l'eau distillée à 25 °C.....	158
Figure 2. 65: courbe d'écoulement et de viscosité de CMC 1% dans l'eau de gisement et dans l'eau distillée à 45 °C.....	159
Figure 2. 66: courbe d'écoulement et de viscosité de CMC 1% dans l'eau de gisement et dans l'eau distillée à 65 °C.....	160
Figure 2. 67: phénomène d'enchevêtrement d'un polymère avec augmentation de la concentration.	163
Figure 2. 68 : courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau distillée à 25°C.....	166
Figure 2. 69: courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau distillée à 45°C.....	167
Figure 2. 70: courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau distillée à 65°C.....	168
Figure 2. 71: courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau de gisement à 25°C.....	170
Figure 2. 72 : courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau de gisement à 45°C.....	171
Figure 2. 73: courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau de gisement à 65°C.....	172

Liste des abréviations

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier
DSC : Digital Scanning Calorimeter (Analyse Thermique Différentielle)
MEB : Microscopie électronique à balayag
ATG : Analyse thermogravimétrique
WAG: water alternate gaz.
RAH : récupération assistée des hydrocarbures.
TDS: total dissolved salts
EOR: enhanced oil recovery.
GPL : gaz de pétrole liquéfié.
M : mobilité.
RM : rapport de mobilité.
RF : Le facteur de résistance.
RRF : Le facteur résiduel de résistance.
E : efficacité de champs.
CMC : Carboxyméthylcellulose.
HEC : Hydroxyéthylcellulose.
CMHEC : carboxyméthylhydroxyéthylcellulose.
PHPA : polyacrylamide partiellement hydrolysé.
DS : degré de substitution
TEMED: Tetraéthylène Méthylène diamine.
V: vanadium.
AIBN: Azobisisobutyronitrile.
POB: Peroxyde de benzoyle.
PG : Pourcentage de greffage.
EG : Efficacité de greffage.
TC : Taux de conversion.
H : Taux d'homopolymère.
XNG : Xanthane greffé
PEC : Polyelectrolytes complexes
K_H : constante de Huggins
T_f : température de fusion

Liste des symboles

K_e : Perméabilité.

η : Viscosité dynamique (cP).

e : épaisseur (cm).

df : force de cisaillement (N)

ds : surface élémentaire (m²)

τ : contrainte de cisaillement (Pa)

γ : déformation de cisaillement

$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (1/s)

η_a : viscosité apparente (Pa. S)

[η_{int}] : viscosité intrinsèque

η_s : viscosité du solvant (N.s/m²) ou (Pa.s)

η_{red} : viscosité réduite

η_{sp} : viscosité spécifique

τ_0 : contrainte seuil (Pa).

k : consistance du fluide

n : indice d'écoulement.

ω : Fréquence (Hz) ou (rad/s).

λ : temps de relaxation (s)

J : compliance

G : relaxation

Φ : angle (°)

$G^*(\omega)$: module de rigidité complexe

$G'(\omega)$: Module élastique (Pa)

$G''(\omega)$: Module visqueux (Pa)

η^* ($j\omega$) : viscosité complexe

W_0 : masse de xanthane (gr)

W_1 : masse de copolymère formé (gr)

W_2 : masse d'acrylamide (gr)

C^* : concentration critique (%)

R : rayon du cône (mm)

Ψ : angle que fait la génératrice du cône et le plateau (°)

ω_0 : vitesse de rotation (tr/min)

α : constante de Sun

μ : constante de Chee

Résumé

L'application des polymères dans les systèmes de récupération assistée du pétrole (EOR) est devenue une procédure efficace et rentable. Ces polymères hydrosolubles sont utilisés comme additifs et agents de contrôle de mobilité, notamment pour les opérations de forage, et récupération. Leur application résulte de leur aptitude à augmenter la viscosité du fluide, pour des concentrations relativement faibles. L'efficacité de divers types de polymère envisageables est liée en particulier au maintien de leur pouvoir viscosifiant dans les conditions d'utilisation imposées par la nature des gisements : stabilité dans le temps, par rapport à la température, au PH, au cisaillement et à la salinité du gisement. Ces polymères peuvent être de diverses origines (polymères naturels, semi-synthétiques et synthétiques).

Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur la modification chimique des polysaccharides par greffage et par leur association en "blends" à différentes compositions, afin de leur conférer des propriétés originales requises pour les additifs de l'industrie pétrolière. Ces propriétés doivent servir également à remédier aux inconvénients liés à la biodégradation et la sensibilité aux fortes salinités. Notre démarche expérimentale a suivi deux orientations :

- La première est basée sur la modification chimique du xanthane par greffage et copolymérisation de l'acrylamide sur ses groupements hydroxyles. Dans ces conditions, la réaction de synthèse a été activée par irradiation micro-onde.
- La deuxième démarche consiste à préparer des mélanges en "blends" de polysaccharides à base de xanthane et de dérivés cellulosiques : carboxyméthylcellulose (CMC) et hydroxyéthylcellulose (HEC). Les mélanges ont été préparés dans différents solvants à savoir, l'eau distillée et l'eau produite du gisement de Tin Fouyé Tabankort (TFT) selon des proportions variées pour chaque couple (XN/CMC et XN/HEC). La miscibilité de ces mélanges a été étudiée par viscosimétrie à différentes températures en utilisant les approches d'Huggins et de Chee et Sun.

Les polymères ainsi préparés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse thermique DSC et ATG, microscopie électronique à balayage (MEB).

Pour étudier le potentiel de ces polymères dans la récupération assistée du pétrole, une analyse complète de leur comportement rhéologique a été réalisée en fonction des conditions réelles de température et de salinité d'exploitation du gisement spécifique (TFT), pour cela nous avons utilisé l'eau d'injection de nature géologique Lias et l'eau produite Ordovicien caractérisée par une salinité très élevée.

Les solutions de polymère greffé, avec une viscosité et une élasticité accrues, ont montré qu'elles peuvent mieux contrôler la mobilité du système huile/polymère, ce qui améliore par conséquent l'efficacité de balayage de la solution de transfert. Une nette amélioration du comportement rhéologique par rapport au xanthane non modifié a été constatée. En effet, les pertes de viscosité dans les fluides d'injection (Lias) et dans l'eau du réservoir (Ordovicien) ont été largement atténuées. Dans la deuxième démarche, les blends de polysaccharides ont présenté une parfaite miscibilité et une amélioration de leurs caractéristiques d'écoulement par rapport au polysaccharide seul.

Mots clés : Xanthane, Acrylamide, Carboxyméthyle cellulose, Hydroxyéthyle Cellulose, Greffage, Miscibilité, Récupération assistée du pétrole (EOR), Viscosité, Module élastique (G'), Module visqueux (G'').

Abstract

Application of water-soluble polymer for flooding in Enhanced Oil Recovery (EOR) systems has become an efficient and cost-effective procedure. These polymers are used as additives and mobility control agents, in particular for drilling and recovery operations. Their use results from their ability to increase the fluid viscosity, for relatively low concentrations. The efficiency of various types of polymer that can be required is related, in particular, to the keeping of their viscosifying power under the use conditions imposed by the nature of the reservoir: stability over time, temperature, pH, shear, and reservoir salinity. These polymers can be of various origins (natural, semi-synthetic and synthetic polymers).

In this work, we focused on the chemical modification of polysaccharides by grafting and by their association in blends with various compositions, in order to give them original properties required for additives in petroleum industry. These properties should also serve to remedy the weaknesses associated with biodegradation and sensitivity to high salinities. Our experimental approach followed two orientations:

- The first is based on the chemical modification of xanthan by a graft-copolymerization of acrylamide on its hydroxyl groups. Under these conditions, the synthesis reaction was activated by microwave irradiation.
- The second step was to prepare blends of polysaccharides based on xanthan and cellulose derivatives: Carboxymethyl cellulose (CMC) and Hydroxyethyl cellulose (HEC). The blends were prepared in different solvents, namely distilled water and water produced from the Tin Fouyé Tabankort (TFT) reservoir in variable proportions for each couple (XN/CMC and XN/HEC). The miscibility of these blended polymers was studied by viscometry at different temperatures using the approaches of Huggins and Chee and Sun.

The polymers so prepared were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), thermal analysis DSC and ATG, and scanning electron microscopy (SEM). To explore the potential of these polymers in enhanced oil recovery, a complete analysis of their rheological behavior was carried out according to the real temperature and salinity conditions of the specific wellbore (TFT). For this we used injection water of Liassic nature and Ordovician produced reservoir water characterized by very high salinity.

The graft polymer solutions, with increased viscosity and elasticity, have been shown to better control the mobility of the oil/polymer system, in so doing improving the sweep efficiency of the transfer solution. An evident improvement in the rheological behavior was observed compared to unmodified xanthan. Indeed, the viscosity losses in the injection fluids (Lias) and in the reservoir water (Ordovician) have been largely reduced.

In the second approach, the blends exhibited a perfect miscibility and an improvement in their flow characteristics compared to the polysaccharide alone.

Keywords: Xanthan, Acrylamide, Carboxymethyl cellulose, Hydroxyethyl cellulose, Grafting, Miscibility, assisted petroleum recovery (EOR), Viscosity, Elastic modulus (G'), Viscous modulus (G'').

ملخص

يعتمد هذا العمل على التعديل الكيميائي لصبغ xanthane باستخدام طريقتين مختلفتين لإعطائه خصائص جديدة وتوسيع نطاق استخدامه ومعالجة بعض السليبيات المتعلقة بتحلله الحيوي وحساسيته للملوحة العالية. تقنية التعديل الأولى المستخدمة هي تطعيم مجموعات الأكريلاميد المحبة للماء على مجموعات كحول الزانثان لتشكيل بوليمر مشترك. يتجلى تفاعل التطعيم باستخدام إشعاع الميكروويف. المواد التي تم الحصول عليها تتم دراسة خصائصها عن طريق تقنية FTIR، والتحليل التفاضلي الحراري (DSC) والقياس الحراري الوزني (ATG)، والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) بعد ذلك قمنا بدراسة الخواص الريولوجية كدالة لظروف التشغيل الفعلية لبترترول منتج في منطقة TFT (درجة الحرارة، والملوحة، ووجود الكاتيونات والأنيونات) التي يعتبر ماء الحقن منها Lias و ماء البئر Odovician المميز بدرجة ملوحة عالية جدا. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة أن البوليمر المشترك المُصنَّع يظهر خصائص محسنة مقارنةً بـ xanthane غير المعدل.

يأتي النهج الثاني في سياق نهج لتلبية متطلبات التوافق الحيوي، قمنا بتطوير هيدروجيل جديد يعتمد على مشتقات الزانثان والسليلوز في مذيب مشترك، والمذيبات المستخدمة في هذه الحالة هي: الماء المقطر و ماء البئر Odovician. يتم تحضير الخليط للنسب التالية (0/100 ، 20/80 ، 40/60 ، 60/40 ، 80/20 ، 100/0) لكل زوج (XN / CMC) ، (XN/HEC) تمت دراسة تناسب كل خليط عن طريق قياس اللزوجة عند درجات حرارة مختلفة. باستخدام مقاربات Huggins و Chee و Sun؛ أظهرت النتائج أن الخلائط التي تعتمد على XN / CMC قابلة للامتزاج في ظل ظروف مختلفة، مما يؤكد ثباتها. تتم دراسة خصائص الخلائط لاحقاً بـ FTIR، والتحليل التفاضلي الحراري (DSC) والقياس الحراري الوزني (ATG)، والفحص المجهر الإلكتروني (SEM) أخيراً، تمت دراسة السلوك الانسيابي للخليط في ثلاث وسائط مختلفة: الماء المقطر والماء المنتج من البئر TFT كدالة لتركيز البوليمر ودرجة الحرارة، يتم إجراء اختبارات الانسيابية باستخدام مقياس اللزوجة الدوار المزود بلحاف - نوع الهندسة.

الكلمات المفتاحية: صبغ xanthane ، التطعيم بالبلمرة المشتركة ، خليط من السكريات ، صناعة النفط

1. INTRODUCTION GENERALE

Récemment, une vaste activité de recherche liée à la récupération assistée du pétrole et à l'exploitation en surface des champs pétrolifères a mis l'accent sur le comportement rhéologique interfacial des systèmes pétrole/eau. Par conséquent, les principaux objectifs du programme de recherche étaient de démontrer que les propriétés rhéologiques interfaciales (viscosité, comportement de l'écoulement non newtonien, loi de puissance d'Ostwald, influence de la température sur la viscosité, énergie d'activation de l'écoulement visqueux) sont des paramètres sensibles pour la caractérisation et l'identification des systèmes naturels pétrole brut/eau et ils fournissent des informations précieuses pour les activités d'exploration et de production.

La récupération du pétrole passe par plusieurs étapes : dans la première étape le puits est foré de telle façon que le pétrole remonte de manière naturelle grâce à la différence de pression entre celle du réservoir et la surface (récupération primaire). Cette pression diminue dans le temps et le taux de production chute. Il est donc nécessaire dans un deuxième temps d'employer des techniques visant à accroître le rendement de récupération. Plusieurs techniques ont été proposées, l'injection de l'eau est la plus fréquemment mise en œuvre, on parle alors de la récupération secondaire, cette dernière est arrêtée lorsque la teneur en eau dans le mélange produit par les puits producteurs est trop importante. Le pétrole qui ne peut pas être extrait par la récupération primaire ni par la récupération secondaire reste fixé dans la roche par action des forces capillaires (cas de réservoirs de pétrole léger) ou bien du fait des viscosités très élevées (cas des bruts lourds ou des sables bitumineux). Pour pouvoir déplacer ces hydrocarbures restants, il est nécessaire d'utiliser des procédés (et des fluides) pour contrecarrer ces effets ou les diminuer, c'est la récupération tertiaire. Du fait des limitations en pression, l'augmentation de la viscosité ou de la vitesse d'injection pour accroître la récupération ne sont pas des solutions acceptables. Ce qui laisse le plus de marge de manœuvre est la réduction de la tension interfaciale avec l'injection de tensioactifs (surfactants), procédé qui reste relativement coûteux. Une autre méthode de récupération assistée (EOR) consiste à injecter dans les puits des solutions aqueuses de polymère comme le polyacrylamide ou le xanthane, pour améliorer le rapport de mobilité entre le fluide injecté et le pétrole qui reste dans le puits. Ce processus, connu sous le nom "polymer flooding" est communément caractérisé par une viscosité initiale à faible gradient de vitesse du fluide injecté, bien que les solutions employées présentent une forte rhéofluidification et également des propriétés élastiques. De plus le caractère viscoélastique des solutions de polymères contribue à une amélioration de la mobilisation de l'huile piégée à l'échelle microscopique et à une diminution de la saturation résiduelle en huile [1-5].

Les polymères de type hydrosolubles sont les plus utilisés pour les procédés de récupération assistée des hydrocarbures, parmi ces polymères nous pouvons citer les polyacrylamides, éventuellement partiellement hydrolysés, les polyméthacrylates de sodium et leurs copolymères, les dérivés de la cellulose, ou encore d'autres polysaccharides.

Cependant, l'application industrielle de ces polymères impose de soumettre la solution aqueuse contenant le polymère viscosifiant à un fort gradient de cisaillement ; ceci cause souvent la dégradation du polymère et entraîne la réduction de sa masse moléculaire et la diminution de son pouvoir viscosifiant.

Certes, les polymères de faible masse sont moins sensibles aux sollicitations mécaniques mais ils doivent être utilisés en forte concentration ce qui est le plus souvent incompatible avec les applications industrielles. Les polymères naturels comme les dérivés de cellulose et le xanthane sont quant à eux sensibles aux attaques microbiennes et nécessitent l'ajout d'agents antimicrobiens. Une autre catégorie de polymères hydrosolubles répond mieux à ces problèmes sont les polymères associatifs modifiés qui ont pour particularité de s'auto-associer en solution. De manière très générale, tout polymère présentant des groupements capables de former en solution des interactions physiques de type liaisons hydrogène, hydrophobes, complexant, ionique, et dipolaire peut rentrer dans cette classification. Pour plus de précision, nous pouvons définir un polymère associatif comme tout polymère présentant une modification notable de ses propriétés en solution par rapport à son homologue non-modifié [5,6].

Le xanthane a fait l'objet de plusieurs études visant à améliorer ses propriétés en solution ou à lui en conférer de nouvelles afin d'élargir sa gamme d'application. Les stratégies employées pour atteindre ces objectifs sont : le greffage de composés sur les fonctions hydroxyle ou carboxylique du polymère. On note que la majorité des réactions de greffage s'effectuent sur les fonctions alcool du polymère, dans le but d'introduire des groupements pour réticuler chimiquement le polysaccharide. En règle générale, les greffons introduits ont pour rôle soit d'apporter directement de nouvelles propriétés au polysaccharide, soit de permettre la réticulation chimique du xanthane afin de créer un hydrogel. Une autre méthode de modification du xanthane consiste à mélanger le xanthane avec d'autres composés, notamment des polysaccharides, afin de modifier les interactions inter- macromolécules et créer d'autres entre les chaînes de ces polysaccharides. Cette dernière est une approche très simple à mettre en œuvre en comparaison avec d'autres approches comme la copolymérisation, elle offre des propriétés au mélange très éloignées de celles des biopolymères purs [6].

L'objectif de ce travail consiste à étudier le potentiel de nouveaux polymères utilisés pour la récupération, dans les conditions d'exploitation spécifique de la région de Tin Fouyé Tabankort. Ces polymères sont le xanthane-g-polyacrylamide et les mélanges xanthane-dérivés de cellulose. La synthèse de l'ensemble de ces polymères a été réalisée en laboratoire. Les travaux présentés dans cette thèse se sont articulés selon deux chapitres dont la lecture se veut à la fois indépendante et complémentaire. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique et se compose de 3 parties. Tout d'abord, une première partie présente les différents polymères hydrosolubles ainsi leurs principales applications dans l'industrie pétrolière. Une partie descriptive du xanthane, le polysaccharide choisi pour être modifié dans cette étude, ses différentes conformations ainsi que ses propriétés en solution aqueuse. Puis, une partie qui s'intéresse à la modification chimique de polysaccharides, en se focalisant sur leur comportement en solution aqueuse.

Le deuxième chapitre est dédié aux protocoles expérimentaux, une description détaillée des méthodes de modification du xanthane utilisées ainsi qu'à la caractérisation des nouveaux produits synthétisés par réaction de greffage et copolymérisation sous irradiation micro-onde de l'acrylamide sur le xanthane ou par élaboration de mélanges (''blending'') du xanthane avec les dérivés cellulosiques CMC et HEC.

L'ensemble des résultats obtenus à partir des différentes méthodes de caractérisations effectuées par FTIR, DSC-ATG et MEB sont discutés à la lumière des données bibliographiques disponibles.

Le dernier chapitre décrit le comportement rhéologique des différentes formulations en mode statique et en mode dynamique en utilisant l'eau distillée comme témoin, l'eau d'injection et l'eau produite du gisement de TFT. Nous terminons par une conclusion générale.

2. PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités

Les polymères hydrosolubles sont des polymères porteurs des charges proviennent de groupements ionisables qui se dissocient ou se gonflent dans des solvants polaires, tel que l'eau pour former une solution ou une dispersion aqueuse. Ces polymères sont classés selon trois grandes catégories : polymères naturels, semi-synthétiques et synthétiques. Ils présentent en milieu aqueux des propriétés intéressantes, dont la principale est leur bonne dissolution dans l'eau et par conséquent la modification des propriétés rhéologiques de cette solution aqueuse. Ces propriétés sont à l'origine de nombreuses applications industrielles notamment l'industrie pétrolière (forage, cimentation, stimulation, récupération assistée). L'efficacité de leur utilisation et sont directement liées à la connaissance de la relation existant entre leur structure chimique (macrostructure et microstructure) et leurs propriétés en solution. Ce rapport fait la synthèse des divers types de polymères hydrosolubles qui ont un intérêt pratique et définit les paramètres structuraux et fonctionnels gouvernant leur efficacité en fonction d'un certain nombre de paramètres extérieurs (pH, salinité, température...) [7-9].

La récupération assistée du pétrole par injection de polymères commence par la sélection du type de polymère, en basant sur son pouvoir viscosifiant, son coût et sa capacité à résister à différentes conditions physicochimiques et à l'attaque des agents chimiques externes. Les polymères utilisés principalement pour augmenter la viscosité de la phase aqueuse sont les polyacrylamides et les polysaccharides tels que le xanthane et les dérivés cellulosiques.

Le mécanisme régissant la viscosité est lié à une hausse du volume hydrodynamique grâce à des répulsions intrachâînes, et des enchevêtrements interchâînes, en présence de forte salinité ou d'une température d'utilisation élevée, ces polymères ne développent pas de forts enchevêtrements et répulsions, ce qui se traduit par une diminution forte de leur pouvoir viscosifiant surtout après avoir subi le cisaillement de l'étape de pompage. Par ailleurs, ces polymères généralement ne présentent pas de propriétés viscoélastiques suffisantes pour assurer l'opération de récupération. Il faut augmenter le dosage de ces polymères à des niveaux trop élevés pour obtenir les propriétés désirées ce qui n'est pas viables économiquement.

Les polymères hydrosolubles naturels, selon leurs structures présentent des propriétés très intéressantes en tant qu'épaississant, et viscosifiant, ce genre de polymères présentent aussi une stabilité thermique et mécanique, et sont compatibles avec un grand nombre de substances. Mais en parallèle ces polymères sont sensibles à la dégradation bactérienne et enzymatique, ce qui limite leurs utilisations.

Les polymères synthétiques sont des supers absorbants. En plus de leur pouvoir viscosifiant ils présentent une stabilité thermique à long terme : insusceptible à l'attaque bactérienne, cependant ils sont très sensibles à la dégradation sous l'effet du cisaillement, ainsi que l'hydrolyse avec les cations bivalents engendre une perte de viscosité.

Afin d'améliorer les performances des polymères précédemment cités ; de nouvelles techniques de modifications chimiques de polymères font l'objet de nombreuses études afin de remédier les problèmes liés à l'utilisation de polymère tout seul, parmi ces techniques, on peut citer le greffage et la réticulation, le mélange des polymères entre eux, l'ajout des additifs tel que les tensioactifs...etc [10,11].

II. Classification des polymères hydrosolubles

Les polymères hydrosolubles sont classés généralement en trois groupes suivant leur origine [12,13] :

- Naturelle ;
- Semi-synthétique (naturelle avec transformation) ;
- Synthétique.

II.1 Les polymères synthétiques

Les polymères synthétiques ont l'intérêt d'être fabriqués en grande quantité, à haute pureté et avec une grande régularité dans l'enchaînement des monomères. Aujourd'hui, les polymères hydrosolubles synthétiques commerciaux sont obtenus, d'une manière prédominante, par polymérisation (polycondensation ou par polyaddition).

Les polymères hydrosolubles synthétiques sont divisés en trois catégories :

- Polymères non-ioniques ;
- Polymères ioniques ;
- Polymères amphotères.

Voici un certain nombre de polymères hydrosolubles non-ioniques : Les polymères, et les copolymères à base d'acrylamide tels que : acrylamide et acide acrylique, copolymère d'acrylamide et sodium acrylate, les polymères vinyliques tels que poly(alcool vinylique), poly(N-vinylpyrrolidone) et enfin les polyimines, le polyacrylamide partiellement hydrolysé PHPA ou les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique peuvent être obtenus, soit par hydrolyse basique du polyacrylamide, soit par copolymérisation de l'acide acrylique et de l'acrylamide [9,10]. L'hydrosolubilité de ce type de polymères est directement liée à la présence d'un grand nombre de groupements polaires ou de liaisons hydrogènes par unité répétitive.

En plus du pouvoir viscosifiant, ces polymères présentent une stabilité thermique à long terme ; insusceptible à l'attaque bactérienne, mais ils sont très sensibles à la dégradation sous l'effet du cisaillement.

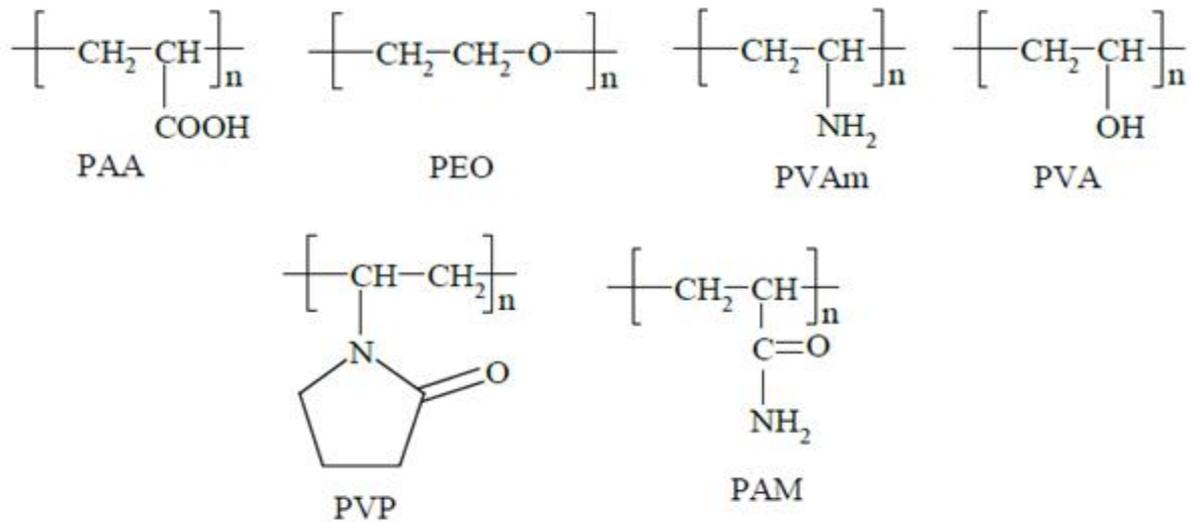


Figure 1. 1: structures des polymères hydrosolubles synthétiques non-ioniques [10,11].

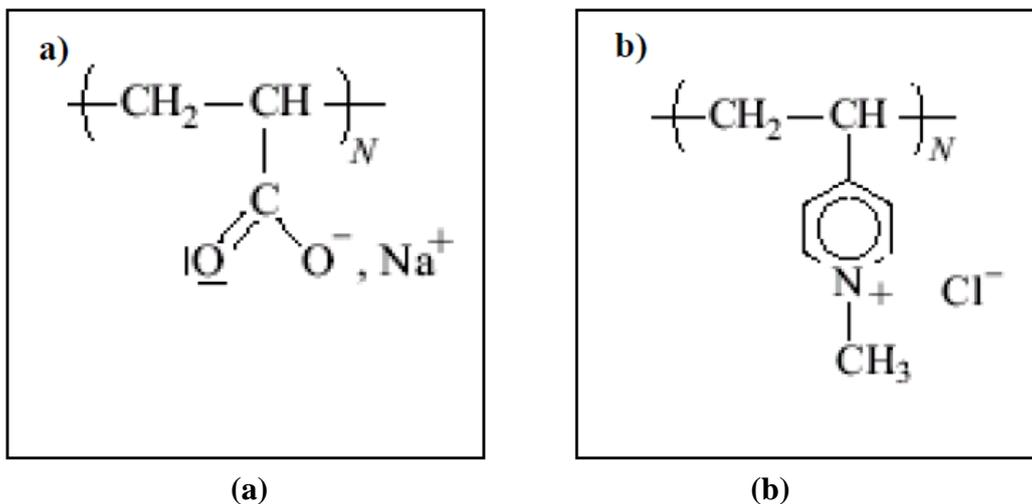


Figure 1. 2: structures chimiques de : a) Polymère anionique. b) Polymère cationique [10,11].

II.2 Les polymères naturels et polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères la plus répandue et la plus utilisées. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales, et microbiennes). Les polysaccharides sont des polymères d'unités de monosaccharides et leurs nombres, et degré de polymérisation, varient selon la source, ils sont retrouvés dans les algues, les plantes ou synthétisés par des microorganismes qui produisent respectivement l'alginate, l'amidon et la gomme xanthane.

Plusieurs facteurs influencent la structure et les propriétés des polysaccharides ; tels que la nature des unités de base (monosaccharides), la liaison glycosidique, les groupements fonctionnels (carboxyle, sulfate, etc.) et le poids moléculaire. L'origine naturelle leur confère des propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité.

En général, les polymères naturels se trouvent en petite quantité et leur extraction demande de grands efforts de purification. Du point de vue chimique, ils sont souvent très complexes et peu réguliers (polydispersité, ramifications). C'est pourquoi la plupart des polymères hydrosolubles utilisés aujourd'hui sont d'origine synthétique.

Parmi ces polysaccharides, notre intérêt s'est porté sur le xanthane qui a la particularité d'adopter en solution aqueuse et selon les conditions opératoires deux conformations distinctes. L'une sous forme ordonnée hélicoïdale rigide et l'autre sous forme désordonnée de type pelote flexible, se caractérisant notamment par des propriétés rhéologiques différentes [14].

II.2.1. Propriétés et utilisations de polysaccharides

Les polysaccharides présentent des critères intéressants qui suscitent un grand intérêt pour leur application dans des secteurs variés : agro-alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, industrie pétrolière, du textile et autres. Ils sont des polymères naturels, hydrosolubles, biodégradables et biocompatibles.

Ces polymères sont connus et utilisés pour leurs propriétés remarquables en solution, notamment épaississantes et stabilisation des émulsions (ex : le xanthane, la gomme de guar, la carboxyméthylcellulose) et gélifiantes (ex : l'alginate, la pectine, l'agar). Le comportement épaississant dépend d'une manière générale de plusieurs paramètres tels que : la nature du polysaccharide, la concentration d'étude, la masse molaire, la température et/ou le pH, ce comportement peut alors être évalué par des mesures rhéologiques [14,15].

En milieux aqueux les molécules linéaires forment généralement des solutions plus visqueuses que les molécules branchées car elles ont un volume hydrodynamique plus important. Les molécules linéaires ont aussi une plus grande tendance à précipiter en milieux concentré car leur conformation favorise les interactions intermoléculaires. Les composés ramifiés sont souvent plus solubles que les composés linéaires et forment plus facilement des gels car les interactions intermoléculaires sont moins fortes. Par contre, les solutions sont souvent plus collantes à cause de l'enchevêtrement des chaînes latérales. La charge des polymères exerce aussi une influence sur leur comportement en fonction du pH ou de la présence de sels. Concernant la capacité gélifiante des polysaccharides, elle dépend principalement des interactions moléculaires (parfois en présence des ions métalliques) contrôlées par la structure chimique et les conditions thermodynamiques. Au niveau moléculaire, les propriétés développées par les polysaccharides en solution sont dues à la formation de liaisons hydrogènes entre ces macromolécules elles-mêmes, ou encore avec les molécules d'eau du milieu (liaisons inter et intramoléculaires). L'interaction avec l'eau est à l'origine d'une conformation tridimensionnelle des gommes en solution et s'accompagne d'une augmentation de la viscosité du milieu et la formation de gels. Le réseau tridimensionnel formé par les solutions concentrées retarde ou ralentisse les mouvements des solides, des liquides ou de gaz emprisonnés dans le réseau, contribuant ainsi à la stabilisation du milieu.

La présence de sels peut aussi induire des associations de chaînes car des cations divalents peuvent stabiliser des groupements chargés. La viscosité d'une solution est fonction de la taille de la structure des molécules.

La structure des molécules influence leur flexibilité ou leur rigidité, par exemple la rotation autour des liaisons glycosidiques, et ainsi la forme que la molécule adoptera en solution [7,16].

III. Les principales applications des polymères hydrosolubles dans l'industrie pétrolière

L'industrie pétrolière est une grande consommatrice de polymères hydrosolubles pour diverses opérations d'exploitation telles que, la fracturation et modification de perméabilité, cimentation, colmatage et contrôle de mobilité des phases aqueuses. Ces polymères sont largement utilisés aussi pour les opérations de production de pétrole suivantes, la stimulation des puits et fracturation hydraulique, le contrôle des dépôts, le contrôle des hydrates, la récupération assistée, et traitement des eaux. L'efficacité de divers types de polymères est liée en particulier au maintien de leur pouvoir viscosifiant dans les conditions d'utilisation imposées par la nature de l'opération.

III.1. Les opérations de forage

L'utilisation des polymères dans les opérations de forage remonte à 1931 lorsque l'on ajouta de l'amidon de maïs à la boue bentonitique pour contrôler les caractéristiques de filtration, puis des produits comme la CMC, et lignosulfonates furent régulièrement utilisés. L'utilisation des polymères ne cesse de se développer et certains sont souvent conçus spécialement pour une situation de forage particulière : dans certains cas ils peuvent même remplacer totalement les argiles, particulièrement pour le forage des zones argileuses sensibles à l'eau [17-19].

Le rôle des polymères hydrosolubles dans les boues de forage se résume comme suite [20-22] :

- Agent réducteur de filtrat qui permet la formation d'un gâteau de filtration sur les parois du puits et évite la perte de fluide dans les terrains traversés. Ce sont en général de la gomme de guar, des dérivés cellulosiques (CMC), le xanthane ou du polystyrène sulfonates. Généralement les polymères de charge négative et de masse molaire faible, sont des fluidifiants, alors que ceux de masse molaire plus élevée, peuvent former des liaisons entre particules et agir comme flocculant ;
- Inhibiteurs de gonflement et de dispersion des argiles (PHPA) ;
- Stabilise les formations argileuses et schisteuses réactives ;
- Conserve les tranchées ouvertes durant la construction du puits ;
- Forme une boue très visqueuse et sans matière solide ;
- Améliore les propriétés rhéologiques d'une boue de forage à faible teneur en matières solides ;
- Permet de récupérer plus facilement les carottes lors des opérations de carottage au câble ;
- Floccule les matières solides non-réactives dans le borbier, à faibles concentrations.

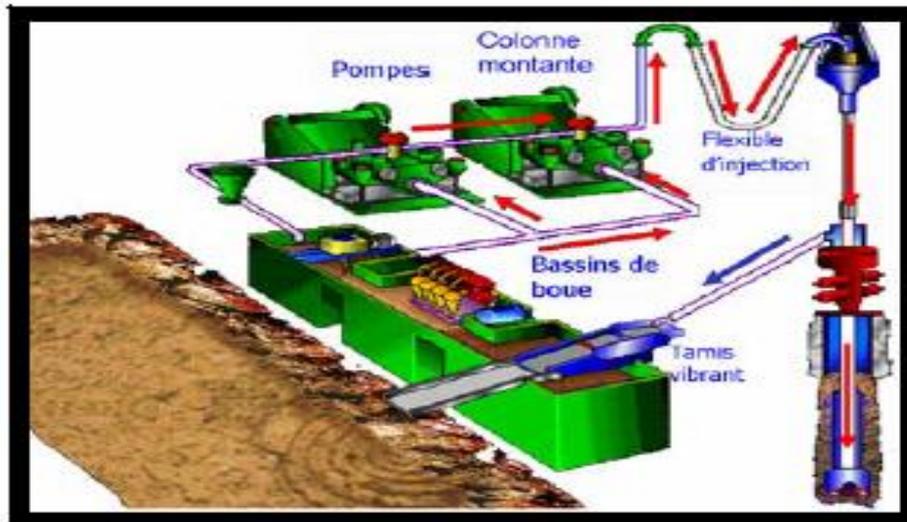


Figure 1. 3: schéma d'une opération de forage [22].

Les polymères les plus utilisés sont : la gomme xanthane, le PHPA, les dérivés de cellulose (CMC, cel-polycationique). Pour être utilisés, ces polymères doivent répondre aux plusieurs critères [23] :

- La résistance à la température et la biodégradabilité, ainsi que la résistance à la contamination par les ions ;
- La compatibilité avec l'ensemble des additifs du fluide ;
- La protection des formations forées : stabilisation des argiles, et le minimum d'endommagement des formations productrices [24].

III.2. L'inhibition de corrosion

Les polymères hydrosolubles ont montré une efficacité inhibitrice importante vis-à-vis la corrosion, les inhibiteurs dont le mode d'action est résulté généralement de leur adsorption sur la surface du métal sont les plus employés, comme le polyacrylamide cationique, le polyvinylpyrrolidone, et la gomme guar ou ces dérivés [23].

III.3. Le traitement des eaux industrielles

Les polymères hydrosolubles sont utilisés dans le domaine de traitement des eaux industrielles grâce à leurs propriétés de floculation. Le processus de floculation favorise l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales, dans le but d'éliminer la turbidité des eaux pour pouvoir les réutiliser ou la retourner dans l'environnement. L'industrie des sables bitumineux est l'une des industries qui utilise les polymères pour la floculation, mais différents défis demeurent quant à l'optimisation du procédé et des polymères pour répondre à leurs besoins. En plus ils sont utilisés comme adsorbants. Les polymères les plus couramment utilisés sont tous à base d'acrylamide, sous forme d'un homopolymère ou d'un copolymère avec l'acide acrylique. Les polymères à base d'acrylamide et d'acide acrylique sont des polymères à faible coût grâce à leur facilité de synthèse et à l'abondance des monomères sur le marché [25-27].

III.4. La stimulation du réservoir par fracturation hydraulique

La fracturation hydraulique a pour but de créer une perméabilité supplémentaire et engendrer des surfaces de production de gaz ou de pétrole plus importantes. En effet, la faible perméabilité, les barrières naturelles de couches compactes, l'imperméabilisation par les opérations de forage limitent fortement la production. Le gaz ou l'huile contenu dans le réservoir non conventionnel, ne peut migrer facilement de la roche vers le puits sans stimulation.

Ces opérations consistent à injecter de l'eau à haute pression et à très fort débit de manière à créer des fractures réparties perpendiculairement aux puits de production. On procède généralement en plusieurs étapes afin de créer des fractures sur toute la longueur du puits horizontal, ce qui permet de couvrir un volume maximal du réservoir [28].

Afin de garder ces fractures ouvertes, on ajoute un agent de soutènement (du sable, des matières plastiques ou des céramiques calibrées) de manière à empêcher la fermeture de ces fractures et de maintenir la capillarité créée une fois l'injection stoppée.

L'eau seule ne suffit pas à obtenir une bonne efficacité de placement de l'agent de soutènement du fait de sa faible viscosité. Ceci limite sa capacité à maintenir en place l'agent de soutènement dans les fractures. Pour contrer ce problème, on a développé des fluides de fracturation contenant des composés viscosifiants. En plus d'avoir des propriétés viscosifiantes, le composé doit avoir un profil rhéologique particulier. En effet, supporter l'agent de soutènement afin de le maintenir dans les fractures. Le polymère doit donc apporter des propriétés rhé fluidifiantes à la solution afin d'avoir une viscosité relativement faible lors de l'injection (à cisaillement élevé) et une viscosité forte afin de maintenir l'agent de soutènement en suspension au niveau de la fracture lorsque le cisaillement diminue [29-31].

Parmi les composés viscosifiants de solutions aqueuses appartenant à l'état de la technique, on peut citer les substances naturelles telle que les gommés guar et leurs dérivés tel que l'hydroxypropylguar (HPG), ou la carboxyméthylhydroxypropyl guar (CMHPG) ; les dérivés cellulosiques tels que la carboxyméthyl cellulose ou l'hydroxyethyl cellulose, la gomme xanthane... [32].

III.5. Les procédés de récupération assistée du pétrole (EOR chimique) par injection de polymères

L'EOR chimique, utilisé principalement dans les gisements de bruts légers, consiste en l'utilisation de formulations qui permettent de déplacer l'huile en diminuant le rapport de mobilité (échelle macroscopique) et/ou en diminuant la tension interfaciale pour réduire les forces capillaires qui piègent l'huile résiduelle (échelle microscopique). Des formulations très diverses peuvent être utilisées : des polymères, des tensioactifs, des solutions micellaires, des alcalins et des mélanges entre ces composants, comme les formulations ASP (injection successive d'alcalins, de surfactants et de polymères). Un des procédés les plus simples est l'addition de polymères pour augmenter la viscosité de l'eau à injecter, procédé connu comme par « polymer flooding ».

L'injection d'un mélange eau-polymères va simplement augmenter la viscosité de l'eau d'injection (water flooding) afin d'améliorer le rapport de mobilité par une augmentation des forces visqueuses, même si l'efficacité au niveau microscopique (mobilisation de l'huile piégée) n'est théoriquement pas modifiée.

En effet, l'augmentation de viscosité n'est théoriquement pas suffisante à elle seule pour balancer les forces capillaires et contribuer au dépiégeage des gouttes d'huiles résiduelles. Alors que l'augmentation de production en polymère flooding est en théorie uniquement liée à l'amélioration du rapport de mobilité due à l'accroissement de la viscosité du fluide pousseur, le caractère viscoélastique des solutions de polymères contribue à améliorer la mobilisation de l'huile piégée à l'échelle microscopique des pores et donc diminue la saturation résiduelle en huile. Le terme « viscoélasticité » est cependant peu précis, en effet, l'élasticité d'une solution polymérique issue de la flexibilité des chaînes de polymère en solution est à l'origine de caractéristiques telles que la viscosité élongationnelle.

Le succès d'un projet d'injection commence par la sélection du polymère, adapté aux caractéristiques du réservoir, la salinité, la perméabilité, la température, la mouillabilité, la minéralogie et l'absence d'oxygène afin d'éviter la dégradation potentielle du polymère et par conséquent une perte de l'efficacité du balayage. Le design et la sélection des équipements servant à l'injection de la solution de polymère dans le réservoir jouent un rôle primordial pour éviter toute dégradation, soit chimique (introduction d'oxygène), soit mécanique (pompes centrifuges) des solutions de polymère injectées. Les études de stabilité menées au laboratoire permettent de s'assurer de la bonne tenue de la solution aqueuse de polymère tout au long de l'injection et les expériences d'injection sur carottes sont utiles pour vérifier l'injectivité de la solution et sa propagation à travers le réservoir [33,34].

En général l'injection de la solution de polymère est effectuée dans des réservoirs où la température n'excède pas 130°C, de perméabilité supérieure à 40mD, de salinité inférieure à 250 000 TDS et pour des viscosités d'huile comprises entre 2 mPa.s et 10 000 mPa.s [35]. Dans le cas d'une huile visqueuse, le rapport de mobilité défavorable entre l'eau injectée et l'huile déplacée génère un front de déplacement très instable qui se traduit par des instabilités et, un mauvais rendement de balayage. Des voies d'écoulement préférentielles s'établissent très rapidement conduisant à une faible efficacité de récupération qui est fonction de l'efficacité de balayage et l'efficacité de déplacement [36].

L'efficacité de déplacement est limitée par la saturation résiduelle en huile laquelle est déterminée par la balance entre les forces visqueuses et capillaires (nombre de capillaire). L'écoulement de l'eau peut être amélioré de manière significative en augmentant la viscosité de l'eau injectée, générant ainsi un rapport de mobilité plus favorable. Il est généralement admis que le déplacement du rapport de mobilité dans une direction favorable améliore l'efficacité de balayage sur une échelle de réservoir, améliorant ainsi la récupération d'huile. Pendant l'injection de polymère le profil de saturation augmente selon la figure 1.4. Le procédé d'inondation par les polymères « polymère flooding » comporte essentiellement deux étapes ; la préparation des solutions de polymères, et l'injection de ces solutions dans le puits.

L'opération est effectuée d'une manière continue sur une période prolongée du temps, au beau des mois et des années jusqu'à le drainage d'environ 1/3 à 1/2 de volume des pores de réservoir, en marche directement dans la ligne d'écoulement [37,38].

L'injection est accomplie avec une pompe chimique (volumétrique) ou les polymères sont mélangés par la turbulence dans la canalisation, un courant d'eau sera injecté pour pousser le pétrole et les polymères vers les puits de production [39].

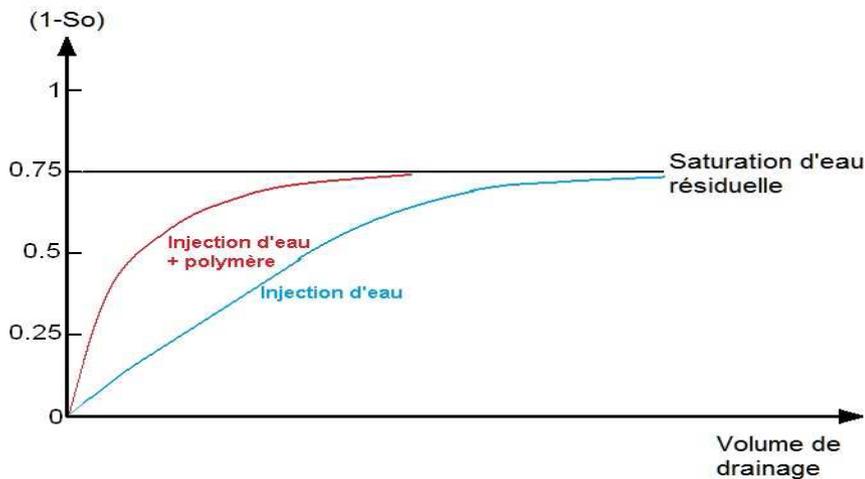


Figure 1. 4: dépendance typique de la saturation résiduelle d'huile en fonction du volume du fluide déplaçant injecté (volume de drainage) pour l'eau et une formulation eau-polymère de viscosité supérieure [40].

III.5.1. Rapport de mobilité

L'injection de polymère est considérée dans deux situations principales lorsqu'il existe un rapport défavorable de mobilité [41].

Le premier but de l'injection des polymères dans les procédés EOR est de contrôler la mobilité de la phase de déplacement, la phase aqueuse. L'injection de polymère provoque une réduction de mobilité en diminuant de manière significative la formation de digitations visqueuses ou de canaux (figure 1.5).

Le rapport des mobilités M est un paramètre important et utile pour quantifier le contraste entre la mobilité du fluide de déplacement et la mobilité de la phase déplacée. Dans le cas d'un réservoir hétérogène (figure 1.6) l'injection de polymère améliore l'efficacité de balayage grâce à un rapport de mobilité favorable qui réduit les effets de digitations et des percés précoces dans les couches les plus perméables.

La mobilité d'un fluide est définie comme le rapport entre la perméabilité de ce fluide et sa viscosité, ceci est exprimé par l'équation (1.1)

$$RM = M_e/M_p = (K_e/\mu_e)/(K_h/\mu_h) \dots\dots\dots \text{Equation (1.1)}$$

Où

RM : rapport de mobilité eau/pétrole

K_e, μ_e : sont respectivement la perméabilité et la viscosité de l'eau.

K_h, μ_h : perméabilité et viscosité de pétrole.

M_e, M_h : mobilité de l'eau et mobilité de pétrole.

Le facteur de résistance : représente le rapport entre la mobilité de l'eau et la solution de polymère, il définit la réduction de la mobilité de l'eau [42].

$$RF = (K_e/\mu_e)/(K_p/\mu_p) \dots\dots\dots \text{Equation (1.2)}$$

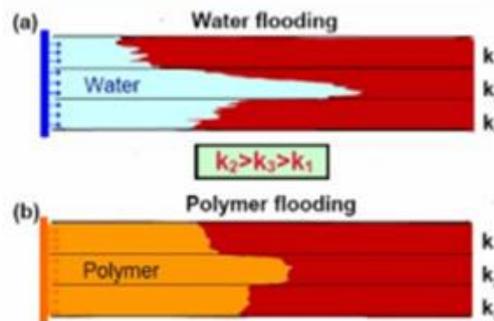


Figure 1. 5: schéma représentative de l'amélioration de l'efficacité de balayage dans un milieu hétérogène [41].

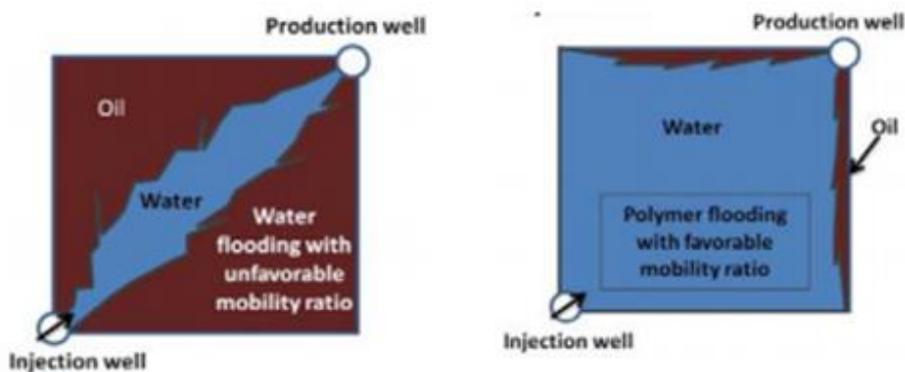


Figure 1. 6: schéma représentative de l'amélioration de l'efficacité de balayage pour l'injection de polymère [42].

III.5.2 Les problèmes liés à l'utilisation des polymères dans le procédé de récupération assistée :

Lors de la réalisation de procédé de récupération de pétrole, un certain nombre de problèmes opérationnels peuvent intervenir. Les problèmes majeurs rencontrés lors de ce procédé sont les suivants [42].

- La dégradation du polymère lors de l'injection : on peut observer une perte des propriétés viscoélastiques des solutions due aux conditions physico-chimiques telles que de la température, la salinité, et l'attaque bactérienne [43-45] ;

- Adsorption de polymère sur les parois : l'adsorption résulte d'une interaction entre les molécules de polymère et la surface solide par liaisons physiques (Van der Waals, liaisons hydrogènes) plutôt que de liaison chimiques. Cette interaction provoque une adhésion des molécules à la paroi qui finit par recouvrir la surface solide accessible ;
- La rétention par piégeage mécanique : a lieu lorsque les molécules de polymères de taille importante vont se loger dans des pores de petites tailles. La rétention conduit à une obstruction de certains pores et à une réduction de perméabilité qui peut être irréversible ;
- La rétention hydrodynamique : elle est difficile à distinguer du piégeage mécanique et correspond au piégeage de macromolécules dans les points stagnants. Cette rétention est réversible et varie avec le débit d'injection [46] ;
- La dégradation mécanique : Les polymères utilisés en EOR ont des masses moléculaires très élevées pour maximiser leur pouvoir viscosifiant. Dans les installations de surface et lors de l'entrée dans le milieu poreux, la solution de polymère est fortement cisailée. L'élongation des chaînes conduit à une rupture des liaisons C-C des macromolécules et la masse moléculaire des chaînes diminue ce qui se traduit par une baisse de viscosité. On parle de dégradation mécanique des solutions de polymères [47].

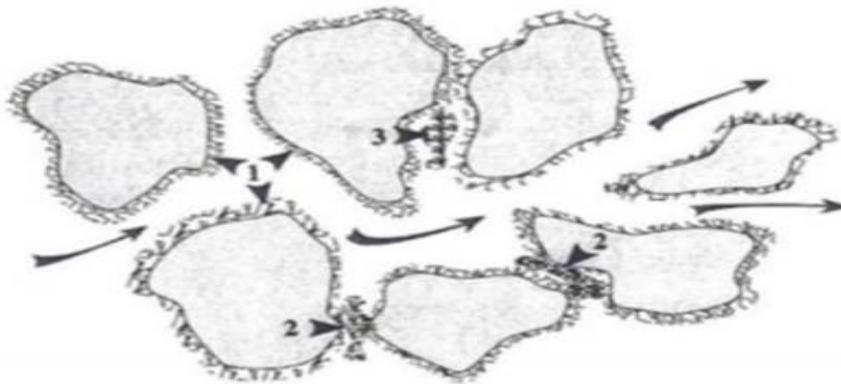


Figure 1. 7: type de piégeage de polymère [47].

III.5.3 Les principaux polymères utilisés dans les procédés de récupération assistée

Les polymères communément utilisés pour augmenter la viscosité de la phase aqueuse sont les polyacrylamides et ces dérivés et les polysaccharides.

III.5.3.1 Les polysaccharides

Les polysaccharides sont des biopolymères versatiles dotés de propriétés structurales remarquables grâce à leur particularité qui est de former des mailles tridimensionnelles ; ils sont par exemple susceptibles de former des gels en solution aqueuse. Une bonne partie des polysaccharides à usage industriel provient des fermentations microbiennes ; le plus utilisé en EOR est le xanthane.

III.5.3.1.1 Le xanthane

Le xanthane est un hétéropolysaccharide microbien obtenu par fermentation de sucre en présence de la bactérie *Xanthomonas campestris* [48,49].

Cette gomme fut découverte à la fin des années 1950 par les scientifiques du département américain de l'Agriculture, lors d'un criblage visant à identifier des micro-organismes capables de produire des polymères hydrosolubles d'intérêt commercial [50].

Très rapidement, le xanthane fut l'objet de nombreuses recherches académiques et industrielles, du fait de ses propriétés rhéologiques particulières. En effet, ce polysaccharide possède un pouvoir épaississant important, et ce, dès de faibles concentrations en polymère, ainsi qu'un caractère fortement rhéofluidifiant. De plus, les solutions aqueuses de xanthane conservent une viscosité importante jusqu'à des températures élevées (70°C). Ainsi, le xanthane est surtout utilisé industriellement comme agent de contrôle de viscosité des systèmes aqueux et/ou comme stabilisant dans les émulsions et suspensions [51-53].

III.5.3.1.1.1 Mode de fabrication de xanthane

L'obtention du xanthane suit un processus complexe, il est synthétisé par la bactérie *xanthomonas compestris*. Cette bactérie est responsable de nécroses appelées « putréfaction noire » affectant certains végétaux ; elle est considérée comme un micro-organisme unicellulaire pathogène et strictement aérobie. Elle a le pouvoir de se multiplier rapidement en peu de temps, se présente sous forme de petits bâtonnets [54,55].

La biosynthèse de ce polysaccharide est réalisée par la présence d'un ensemble de 12 gènes [56], elle est réalisée dans de gros réacteurs dont le volume peut aller jusqu'à plusieurs centaines de mètres cubes [57]. Le milieu destiné à la phase de production comporte une source d'azote, des sels fournissant les ions de fermentation (tels que le phosphate, le magnésium, le potassium, le fer et le calcium), une source de carbone qui conduirait avec une souche ordinaire à la production de xanthane visqueux. En générale la durée de fermentation est en moyen de 30 heures avant de constater l'apparition d'une viscosité dans le mout de fermentation. La fermentation peut être arrêtée lorsque la totalité de la source de carbone soit pratiquement consommée [58].

La production du xanthane peut être effectuée en deux étapes : la première étape consiste à mettre en fermentation le milieu bactérien, un moût brut est récupéré, il est réalisé dans quelques dizaines de minutes à 110°C (La gomme est liée aux bactéries). Dans la deuxième étape un traitement de stérilisation de mout précède les phases d'extraction, la gomme est alors précipitée par un solvant polaire (éthanol, isopropanol), après séchage, le résidu est broyé de façon à obtenir une poudre. Ces différentes étapes et leur mise en œuvre conditionnent les propriétés finales du polymère (masse moléculaire, composition chimique du motif, rhéologie...etc.) [59,60].

Le procédé industriel d'obtention de la gomme est un processus le plus souvent discontinu, qui comporte un certain nombre d'étapes présentées dans la figure 1.8.

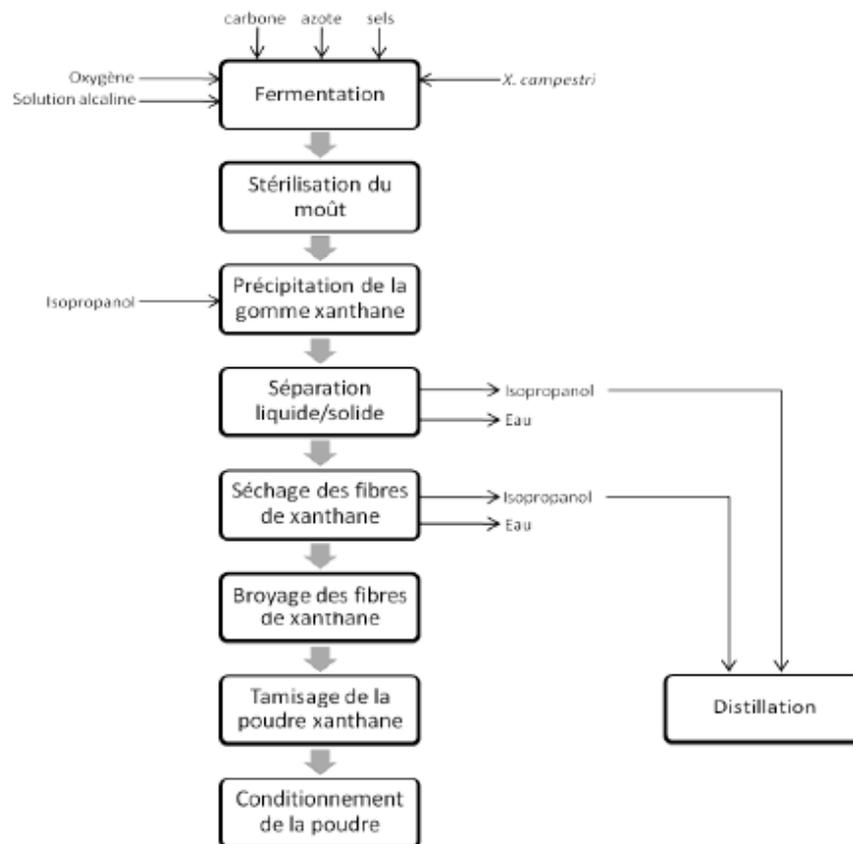


Figure 1. 8: procédé de production de la gomme xanthane [59,60].

III.5.3.1.1.2 Structure chimique du xanthane

Le xanthane est un hétéropolysaccharide anionique constitué d'un squelette cellulosique linéaire de β -D-glucoses dont une unité sur deux est substituée en C3 par une chaîne latérale tri saccharidique. Cette dernière comporte un α -D-mannose, un acide β -D-gluconique et un β -D-mannose terminal. Il comporte également des groupements acétate et pyruvate, situés respectivement sur le carbone 6 du mannose interne et sur les carbones 4 et 6 du mannose terminal. La proportion de ces groupements varie d'une gomme xanthane à une autre selon la nature de la souche bactérienne utilisée [61,62], les conditions de fermentation ou encore les traitements post fermentation [63].

Les propriétés anioniques du xanthane s'expliquent par la présence, le long de la chaîne latérale, d'une à deux fonctions acide carboxylique par unité de répétition, suivant le degré de substitution en pyruvate. Dans la majorité des échantillons de xanthane commerciaux, ces fonctions sont sous forme carboxylate, et saponifiées par des ions Na^+ , K^+ ou encore Ca^{2+} [64-65]. La masse moléculaire du xanthane est estimée entre 1.5 à 5 T/ mol, sa formule brute moyenne est $(\text{C}_{67}\text{H}_{102}\text{O}_{56})_n$ ($n = 830$ à 2800). Des changements de conformation, dépendant de taux d'acétylation. En effet, des gommages de xanthane hautement acétylées améliorent la viscosité, et l'élimination chimique de l'acide acétique implique des pertes de 30% de viscosité.

La présence de pyruvate modifie les propriétés rhéologiques du polymère, il est rapporté comme le meilleur indicateur de qualité de la gomme.

En effet, la stabilité thermique des polymères hautement pyruvylés est améliorée, par contre, l'effet de la présence de l'acide pyruvique dans la gomme sur la viscosité est controversé. Des études montrent de fait des corrélations entre la teneur en pyruvate et le pouvoir viscosifiant, de plus, le domaine d'application de xanthane dépend du taux d'acide pyruvique ainsi que, les gommes sans pyruvate sont préférables pour la récupération assistée du pétrole [66-68].

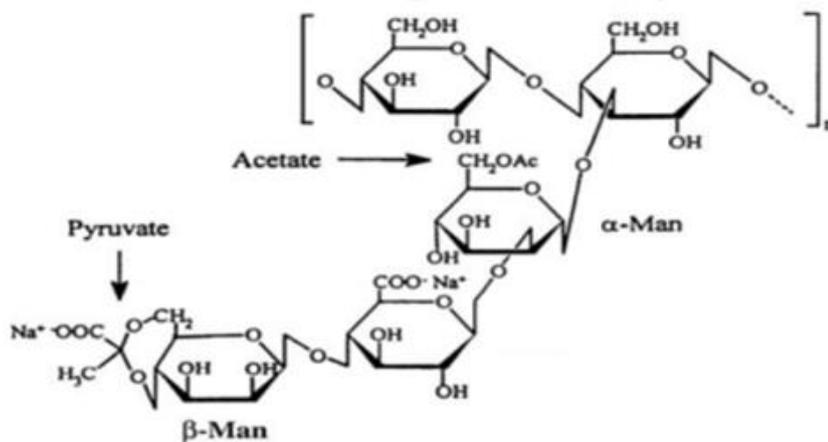


Figure 1. 9: structure chimique du xanthane [69].

III.5.3.1.1.3 Conformation du xanthane en solution : transition ordre-désordre

Les molécules de xanthane présentent un certain degré de rigidité en solution aqueuse, ces molécules subissent une transition conformationnelle ordre-désordre au cours de laquelle les chaînes passent d'une conformation ordonnée semi-rigide, à une conformation désordonnée flexible par la variation de la température, ou bien la salinité de la solution, la plage de température de changement de conformation se situe entre 40 et 100 °C. Cette transition est liée à la structure hélicoïdale de xanthane au-delà d'une certaine température "Tm" (Melting temperature) température de fusion. La valeur de Tm est fortement dépendante de la force ionique de la solution [69,70].

Dans des conditions peu salines et / ou des températures élevées, la conformation adoptée par la macromolécule est celle d'une pelote désordonnée flexible, à l'inverse si la salinité est forte et / ou si la température est ambiante, la macromolécule adoptera une conformation ordonnée, semi-rigide ou rigide. Cette transition n'est pas réversible, un échantillon natif de xanthane transitera vers un état dénaturé au-delà de Tm (par chauffage). Puis lors de refroidissement ne prendra pas sa conformation initiale et se trouvera dans un état renaturé (fig.1.10) le passage entre les états renaturé et dénaturé est réversible [71].

- Etat natif : correspond à la conformation de macromolécule après la dissolution complète de la poudre dans l'eau à température ambiante, c'est une structure hélicoïdale ou les ramifications sont alignées le long de squelette principal et assurent la rigidité de la structure, de plus, les macromolécules sont associés deux à deux en « double hélice » pour former un état plus rigide ;
- Etat dénaturé : correspond à une structure désordonnée en pelote, cet état est observé à une température supérieure à T_m , il résulte de l'éloignement des chaînons latéraux du polymère. A température ambiante, les ramifications du polymère interagissent avec le squelette principal par des liaisons d'hydrogène. L'agitation thermique provoque la rupture de ces liaisons permettant à la macromolécule de s'étendre ;
- Etat renaturé : Lors du retour à la température ambiante (après refroidissement) la structure à nouveau ordonnée et hélicoïdale, la molécule est semi-rigide et en double brin, mais elle est différente de celle de l'état initial (il est probable aussi que des agrégats (micro gels) apparaissent même en solution diluée). Contrairement à la transition de la forme native vers la forme renaturé, le passage entre les états dénaturés et renaturé du xanthane est réversible [72].

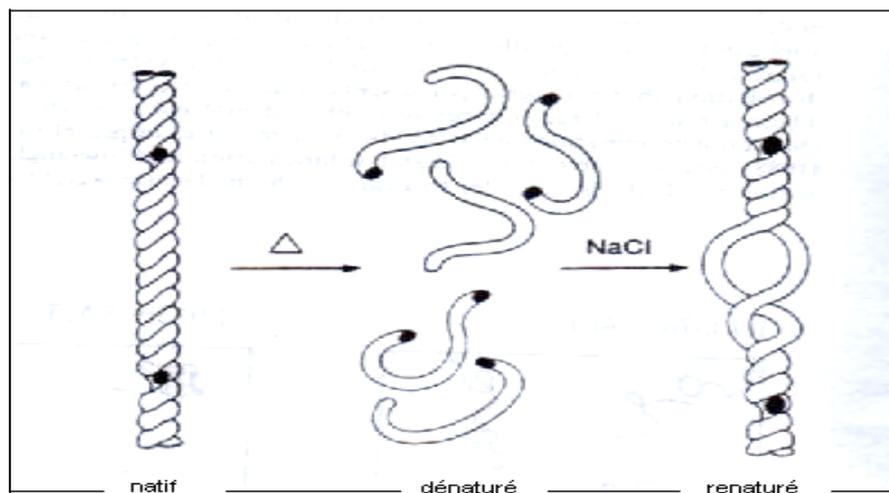


Figure 1. 10: les états de conformation de la molécule de xanthane [72].

A l'état solide, des analyses de diffraction des rayons X montrent que le xanthane adopte une conformation hélicoïdale. Consiste en une hélice droite de pas 4.7 nm, avec les chaînes latérales repliées et alignées le long du squelette cellulosique. Cette structure est stabilisée par des liaisons hydrogènes intramoléculaires entre les chaînes latérales et principales. Le xanthane adopterait la même conformation ordonnée en solution, soit celle d'une simple hélice, à l'état solide se présente sous forme d'une double hélice composée de deux chaînes antiparallèles et stabilisées par des liaisons hydrogène intermoléculaires (figure 1.11).

En solution, les deux conformations ordonnées du xanthane (simple et double hélice) ont été observées, sans qu'il soit possible d'attribuer de façon définitive l'une ou l'autre de ces structures à l'état natif ou renaturé du xanthane. L'obtention d'une simple ou double hélice

dépend de nombreux paramètres, dont la température, la concentration en polymère, mais également les traitements de purification subis par l'échantillon après le processus de fermentation (en particulier les éventuelles étapes de pasteurisation et/ou de dilution). A ce jour, plusieurs scénarios existent dans la littérature afin d'expliquer la transition ordre-désordre du xanthane et les conformations natives, dénaturées et renaturées associées.

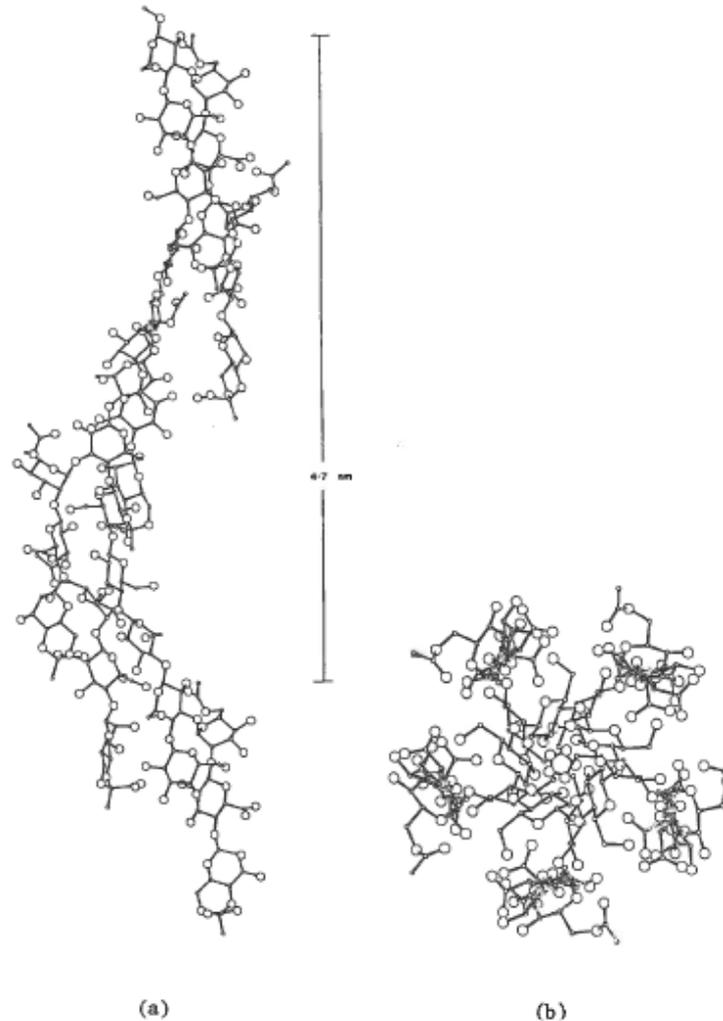


Figure 1. 11: Hélice du xanthane : (a) perpendiculaire à l'axe de l'hélice, (b) parallèle à l'axe de l'hélice [70].

III.5.3.1.1.4 Propriétés du xanthane en solution

➤ Conformation à l'état dilué

Les polymères de haute masse molaire présentent trois régimes de concentration en solution : le régime dilué (pour $c < c^*$), le régime semi-dilué non enchevêtré ($c^* < c < c^{**}$) et le régime semi-dilué enchevêtré ($c > c^{**}$). Les régimes de concentration d'un polymère en solution sont le plus souvent déterminés par viscosimétrie, en traçant l'évolution du logarithme de la viscosité spécifique η_{sp} ($\eta_{sp} = \eta_0 - \eta / \eta$) avec η_0 viscosité de la solution et η viscosité du solvant en fonction du logarithme de la concentration : $[\eta]_0$ correspond à la viscosité intrinsèque du

xanthane. A chaque rupture de pente correspond une concentration critique et par conséquent un changement de domaine de concentration. Cette représentation, permet de s'affranchir de la géométrie et de la taille des chaînes, et met en évidence que la viscosité spécifique obéit à une loi de puissance de type $\tau=K\dot{\gamma}^n$ [71-73].

Le xanthane est connu pour avoir une forte tendance à l'agrégation, et ce, même à très faible concentration, ce qui peut compliquer d'autant plus la quantification de ses domaines de concentration.

La nature de l'échantillon de xanthane pourrait aussi avoir une influence sur c^* et c^{**} , et plus particulièrement la teneur en pyruvate, la polydispersité, généralement très élevée et/ou surtout la masse molaire du polysaccharide. Cependant, les données de la littérature sur ce point sont contradictoires et ne permettent pas de statuer quant à l'influence exacte de ce paramètre sur les valeurs des concentrations critiques. Pour autant, on peut noter que les valeurs des concentrations critiques du xanthane sous forme ordonnée sont du même ordre de grandeur. On peut approximer, au regard des résultats décrits dans la littérature, que $c^* \approx 0,20$ g/l et $c^{**} \approx 1,0$ g/l [74].

➤ Conformation à l'état concentré

En solution diluée, la dénaturation de la molécule de xanthane se traduit par une dissociation irréversible de la double hélice en deux monofilaments. Et la renaturation s'effectue probablement selon un processus intramoléculaire à masse macromoléculaire constante n'impliquant qu'un seul brin. En solution plus concentrée, au-delà de 1 % en polymère, la dénaturation a lieu sans dissociation des deux brins de la double hélice ou avec dissociation partielle, limitée aux extrémités de chaînes [73]. La perte de l'ordre local par ouverture des chaînes latérales rend plus flexible l'ensemble, mais la structure de double hélice est globalement conservée. L'enchevêtrement des chaînes est cependant rendu possible par le gain en flexibilité lors de la montée en température. Parallèlement, des zones de jonctions intermoléculaires apparaissent et créent un réseau tridimensionnel qui renforce le caractère de type « gel faible » (gel physique) de la solution. La salinité favorise la création de ces ponts intermoléculaires lors de la montée en température, et à forte concentration en sel la forme ordonnée peut même être conservée : le sel diminue l'activité des molécules d'eau donc leur potentiel de coordination par liaisons d'hydrogène aux groupements latéraux [74].

III.5.3.2 Le polyacrylamide

Les polyacrylamides sont des polymères à chaîne flexible qui ont de hautes masses moléculaires, autour de $20 \cdot 10^6$ g/mol, qui donnent des solutions très visqueuses. Une fraction de l'acrylamide peut être hydrolysée pour produire de l'acide acrylique ce qui fait que sa viscosité diminue dans l'eau salée. Malgré un certain nombre d'inconvénients, liés en partie à la nature flexible de leur chaîne, comme leur dégradation mécanique, perte de viscosité en présence de sel (divalent en particulier) [75,76]. L'acrylamide peut être hydrolysé pour produire de l'acide acrylique, cela a lieu par traitement du polyacrylamide avec une base ou un acide fort. Lorsque seulement une partie des groupes amides sont substitués par des groupes carboxyles l'hydrolyse est dite partielle, en formant le HPAM (polyacrylamide partiellement

hydrolysé). Cette hydrolyse provoque une augmentation de son pouvoir viscosifiant dans l'eau mais dépend de l'effet de la salinité de l'eau [77-79].

La polymérisation de l'acrylamide s'effectue soit par voie anionique, soit par voie radicalaire. La réaction de polymérisation de l'acrylamide suit les étapes de polymérisation classique ; initiation, propagation et transfert des chaînes [80]. Ou bien par combinaison de l'acrylamide et l'acide acrylique, et par copolymérisation de l'acrylamide et le bis acrylamide (bis N.N méthyl bis acrylamide) équivalent à deux monomères d'acrylamide liés par un groupement méthyle.

L'acrylamide se polymérise en long chaîne et de temps en temps une molécule de bis acrylamide est incorporée dans le polymère, la réaction est initiée par le persulfates d'ammonium et TEMED (tetraméthylène diamine) qui catalyse la décomposition de persulfate [81,82].

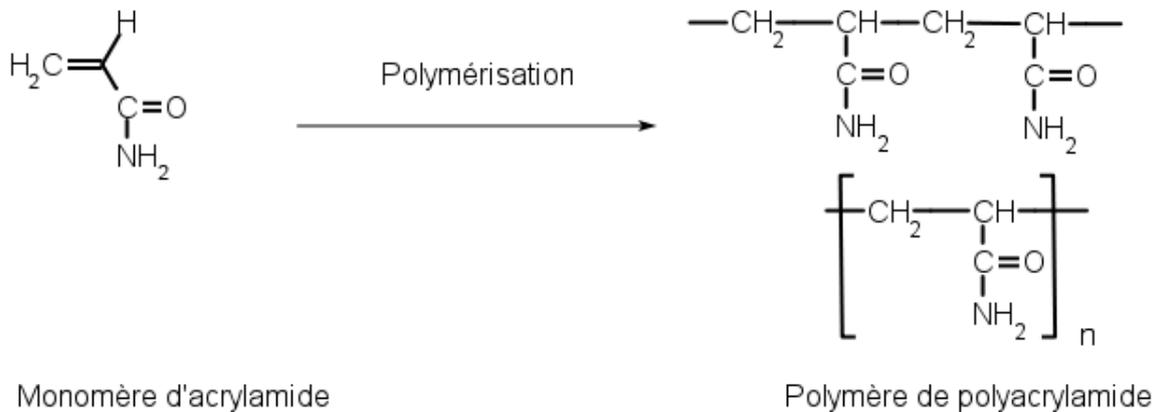


Figure 1. 12: monomère d'acrylamide et molécule de polyacrylamide [82].

L'acrylamide peut se polymériser dans certaines conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, des ultrasons ; en présence d'initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse [83]. La polymérisation de l'acrylamide conduit à des polymères à haut poids moléculaire, et les méthodes de synthèse ont été examinées [84,85].

III.5.3.3 Les dérivés de cellulose :

La cellulose est un polymère linéaire de glucose, les unités de glucose sont reliées entre eux par des liaisons B (1-4). La cellulose est insoluble dans l'eau est très résistant à la dégradation physique et chimique [86], il est possible de modifier la cellulose chimiquement pour la rendre soluble dans l'eau.

Plusieurs dérivés de cellulose sont utilisés dans les procédés de récupération assistée comme la carboxyméthylcellulose (CMC) et l'hydroxyéthylcellulose (HEC). En plus de CMC et HEC le carboxyméthylhydroxyéthylcellulose (CMHEC) est proposé pour le procédé de rétablissement d'huile, il est utilisé comme stabilisateur de la récupération de pétrole par la mousse [87].

III.5.3.3.1 La carboxyméthylcellulose (CMC)

La carboxyméthylcellulose est un polymère anionique d'éther de cellulose d'origine synthétique. Il est souvent utilisé sous la forme de son sel de sodium (la carboxyméthylcellulose de sodium). Elle est aussi dénommée CMC, NaCMC, CMC sodique, gomme cellulosique ou sel de sodium de l'éther carboxyméthyle de cellulose. Sa structure est présentée dans la figure 1.13. Ce polysaccharide anionique linéaire greffée par des groupes $-OCH_2COO-$ selon un certain degré de substitution (DS) est majoritairement extrait d'un co-produit de l'industrie du coton et des pulpes de bois [88,89].

La carboxyméthylation de cellulose est réalisée par action de l'acide monochloro-acétique sur la cellulose en présence d'une base (la soude par exemple) [90,91] afin de briser les liens hydrogènes responsables de l'union des chaînes de polymère, en commençant par les zones amorphes.

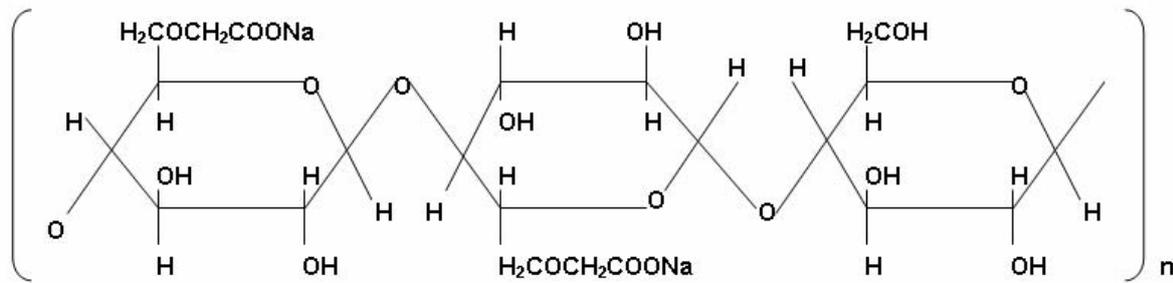


Figure 1. 13: structure chimique de la CMC [89].

Les trois groupements hydroxyle de chaque motif glucose peuvent être substitués par réaction chimique ($DS \leq 3$), mais en pratique même les groupements alcool primaire ne sont pas tous substitués ($DS < 1$). La viscosité est le principal paramètre caractérisant les solutions aqueuses de CMC [92,93].

Cependant, l'éthérisation ("carboxyméthylation") partielle de la cellulose apporte un groupement chargé ($-COO-Na^+$) et confère un caractère de polyélectrolyte au polymère. La substitution écarte aussi les chaînes, affaiblissant les interactions, ce qui rend la macromolécule soluble dans l'eau chaude comme dans l'eau froide.

La CMC qui est biodégradable est classée dans la catégorie des polymères flexibles puisque sa longueur de persistance est de l'ordre de 7 nm. Il résulte comme dit précédemment par l'ajout du sel à une solution de CMC, ses dimensions en solution diminuent fortement (figure 1.14). Les fonctions carboxylate présentes sur la chaîne sont susceptibles de fixer les cations multivalents, provoquant une agrégation du polymère ou même une précipitation par pontage intermoléculaire entre les ions Ca^{2+} et les groupes COO^- appartenant à différentes chaînes enchevêtrées dans la solution. La stabilité des solutions de CMC en présence de cations divalents dépend fortement de la concentration en polymère [94,95].

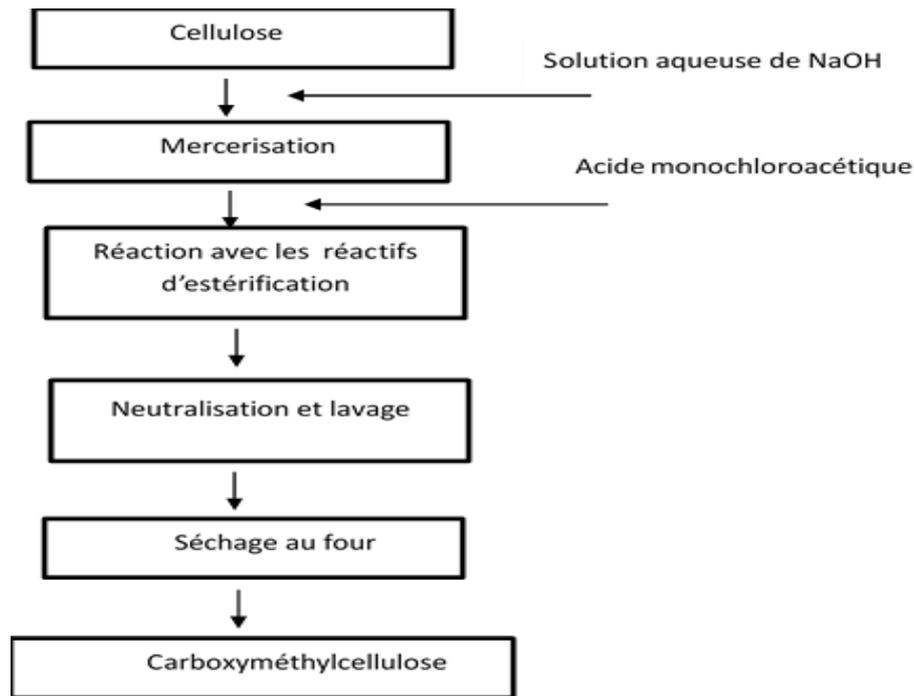


Figure 1. 14: processus expérimentale de la carboxyméthylation [96].

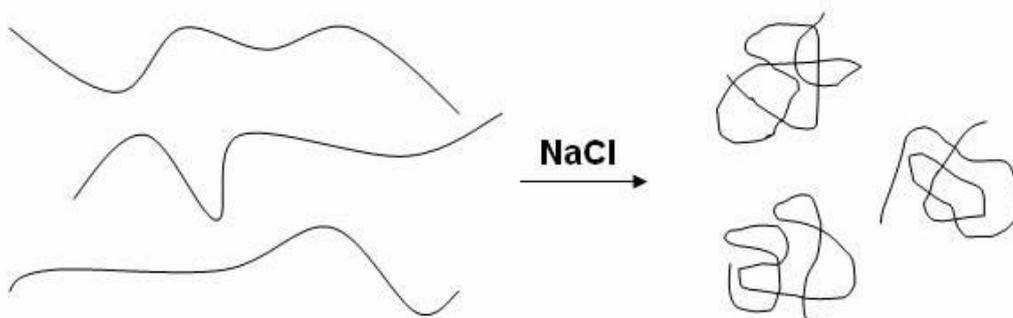


Figure 1. 15: diminution des dimensions des chaînes du CMC dans un milieu salin [96].

III.5.3.3.2 L'Hydroxyéthylcelluloses (HEC)

Il s'agit d'une poudre blanche inodore et non toxique qui peut se dissoudre dans l'eau pour former une solution claire et visqueuse, la viscosité est stable lorsque le pH de la solution aqueuse varie entre 2 et 12. Si elle dépasse cette plage, il s'agira d'une dégradation oxydative acide ou alcaline et la viscosité diminuera. La viscosité de la solution diminue aussi à l'élévation de la température, cette viscosité est récupérable à la chute de la température [96].

L'hydroxyéthylcellulose est complètement soluble dans l'eau, il est compatible avec les métaux de sels, grâce à son caractère non ionique, il est utilisé dans les fluides de drainage, pour modifier la viscosité.

L'hydroxyéthylcellulose est synthétisée par une réaction de l'hydroxyde de sodium avec la cellulose pure pour produire une cellulose alcaline (amorçage).

Alors on obtient un produit plus réactif. Après on ajoute l'oxyde éthylène pour produire une série d'hydroxyéthylcellulose éthers.

Dans cette réaction l'atome hydrogène de l'hydroxyde est remplacé par le groupe hydroxyéthyl le quel rend le produit soluble dans l'eau. La matière dont l'oxyde éthylène est ajouté à la cellulose est décrite par deux termes [97, 98] :

- Le degré de substitution : c'est le nombre d'hydroxyles, sur le glucose, qui ont réagis avec l'oxyde éthylène. Dont le maximum est trois.
- La substitution molaire : c'est le nombre d'oxydes éthylène qui ont réagis avec l'unité de glucose.

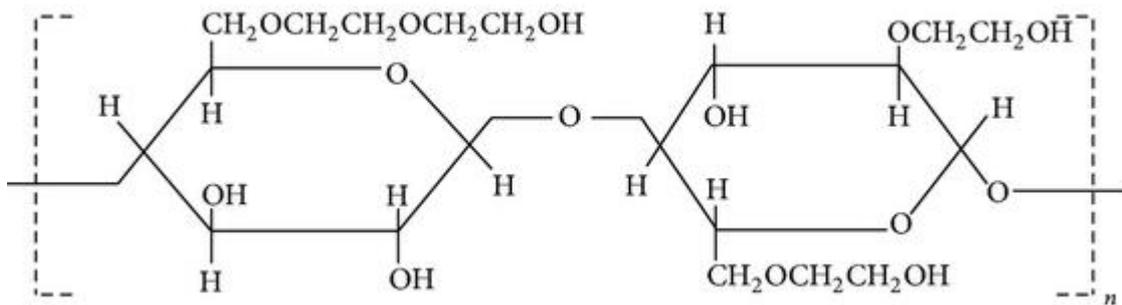


Figure 1. 16: motif constitutifs d'une cellulose et d'hydroxyéthylcellulose [98].

IV. La rhéologie des polysaccharides

La rhéologie est la science qui étudie et décrit l'écoulement, la déformation et la rupture des corps sous l'effet d'une contrainte. Elle a été considérée comme un domaine majeur dans les sciences des polymères. Les techniques rhéologiques ont été utilisées pour la détermination de la taille moléculaire, la forme, la stabilité et la structure des matériaux et des propriétés d'écoulement des fluides dans des conditions variées. La rhéologie est régie par la relation entre la force, la déformation et le temps. Elle peut être fonction de certains facteurs tels que la température et d'autres facteurs liés au milieu comme la nature physico-chimique du produit ou du polymère, la force ionique.

La rhéologie met en œuvre couramment un mouvement appelé mouvement de cisaillement. Un exemple particulièrement simple de cisaillement concerne le mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes (figure 1.17), l'une au repos et l'autre animée d'un déplacement parallèle à la première. Ce mouvement peut être celui d'une peinture étalée sur un mur, d'une crème cosmétique étendue sur la peau, du beurre étalé sur la tartine du pain [99].

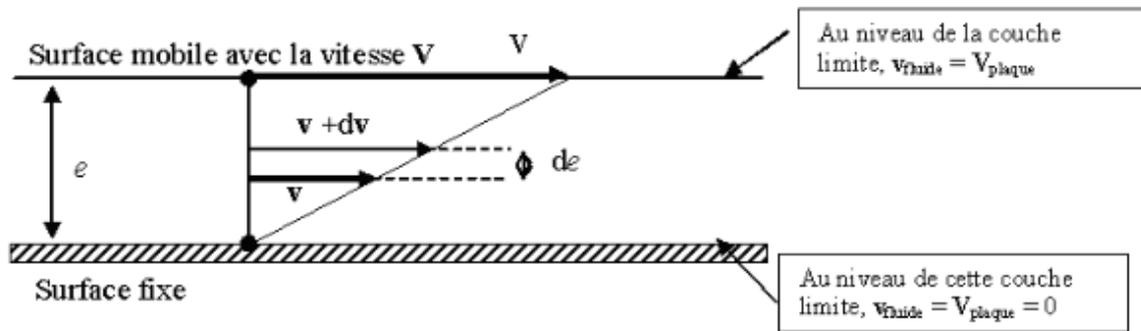


Figure 1. 17: mouvement de cisaillement entre deux surfaces planes [99].

Sous l'effet de ce cisaillement, le fluide s'écoule en couches planes parallèles entre elles, animées des vitesses différentes qui varient continumt de « 0 » pour la couche au contact de la surface fixe à « V » pour la couche au contact de la surface mobile. Pendant toute la durée de l'écoulement, on suppose que le mouvement est laminaire c'est-à-dire les couches glissent les unes sur les autres et que le matériau est assimilé à une superposition de couches adjacentes d'épaisseur « de » infiniment minces sans qu'il y ait transfert de matières entre les couches. Deux grandeurs servent à caractériser quantitativement ce cisaillement notamment la vitesse de cisaillement « $\dot{\gamma}$ » et la contrainte de cisaillement « τ ». La première encore appelé gradient de vitesse caractérise la variation de la vitesse entre les couches limites et elle est égale au quotient de la vitesse V et l'épaisseur « e » de l'échantillon (Eq 1.3)

$$\dot{\gamma}(s^{-1}) = \frac{V}{e} \dots\dots\dots \text{Equation 1.3}$$

« V » est exprimé en $m.s^{-1}$ et « e » en m.

La contrainte de cisaillement, est caractérisée par le fait que, sous l'effet du déplacement relatif des différentes couches, il apparait en effet des forces de frottement entre les couches, forces qui s'exercent tangentiellment à la surface de ces couches (figure1.18).

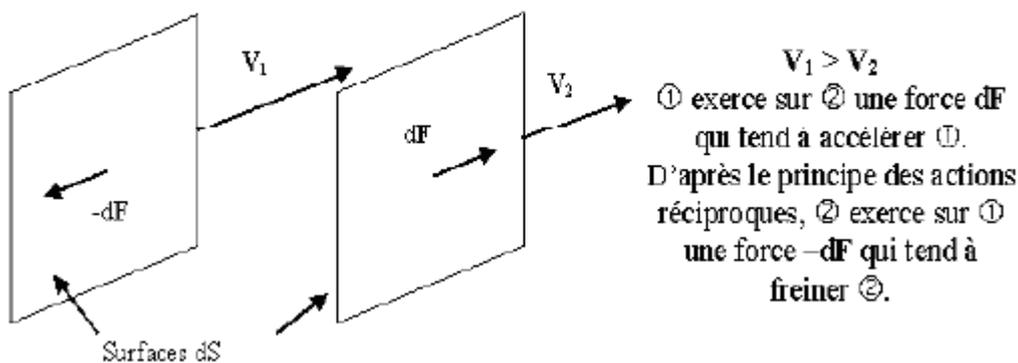


Figure 1. 18: forces de frottement entre deux couches [99].

Ces forces dépendent de la surface considérée et lorsqu'elles sont rapportées à l'unité de surface (S), permettent de définir la contrainte de cisaillement donnée par (Eq1.4).

$$\tau = \frac{dF}{dS} \dots\dots\dots \text{Equation 1.4}$$

Où τ est exprimé en N/m² et équivalent en pascal (Pa), F en N (Newton) et S en m²

C'est une grandeur définie en tout point du matériau. Elle varie en général d'une couche à l'autre, mais elle est constante en tout point de la même couche. En général, la contrainte de cisaillement augmente avec la vitesse de cisaillement. Lors du cisaillement, le déplacement des particules des fluides d'une couche pendant une durée « t » est appelé la déformation.

Le rapport entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement donne une idée sur la propriété d'un matériau qui est sa viscosité donnée par (Eq 1.5) :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \dots\dots\dots \text{Equation 1.5}$$

Cette viscosité est appelée viscosité dynamique. La viscosité se définit selon Macosko, (1994) comme la résistance frictionnelle qu'un fluide en mouvement oppose à une force de cisaillement. La viscosité est la base de la propriété rhéologique qui caractérise le comportement d'écoulement des solutions [95]. L'opération fondamentale dans les mesures rhéologiques consiste en l'application d'une force à l'échantillon suivi de la mesure de la déformation ou bien l'application d'une déformation et la mesure de la résistance de l'échantillon. La viscosité est constituée le facteur principal dans la distinction entre les différents types de fluides.

IV.1 Rhéologie des polysaccharides en solution

La valeur d'utilisation des polysaccharides dépend de leurs propriétés rhéologiques. Généralement les polysaccharides des végétaux, sont des polymères principalement solubles dans l'eau et qui causent une augmentation de la viscosité du milieu aqueux. L'étude des propriétés rhéologiques d'une solution macromoléculaire se fait généralement en deux états notamment en état dilué et en état concentré [101].

IV.1.1 Rhéologie des Polysaccharides en régime diluée

Ce sont des solutions à régime dilué ou semi-dilué de faible concentration en polysaccharides habituellement inférieure à 0,2 g/100ml. Cette valeur de concentration est un ordre de grandeur, puisque cette limite est variable en fonction de la nature des polysaccharides. Dans une telle solution où les particules de macromolécules sont grandes par rapport aux molécules d'eau, l'écoulement de la suspension est perturbé. La présence de ces particules de grandes tailles, même à de très faibles concentrations, provoque un accroissement de la viscosité par rapport au solvant pur [102]. Dans ce genre de système appelé système newtonien, la relation entre la déformation ou contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement est linéaire (fig. 1.19). Il s'agit là des solutions visqueuses les plus simples caractérisées par la relation d'Ostwald de Waele appelée aussi loi en puissance (Eq 1.6). La viscosité indépendante de la vitesse de cisaillement est appelée viscosité absolue [103-105].

Il s'agit là des solutions visqueuses les plus simples caractérisées par la relation d'Ostwald de Waele appelée aussi loi en puissance (Eq 1.6) :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \dots\dots\dots \text{Equation 1.6}$$

Où

K est l'indice de consistance et n l'indice d'écoulement et prend la valeur 1.

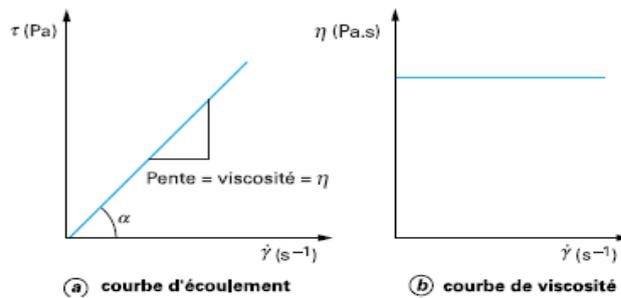


Figure 1. 19: courbes d'écoulement (a) et de viscosité (b) des liquides newtoniens [103].

IV.1.2 Rhéologie des polysaccharides en régime concentrée

Pour des concentrations élevées, les solutions de macromolécules ont un comportement non-newtonien. Dans ce genre de système, il n'y a pas de proportionnalité entre la contrainte et la vitesse de cisaillement ; la viscosité varie en fonction de τ (ou $\dot{\gamma}$) définie à l'équation (1.7). Par analogie avec les fluides newtoniens, on définit une viscosité apparente notée η_a :

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k \left(\dot{\gamma} \right)^{n-1} \dots\dots\dots \text{Equation 1.7}$$

Les courbes de variation de la contrainte de cisaillement ou de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse de cisaillement sont respectivement des courbes d'écoulement et de viscosité.

Les polysaccharides présentent généralement en solution une conformation au hasard, en fonction de leur taille, ils forment des blocs désordonnés ou des anneaux avec des formes qui fluctuent instantanément de manière aléatoire sous l'effet des mouvements browniens [105-106]. Le volume occupé par ces macromolécules augmente la viscosité du solvant. Il est donc indispensable d'avoir une contrainte suffisante appelée contrainte seuil pour initier l'écoulement d'une telle solution colloïdale. En fonction du seuil de contrainte à appliquer ou non pour induire l'écoulement, on peut avoir des solutions à contraintes critiques et celles sans contrainte critique.

Dans les solutions sans contrainte critique, l'allure des courbes d'écoulement correspond généralement à un comportement rhéofluidifiant et très peu à un comportement rhéoépaississant. Les solutions rhéofluidifiantes ou pseuplastiques sont caractérisées par leurs viscosités apparentes qui diminuent avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, tandis

que leurs contraintes de déformation quant à elles augmentent avec la vitesse de déformation pour atteindre un plateau (figure 1.20). La valeur de l'indice d'écoulement est de : $0 < n < 1$ pour le modèle en lois de puissance.

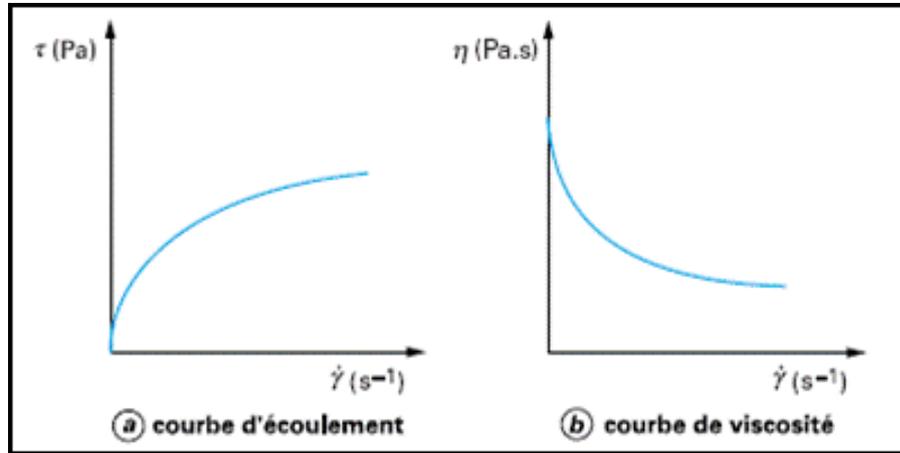


Figure 1. 20: courbes d'écoulement (a) et de viscosité (b) d'un fluide pseudoplastique sans contrainte seuil [105].

Ce type de comportement appelé par Morris *et al.*, (1981) et Morris (1984, 1990a, 1990b) [107] « déformation par amincissement » résulte du fait qu'au repos, tous les polymères en solution aqueuse présentent un ordre interne irrégulier induisant une résistance importante à l'écoulement, donc une viscosité élevée. Lors de l'augmentation de gradient de vitesse de cisaillement, les particules en suspension s'orientent dans le sens de l'écoulement, permettant un meilleur glissement des particules, provoquant ainsi une diminution de la viscosité (figure 1.21).

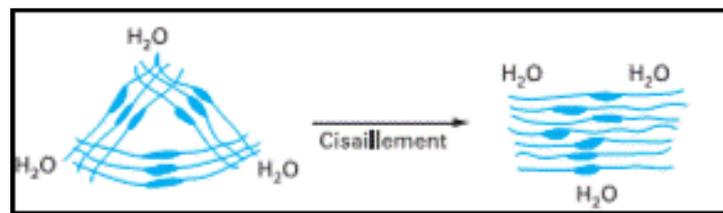


Figure 1. 21: représentation schématique d'une déformation par amincissement [107].

Les fluides pseudoplastiques qui possèdent une contrainte seuil ont un comportement plastique et présentent des courbes d'écoulement qui coupent l'ordonnée non pas à l'origine, mais en un point appelé point de fluage ou seuil d'écoulement noté τ_c (figure 1.22).

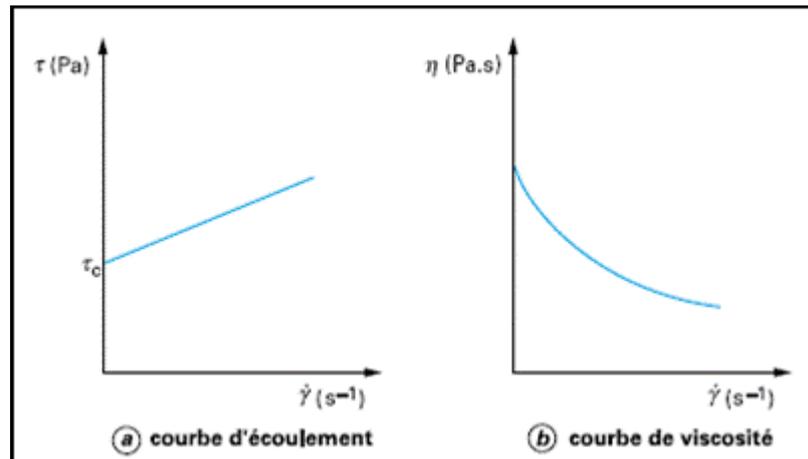


Figure 1. 22: courbe d'écoulement (a) et de viscosité (b) d'un fluide pseudoplastique à contrainte seuil [107].

Ce comportement peut s'expliquer qualitativement en supposant que la solution concentrée au repos comporte des particules flocculées et présente une structure tridimensionnelle rigide (forces de Van der Wals) susceptible de résister à des contraintes inférieures à τ_c . Dès que l'on dépasse cette contrainte, la structure se détruit et le comportement du fluide devient newtonien. Lorsque la contrainte de cisaillement est inférieure au seuil d'écoulement, le système se comporte comme un solide. Pour les solutions rhéopaississantes ou dilatantes, la viscosité apparente croît avec le gradient de vitesse de cisaillement et la valeur d'indice d'écoulement est supérieure à 1 ($n > 1$).

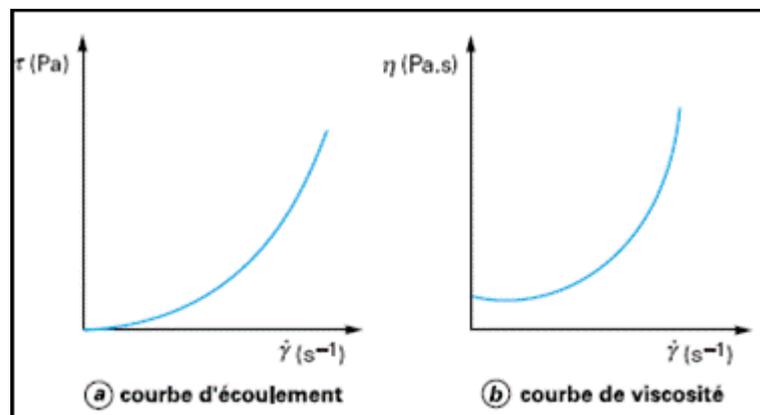


Figure 1. 23: courbes d'écoulement (a) et de viscosité (b) d'une solution rhéopaississante [108].

Ce type d'écoulement est caractéristique des solutions très concentrées de polymères hautement ramifiés par exemple les solutions d'amidon [108,109].

Par ailleurs, au cours du cisaillement d'une solution macromoléculaire, on observe une désorganisation de structure des macromolécules, mais lorsqu'on supprime la contrainte et après une période de repos, les molécules se restructurent progressivement pour retrouver leur forme de départ : on parlera de thixotropie. Par contre, lorsqu'on observe plutôt une organisation de structure ou restructuration du produit, il s'agira de rhéopexie.

IV.1.3 Viscoélasticité des solutions de polysaccharides

Les solutions de polysaccharides pour des concentrations élevées peuvent avoir un comportement viscoélastique. Ces solutions présentent à la fois des caractéristiques des fluides précédents (rhéopaisissement, pseudoplasticité, thixotropie ou rhéopexie) et des solides et qui retrouvent partiellement leur forme primitive après l'arrêt de la déformation.

Certains matériaux ne peuvent pas être assimilés à des solides parfaits ou bien à des liquides purs. Leurs propriétés s'avèrent être une composition de celles des deux catégories citées précédemment.

Le solide parfait (solide de Hooke) stocke l'énergie de façon élastique lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique, et la restitue intégralement dès qu'il cesse d'être sollicité. Il garde la mémoire de son état initial et y retourne dès que la contrainte s'arrête. La loi de Hooke caractérise cette équation [110-111]

$$\sigma = G \cdot \gamma \dots\dots\dots \text{Equation 1.8}$$

G est le module élastique du solide considéré

Il existe ici une relation de linéarité entre γ et σ . Le solide de Hooke est dit « linéaire ». Il est représenté schématiquement par un ressort de raideur G.

Le liquide pur, c'est-à-dire purement visqueux, s'écoule indéfiniment tant qu'une contrainte lui est appliquée. La déformation induite persiste irréversiblement lorsque la contrainte s'arrête. Son comportement est caractérisé par la loi de Newton

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \dots\dots\dots \text{Equation 1.9}$$

η est la viscosité du liquide considéré

Le liquide newtonien est symbolisé par un amortisseur de coefficient de viscosité η . Les liquides caractérisés par la relation de Newton sont aussi dits linéaires car ils vérifient une équation différentielle linéaire à coefficients constants.

Même si la majorité des systèmes obéissent à des lois plus complexes, on peut toutefois modéliser leur comportement expérimental par des associations en série ou en parallèle des deux constituants élémentaires précédents, le ressort et l'amortisseur.

Ces fluides complexes sont dits viscoélastiques car ils bénéficient à la fois d'un caractère dissipatif associé au milieu visqueux et d'une capacité de stockage de l'énergie associée au comportement du solide élastique.

Mais les fluides complexes sont linéaires seulement dans le cas de déformations très petites. Pour des déformations inférieures à 10^{-2} , on admet que la majorité des matériaux peuvent être considérés comme linéaires c'est-à-dire que la linéarité entre la contrainte et la déformation est vérifiée.

$$\sigma = A \cdot \gamma + B \cdot \gamma^2 + C \cdot \gamma^3 + \dots \dots\dots \text{Equation 1.10}$$

Le cas général se réduit à $\sigma = A \cdot \gamma$ si $\gamma < 0,01$, les termes d'ordre supérieur à 1 étant négligeables dans ces conditions.

Les expériences en écoulement ne satisfont généralement pas cette condition et ne permettent pas de sonder l'organisation microscopique du matériau. Elles apportent toutefois des informations pratiques intéressantes sur son comportement lorsqu'il est soumis à de fortes contraintes.

IV.2. Propriétés rhéologiques des solutions de polysaccharides sous écoulement

Les caractéristiques rhéologiques non-linéaires des solutions de polymère (pour des concentrations supérieures à c^*) sont mises en évidence par des représentations de type $\eta = f(\dot{\gamma})$ ou $\sigma = f(\dot{\gamma})$. Elles comportent de façon générale quatre grands domaines [112,113] :

- Un plateau newtonien à très faible vitesse de cisaillement : η indépendant de $\dot{\gamma}$;
- Un régime rhéofluidifiant : η diminue selon une loi de puissance lorsque $\dot{\gamma}$ augmente ;
- Un deuxième plateau newtonien pour les fortes valeurs de $\dot{\gamma}$;
- Un régime rhéoépaississant : η augmente lorsque $\dot{\gamma}$ augmente.

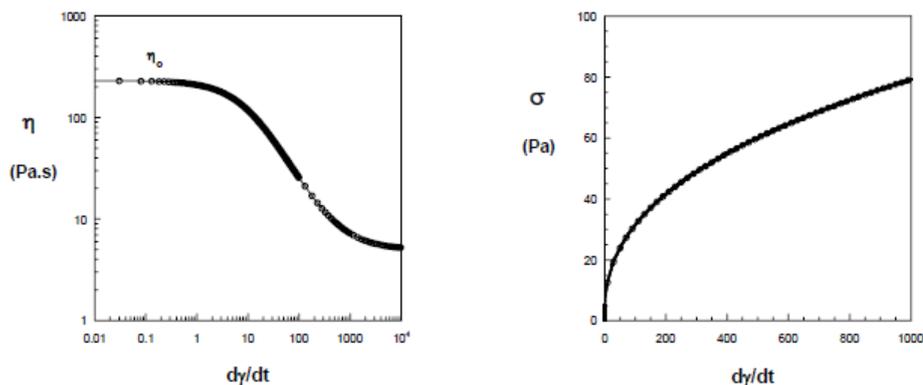


Figure 1. 24: courbes d'écoulement d'une solution de polymère, $\eta = f(\dot{\gamma})$ ou $\sigma = f(\dot{\gamma})$ [108].

La première phase correspond à un milieu enchevêtré de macromolécules déformé si faiblement que la viscosité apparente de la solution ne varie pas avec $\dot{\gamma}$. La diminution de la viscosité apparente avec $\dot{\gamma}$ dans le deuxième temps traduit l'alignement des chaînes dans la direction du cisaillement. Le deuxième plateau newtonien correspond à l'orientation totale des macromolécules. L'étape rhéoépaississante aux très fortes valeurs de $\dot{\gamma}$ résulte de frictions entre les chaînes qui accroissent la viscosité. Ce phénomène peut conduire à la formation de paquets ou de domaines cristallisés [115].

Cette description est très générale et certaines étapes ne sont pas toujours observables, soit parce qu'elles sont si réduites qu'elles échappent à l'expérimentation soit parce que les limites de l'appareillage sont dépassées. La plupart des solutions de polymères en régime semi-dilué sont rhéofluidifiantes. Il existe une autre catégorie de fluide, appelé « fluide plastique », qui ne s'écoule qu'à partir d'une certaine valeur de la contrainte. Ce seuil d'écoulement correspond à l'ordonnée à l'origine d'un rhéogramme (représentation $\sigma = f(\dot{\gamma})$).

Au niveau microscopique, la contrainte seuil représente la force nécessaire pour rompre les forces de cohésion qui maintiennent la structure rigide du fluide. Comme dans le cas de la viscoélasticité linéaire, on peut modéliser cette propriété par un constituant élémentaire (mais non-linéaire cette fois-ci) qui symbolise les interactions physiques de cohésion.

IV.4.1 Influences des conditions du milieu sur la viscosité des polysaccharides

La viscosité des polysaccharides en solution est influencée par leurs propriétés structurales qui sont affectées par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la nature et la concentration en ions (force ionique). L'influence de ces facteurs dépend de la concentration en polysaccharides. La présence en solutions d'autres hydrocolloïdes affectent également sa viscosité. Tous ces facteurs agissent à la base en affectant les interactions intermoléculaires [116].

IV.4.1.1 Influence de la concentration

La concentration en polymères d'une solution joue un rôle important dans sa rhéologie. À faible concentration (régime dilué), les anneaux sont isolés et peuvent donc librement se mouvoir. Lorsque la concentration de la solution augmente (régime semi-dilué et concentré), les anneaux de polymères commencent à se toucher les uns les autres, suivi d'une interpénétration des chaînes et leurs chevauchements. La transition d'une solution diluée vers une solution semi-diluée (réseau enchevêtré) est accompagnée d'une augmentation remarquable de la viscosité [116,117]. Cette augmentation est proportionnelle au nombre de chaînes présentés par unité de volume du solvant. Pour les polysaccharides hautement solubles, une concentration critique notée C^* , concentration à partir de laquelle, les enchevêtrements commencent à apparaître progressivement. Cette concentration indique l'occupation du volume total par les macromolécules, elle marque la limite entre deux domaines, semi-dilué, et dilué [118,119].

Lorsque la concentration en polymère c est inférieure à la concentration critique ou de recouvrement géométrique ($c < c^*$), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre les chaînes polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum (fig. 1.25).

Lorsque les polymères sont de même nature, on observe des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractives et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entre eux. Ces deux cas d'interaction sont dus au fait que certains polysaccharides qui s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent en fonction du temps. Ils se comportent comme des épaississants s'ils sont seuls et comme des gélifiants s'ils sont associés à un autre type de polysaccharides [120]. Dans le cas où la concentration du polymère est supérieure à la concentration critique ($c > c^*$). Des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère - polymère deviennent prédominantes.

On définit une deuxième concentration critique, c^{**} , de transition entre le régime semi-dilué et le régime concentré. Cette transition est importante d'un point de vue rhéologique, dans la mesure où l'existence d'enchevêtrements confère à la solution de polymère un comportement viscoélastique ainsi qu'un caractère rheofluidifiant marqué [120-121].

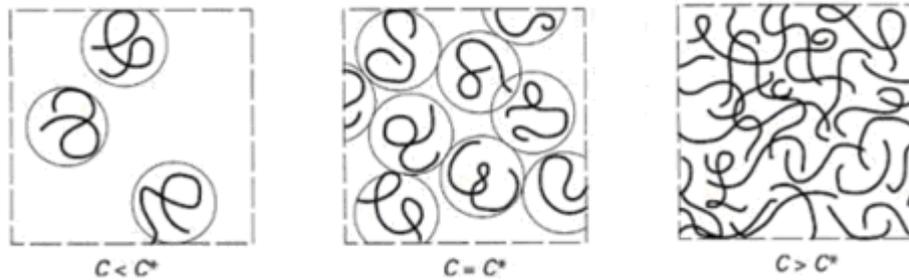


Figure 1. 25: représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (C^*), séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$) [120-121].

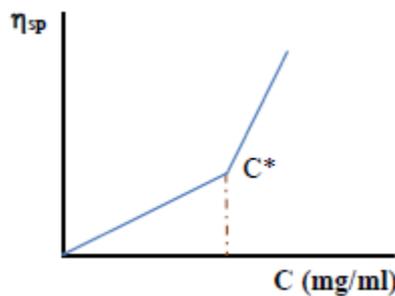


Figure 1. 26: courbe maîtresse de variation de la viscosité spécifique en fonction de la concentration en polysaccharides.

IV.4.1.2 Influence de la température

L'écoulement d'un liquide visqueux est décrit comme le franchissement d'une barrière énergétique par une unité moléculaire de ce liquide. Cette transition est accélérée par l'élévation de la température de la solution ; raison pour laquelle expriment la viscosité comme une fonction de la température de la forme :

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_{ac}}{R}\right) \frac{1}{T} \dots\dots\dots \text{Equation 1.11}$$

E_{ac} (en $J.mol^{-1}$) représente l'énergie d'activation d'écoulement, R constante de gaz parfait,

T la température ($^{\circ}K$) de la solution et A une constante pré-exponentielle d'Arrhenius. E_{ac} et A peuvent être obtenus à partir de la représentation de la courbe de $\ln \eta = f(1/T)$ et varient avec la concentration de la solution, la masse moléculaire du polymère, la nature du solvant et les interactions intermoléculaires. Pour une solution non newtonienne, l'énergie d'activation est encore fonction du gradient de vitesse [122]. On note une corrélation parfaite et négative entre la température et l'énergie d'activation d'écoulement [123].

Pour une concentration en polysaccharides donnée, une faible énergie d'activation d'écoulement indique de faibles interactions intra et interchaînes des polysaccharides.

Les polysaccharides linéaires sont fortement liés par des liaisons inter ou intrachaînes et ont par conséquent une forte énergie au changement de conformation des polysaccharides en solution. Par contre, en solution diluée les viscosités intrinsèques des polymères peuvent augmenter, diminuer ou rester stables sous l'effet de l'augmentation de la température [124]. Globalement, la température influence la viscosité des solutions de polymères en modifiant les valeurs de l'indice de consistance et de l'indice d'écoulement.

IV.4.1.3 Influences de la présence des charges et du pH du milieu

Les polysaccharides peuvent être divisés en deux groupes selon les charges qu'ils portent [125] Les polysaccharides neutres : ils sont faiblement affectés par le changement du pH. Les sels à faibles concentrations n'ont réellement pas d'effets sur leurs propriétés. Mais, à des hautes concentrations en sels, les liaisons hydrogènes avec l'eau peuvent être supprimées au profit de celles avec les sels. Cette suppression des liaisons peut provoquer la précipitation des polysaccharides qui s'accompagne de la diminution de la viscosité de la solution.

Ces polysaccharides sont entre autres la gomme caroube et la gomme Guar qui présentent de longues chaînes droites avec de courts branchements.

Les polysaccharides chargés sont des polymères dont les molécules contiennent des groupements chargés le long de la chaîne. La dissociation des groupements chargés peut être plus ou moins forte selon le pH et la teneur en électrolytes du milieu. En effet, ces polysaccharides précipitent à faible pH ($\text{pH} \leq 3$), tandis qu'à de hautes valeurs de pH, les ions des sels alcalins sont fortement ionisés et les charges gardent les molécules étalées et sous une forme fortement hydratée. Ceci conduit à une solution stable. Les cations divalents peuvent former des ponts entre les molécules voisines et conduisent à la formation de gels. Lorsque la teneur en cations multivalents est très élevée, la précipitation des molécules peut être observée. Les polysaccharides à groupements ester acides ont un fort comportement acide. L'ionisation des groupements sulfuriques n'est pas fortement réduite à faible pH.

IV.4.1.4 Influence de la force ionique

La viscosité des solutions de polymères neutres est proportionnelle à leur concentration en régime dilué. Par contre, ce n'est pas le cas pour les polymères chargés dont le comportement hydrodynamique diffère de celui des polymères non ionisables. Les exsudats de gommes des plantes sont généralement des polysaccharides acides. En solution, leurs charges sont obtenues par dissociation des groupements ($-\text{COO}-$, $-\text{OSO}_3-$) fortement liés aux polysaccharides et cette dissociation est fonction du pH. Néanmoins certains électrolytes appelés électrolytes indifférents peuvent influencer la charge et induire le changement de signe de la macromolécule en solution. L'une des conséquences directes de la présence de charges est la création des mouvements de particules dans un champ électrique.

Les polysaccharides chargés montrent une forte dépendance de la viscosité en fonction de la force ionique de la solution.

En effet, en absence de sels cationiques, les charges négatives produisent une forte répulsion intermoléculaire et par conséquent les chaînes sont étalées dans toute la solution. Ce comportement justifie la forte viscosité des gommés dans l'eau distillée. Lorsque les cations monovalents de faible concentration sont ajoutés à une telle solution, ils se fixent sur certaines charges, les neutralisent (effet écran de charges), et par conséquent réduisent les répulsions et l'expansion des molécules ce qui induit une baisse significative de la viscosité [126]. Lorsque ce sont les cations multivalents qui sont ajoutés, il peut y avoir, en plus des effets écran des charges, une création des zones de jonction responsables des interactions inter et intra macromoléculaires.

En régime très concentré, la présence des ions multivalents peut produire des interactions entre les chaînes et conduire à une augmentation de la viscosité ou à la formation de gels. Néanmoins, lorsque la concentration en sels multivalents est élevée, la précipitation des polysaccharides en solution peut aussi se produire suite à la formation des zones de jonction. Pour le cas de la gomme xanthane, en solution sans sel ou à très faible force ionique, les interactions électrostatiques entre les molécules linéaires ou sphériques de polysaccharides sont élevées. Elles se traduisent par une augmentation de la viscosité réduite en régime extrêmement dilué [127]. Par ailleurs, Il existe différents degrés d'interactions inter et intramoléculaires (affinité pour le site de liaison) en fonction de la charge du cation ajouté en solution. Ils sont proportionnels à la charge de l'ion : les ions trivalents (par exemple l'ion Al^{3+}) sont des agents d'interactions plus efficaces que les divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et les monovalents (Na^+ , K^+) [128,129].

V. Modification chimique des polysaccharides à base de xanthane

Depuis les années 1980, de nombreux auteurs se sont intéressés à la modification chimique des polysaccharides dans le but de leur conférer un caractère amphiphile par la présence de parties hydrophiles et hydrophobes, ces polymères ont tendance à s'auto-associer en solution, induisant de ce fait des propriétés inédites. Cependant, ces études concernent principalement des polysaccharides avec une structure linéaire et qui adoptent une conformation de type pelote flexible en solution. Peu d'études s'intéressent à des polysaccharides plus complexes, que ce soit au niveau de leur structure ou de leur conformation en solution. Ainsi, les propriétés de la gomme xanthane en font un bon candidat pour l'étude de l'impact de la rigidité de la chaîne sur les propriétés associatives en solution aqueuse. L'idée générale est de combiner dans une chaîne principale des groupements présentant des interactions fortes en solution aqueuse qui peuvent évoluer de façon différente en fonction de la température, de la salinité, du pH ou de l'application d'un cisaillement pour conduire à des systèmes à la fois associatifs et adaptatifs. Le nombre de paramètres étant ainsi réduit, nous avons cherché à interpréter l'influence des paramètres structuraux sur les propriétés rhéologiques.

La modification chimique de xanthane est dans la plupart du temps établie par greffage et bi-greffage chimique de chaînes alkyles hydrophobes sur des polysaccharides ou par mélange de deux ou plusieurs polysaccharides dans un solvant commun. Des réticulations chimiques de polysaccharides ou de polysaccharides amphiphiles ont également déjà été établies.

Les études physico-chimiques des comportements en solution de xanthane modifiée démontrent l'existence de caractères associatifs en raison de la présence d'associations intra et/ou intermoléculaires entre les molécules de deux polymères. Ces comportements sont contrôlés non seulement par la nature du polysaccharide (rigidité, caractère neutre ou chargé), mais aussi par les facteurs extrinsèques (pH, salinité...). La possibilité de contrôler et de moduler ces propriétés est à l'origine de nombreuses applications dans des domaines tels que la récupération assistée de l'hydrocarbure (RAH, injectivité et adsorption en milieu poreux) [130-134].

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons plus particulièrement à la modification chimique du xanthane, en raison de ces propriétés rhéologiques inédites, notamment un important pouvoir épaississant et un caractère fortement rhéofluidifiant [135,136]. La modification est effectuée par différentes voies qui peuvent consister à faire varier les taux en acétate et pyruvate, supprimer une partie de la chaine latérale ou greffer d'autres composés sur les fonctions hydroxyle [137,138] ou acide carboxylique [139,140] afin de moduler ses propriétés, principalement rhéologiques. En plus, ce polymère est connu pour interagir avec d'autres polysaccharides, tels les galactomannanes guar, caroube, etc. Les mélanges ainsi obtenus possèdent une viscosité bien supérieure à celles des solutions de polysaccharides seuls. Ce phénomène est qualifié de synergie (positive) des systèmes [141-145].

V.1 Modification chimique du xanthane par greffage

De façon générale, cette étude vise à modifier chimiquement le xanthane par greffage, et de caractériser les propriétés des polymères obtenus en solution afin de pouvoir déterminer l'influence de greffage sur les propriétés en solution.

Dans un premier temps, l'objectif est de conférer au xanthane un caractère amphiphile via une réaction de greffage par copolymérisation sous irradiations micro-onde de l'acrylamide et les fonctions alcools situées sur les chaines latérales du polysaccharide, une réaction de polymérisation de l'acrylamide est déclenchée par la suite. On note que la majorité des greffages s'effectue sur les fonctions alcool du xanthane, et non pas sur ses fonctions acides carboxylique. Or, ces dernières, beaucoup moins nombreuses, permettent un meilleur contrôle de la régi sélectivité des réactions et, par conséquent, des propriétés apportées [146,147].

La conformation adoptée par les chaînes de xanthane en solution affecte fortement son comportement. Il est donc probable que les propriétés de xanthane modifié soient également influencées par ce paramètre. Pour autant, aucun auteur ne mentionne la conformation des chaînes de xanthane modifié en solution. Plus précisément, il n'existe aucune étude s'intéressant à l'impact de la conformation du xanthane greffé sur ses propriétés, en particulier rhéologiques [148,149].

Par ailleurs, la plupart des chaînes greffées sur le xanthane, hors le cas des hydrogels, sont soit hydrophiles, soit constituées de courts segments hydrophobes [145].

V.1.1 Greffage et copolymérisation de l'acrylamide et le xanthane

Le greffage par copolymérisation est réalisé par la croissance de la chaîne de polymère sur les sites actifs de la surface polysaccharidique. Le polyacrylamide, ou bien, un autre polymère vinylique peut se greffer sur différents types de gommes naturelles, comme la gomme guar, le xanthane, la carboxyméthylcellulose (CMC), et l'amidon, afin d'améliorer certaines propriétés telles que la sensibilité au cisaillement, et la biodégradabilité par changement de sa structure régulière originale, due à la croissance de la chaîne de polymère à partir de monomère de l'acrylamide. La deuxième propriété améliorée est la stabilité au cisaillement, il est remarqué que le greffage donne un copolymère stable au cisaillement [150-152].

Les méthodes utilisées pour le greffage sont extrêmement variées, mais il existe principalement deux méthodes qui sont les plus utilisées pour produire des surfaces greffées :

- Réaction directe de couplage à la surface des polymères entre les fonctions chimiques antagonistes ;
- Greffage du monomère à la surface du polymère support par une polymérisation amorcée par des centres actifs créés à la surface du support (greffage chimique par copolymérisation).

V.1.1.1 Réaction de couplage à la surface du polymère

Cette réaction nécessite la présence de groupement réactifs à la surface du polymère support capable de se combiner avec d'autres groupements réactifs appartenant à l'entité à greffer, dans ce cas, le greffage n'implique pas une réaction en chaîne. La réaction est réalisée dans un solvant commun aux deux constituants afin de produire un milieu homogène pour la réaction.

V.1.1.2 Greffage chimique

Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature ; ces méthodes se basent sur le principe du greffage radicalaire, dont le mécanisme de la réaction est constitué de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Les méthodes d'amorçage dépendent à la fois du type de monomère et du support à greffer [153,154].

Le greffage par copolymérisation consiste à provoquer la formation d'une chaîne polymère créée à partir d'une molécule monomère qui se fixe sur la chaîne et se polymérise avec elle-même, en formant un chaînon latérale d'une certaine longueur qui peut être variable suivant les conditions de la réaction. Cette polymérisation est initiée par un radical libre formé sur le polysaccharide. Ce radical peut être créé par différentes méthodes qui peuvent être classées en trois grandes catégories [155-157]. Amorçage chimique, amorçage par plasma, et amorçage par irradiation.

V.1.1.2.1 Amorçage chimique :

L'amorçage chimique produit des sites actifs qui serviront à former des liaisons covalentes entre le polymère et le greffon.

D'une façon générale, le greffage de polymère B sur un polymère A est réalisé en criant sur le polymère A des espèces réactives radicalaires susceptibles de réagir avec un monomère B.

Cette méthode est la plus utilisée pour la synthèse des copolymères greffés de polysaccharides [158-160]. Au cours de la copolymérisation, un radical libre est produit sur le polysaccharide et réagit ensuite avec le monomère, en amorçant la réaction de polymérisation.

Les initiateurs les plus utilisés pour la création des radicaux libres sont les suivants :

- Les ions cérique : les nitrates d'ammonium cérique sont des composés chimiques de formule $(\text{NH}_4)_2 \text{Ce} (\text{NO}_3)_6$, ils se présentent sous forme de cristaux rouges-oranges, très solubles dans l'eau.
- Les persulfates : Le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est un puissant agent oxydant, très soluble dans l'eau [161].
- Les ions perphosphate : Le system redox [per phosphate _CU (II)] ;
- Les ions vanadium (V) ;
- Les ions manganèse ;
- L'azobisisobutyronitrile (AIBN) ;
- Les systèmes peroxydes (eau oxygène) H_2O_2 ;
- Les peroxydes de benzoyle (P O B ou BZ $_2\text{O}_2$).

V.1.1.2.2 Amorçage par plasma :

Le plasma est un milieu gazeux ionisé (hors équilibre), obtenu par l'excitation d'un gaz sous l'effet d'une décharge électrique conduisant à divers types du plasma à savoir le plasma radio fréquence et micro-onde qui sont les plus couramment utilisés. On obtient ainsi un mélange constitue de molécules neutres (majoritaires), d'ions (positifs et négatifs), d'électrons, d'espèces radicalaires (chimiquement très actives), et des espèces excitées.

Selon la pression du gaz utilisés, le plasma est subdivisé en trois types : le plasma froid, le plasma thermique et le plasma intermédiaire [162].

Cette technique est utilisée principalement dans la modification de l'état de surface des polymères et le greffage, ce dernier consiste à travailler avec des gaz tels que l'oxygène, l'azote, l'air, l'ammoniac, ou le tétrafluorocarbène dont les espèces actives vont réagir chimiquement sur les chaînes macromoléculaires du polymère pour conduire à la formation de liaisons covalentes (C-O, C-N, C-F...etc.) caractéristiques du gaz de traitement.

Ce type de traitement affecte uniquement les premiers nanomètres de la surface exposée au plasma, la surface d'un polymère ainsi activée peut ensuite être mise en contact avec des molécules biocompatibles spécifiques, pour les fixer par liaisons chimiques.

Généralement le greffage chimique est réalisé en plaçant le matériau à traiter en dehors de la zone de création de la décharge.

V.1.1.2.3 Amorçage par irradiation :

C'est l'une des méthodes les plus importantes pour greffer une large gamme de monomères vinyliques sur une variété de polymères naturels et synthétiques.

En effet avec cette méthode des centres radicalaires peuvent être créés sur les chaînes macromoléculaires lorsqu'elles sont irradiées par la lumière ultraviolette (UV), ou des rayonnements ionisants, comme les rayons γ et les rayons x, et les irradiations micro-onde.

Le rôle de ce type d'amorçage est d'exciter et d'ioniser les molécules, induisant à des radicaux libres capables d'amorcer une réaction de greffage [163].

- **Les irradiations micro-onde :**

Le micro-onde est une source d'énergie thermique très efficace, il est utilisé pour la synthèse chimique est connue depuis les premières contributions de Gaye et Gigure en 1986 [159]. Après, les chimistes ont exploité la possibilité d'application de ces irradiations pour effectuer les différentes réactions chimiques, en raison de leur efficacité et leur potentiel de contribuer aux produits propres.

Les irradiations micro-onde font partie du spectre électromagnétique dont la longueur d'onde se trouve entre 1cm et 1m, la différence entre l'énergie micro-onde et d'autres formes de rayonnement comme les rayons x et les rayons γ , et que cette énergie est non ionisante donc ne change pas la structure de moléculaire chauffée, elle fournit seulement l'activation thermique. Une fois la molécule est irradiée, elle subit une excitation par absorption des rayonnements qui sont converties en chaleur avec un rendement élevé, et une énorme accélération dans le temps de la réaction, une répartition homogène de la chaleur est assurée par la rotation de l'échantillon dans le micro-onde. [164,165]

La réaction de greffage des polymères par les irradiations micro-onde a connu un développement croissant au cours de la dernière décennie. Le greffage et l'homopolymérisation sont réalisés sans initiateur ou bien par présence de petites concentrations [166], cette technique offre des avantages par rapport au greffage par les systèmes redox, où, la réaction qui prend plusieurs heures dans les conditions conventionnelles peut être accomplie en quelques minutes, ce qui abaisse la consommation d'énergie [167]. Donc par le micro-onde on peut réaliser une réaction rapide, sans risque et ambient amicale [168]. Les facteurs qui caractérisent cette technique sont : la fréquence, le temps d'exposition, la température et l'ondulation, la température est maintenue par le choix de la puissance.

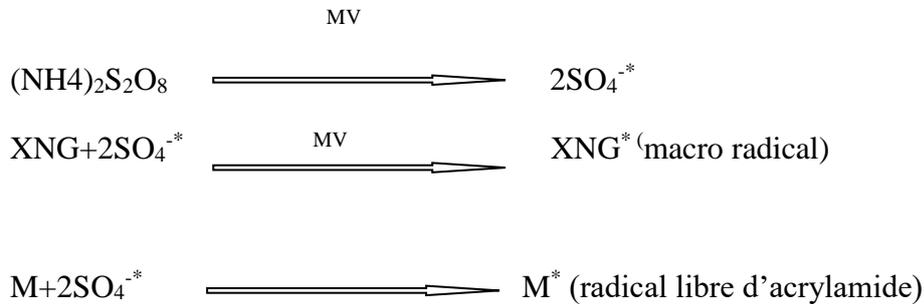
En plus de réactions de synthèse, les irradiations micro-onde peuvent être utilisées pour l'extraction d'huile à partir des plantes, cette technique confirme une extraction efficace en comparaison avec les méthodes classiques [169]. Et aussi dans les réactions de mise en œuvre sur des solides tels que les argiles, hydroxyle des protéines...etc.

V.1.2 Le mécanisme de greffage et de copolymérisation de l'acrylamide avec le xanthane par les irradiations micro-onde

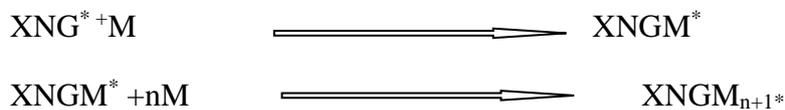
Les irradiations micro-onde produisent des macroradicaux sur les groupements fonctionnels (OH) de xanthane et forme plusieurs types de complexes qui dépendent de la configuration des unités glucosidiques de la chaîne de xanthane.

D'après la littérature le site de complexation qui donne le complexe le plus stable est celui qui fait intervenir les C₂ et C₃ de l'unité de glucose [170] selon les étapes réactionnelles suivantes :

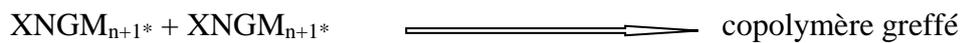
➤ **Initiation**



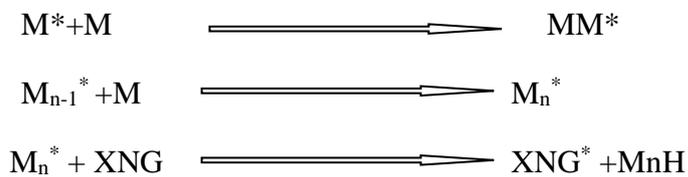
➤ **Propagation**



➤ **Terminaison**



➤ **Formation d'homopolymère**



Le copolymère greffé peut avoir les deux structures suivantes

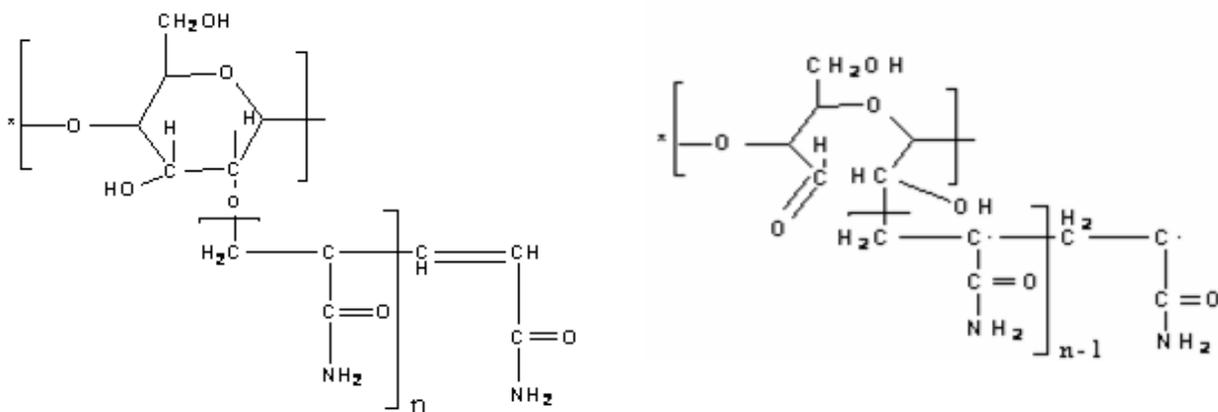


Figure 1. 27: mécanisme de la réaction de greffage et copolymérisation de xanthane et l'acrylamide par les irradiations micro-onde.

V.2 Modification chimique des polysaccharides à base de xanthane par mélange avec des dérivées cellulosiques

Mélanger des polymères de nature chimique différente pour perspective l'élaboration de matériaux polymères originaux semble une démarche intéressante, moins coûteuse et moins aléatoire que synthétiser un polymère à partir d'un nouveau monomère. Cependant, l'expérience montre que la règle qui domine dans le domaine des polymères est l'immiscibilité quasi-générale des entités macromoléculaire de nature chimique différente. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des faibles propriétés de la plupart des mélanges de polymères. Les mélanges incompatibles possèdent au mieux des propriétés intermédiaires à celles des constituants qui les composent.

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères et/ou copolymères : les systèmes homogènes obtenus à partir de polymère miscible, les systèmes hétérogènes obtenus à partir de polymères non miscible et les systèmes obtenus par mélange de polymères partiellement miscibles. Les mélanges de polymères peuvent consister en deux phases continues ou en une phase continue et une phase dispersée dans la première [171].

Les mélanges de biopolymères sont généralement liés par des liaisons physiques, contrairement aux copolymères où les liaisons sont chimiques. L'association de deux biopolymères de charges opposées (l'un polyanionique et l'autre polycationique) crée des complexes polyélectrolytes (PEC) comme indiqué sur la figure 1.28.

L'intérêt de mélanges de polymères est de générer rapidement une gamme de matériaux de différentes structures avec des propriétés chimiques, mécaniques ou autres améliorées. Malheureusement, il ne suffit pas de mélanger deux polymères pour obtenir un matériau intéressant doté de propriétés inédites [172].

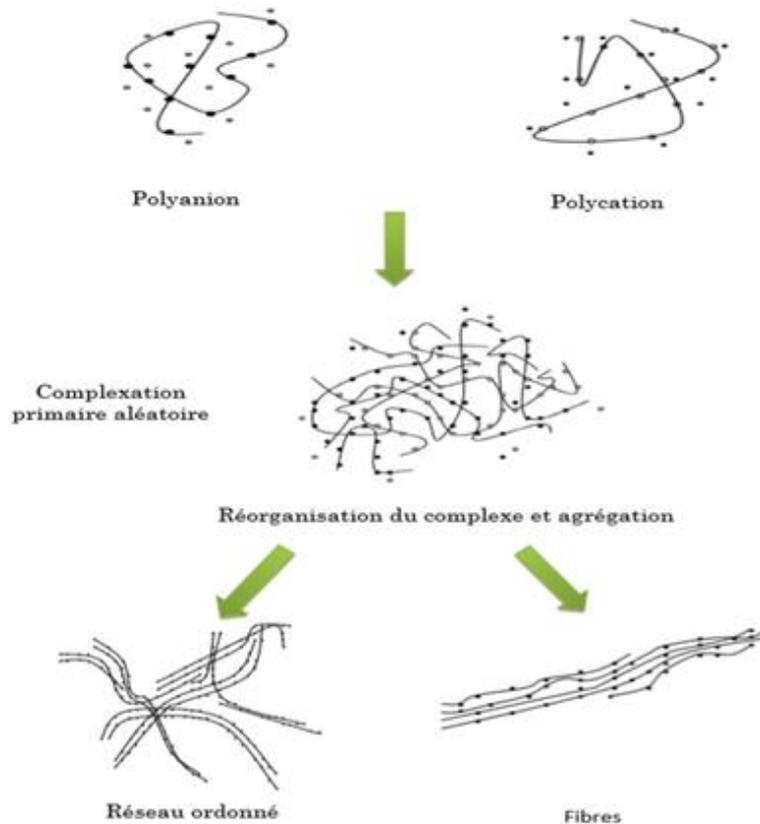


Figure 1. 28: schématisation de l'interaction entre polymères de charges opposées et formation de complexes polyelectrolytes (PEC) [171].

V.2.1 Comportement de phase des mélanges de biopolymères

La nature des interactions et les mécanismes mis en jeu dans les mélanges de biopolymères à savoir les polysaccharides ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche [173-174]. Les mélanges de biopolymères en solution aqueuse présentent soit une instabilité thermodynamique se traduisant macroscopiquement par une séparation de phase, soit, dans des cas plus rares, par une miscibilité dans des solutions diluées (interactions biopolymères-biopolymères égale à celles biopolymères-solvant et solvant-solvant).

Les bases thermodynamiques qui déterminent le comportement des mélanges de biopolymères en milieu aqueux sont les mêmes que celles des mélanges de polymères synthétiques en milieu solvant. Il n'y a pas une différence fondamentale entre les deux [175].

Les biopolymères sont souvent polydispersés et constitués d'unités monomères différentes. De plus, de nombreux biopolymères sont des polyelectrolytes ce qui leur confère une grande variation de la densité de charges en fonction de l'environnement (pH, ions spécifiques...), tout ceci rend difficile des calculs théoriques mais une description qualitative de la séparation de phase de ces biopolymères peut être faite sur la base des mélanges de polymères.

Le comportement d'un système ternaire de biopolymères est contrôlé par l'intensité des interactions entre polymères et polymères-solvant [176].

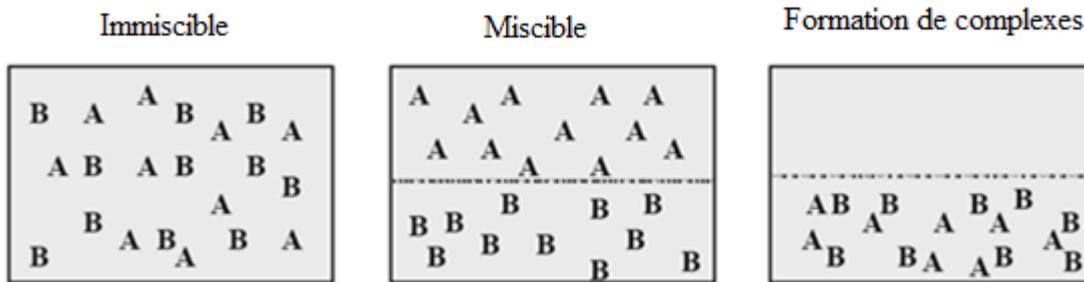


Figure 1.29: classification du comportement d'un mélange ternaire de polymères (solvant+polymère A+polymère B) [176].

V.2.2 Thermodynamique des mélanges de polymères

Toute étude de la miscibilité d'un mélange de polymères va finalement permettre de classer le système considéré dans l'une des trois catégories suivantes [177-181] :

- La miscibilité totale en toutes proportions sur tout le domaine de température où ils sont stables ; les deux polymères sont des co-solutés (indifférents) l'un de l'autre, formant une seule phase.
- Les polymères sont non miscibles (séparation de phases ségrégative) quelles que soient leurs proportions relatives et la température considérée. L'interaction entre les deux polymères est répulsive et conduit à la séparation de phases en deux phases distinctes, chacune riche en l'un ou l'autre des deux polymères ;
- La miscibilité partielle : selon les conditions (température, composition), la situation thermodynamiquement stable correspond soit à l'existence d'une phase unique homogène, soit à l'existence de deux phases distinctes dont chacune est enrichie en l'un des deux constituants.

Le phénomène le plus souvent observé est la séparation de phase. Les polymères se répartissent inégalement dans le mélange et deux phases coexistent au sein du système. La séparation de phase peut être (associative) ou (ségrégative) comme il est montré sur la figure 1.30. Les phénomènes de démixtion des mélanges dépendent fortement de la nature des interactions existantes entre les biopolymères. Les interactions attractives peuvent être spécifique (ioniques) ou non spécifique (Van Der Waals, hydrogènes, hydrophobes, ioniques). Les interactions répulsives non spécifiques, peuvent être de nature électrostatique et /ou liées à un mécanisme de volume exclu [182].

La séparation de phase associative ou « coacervation complexe » se traduit par une séparation de deux phases liquides : les deux polymères sont associés dans la même phase, alors que l'autre phase contient essentiellement le solvant. Elle se traduit par la formation de complexes solubles ou insolubles qui peuvent se précipiter.

Ce type de séparation de phase se produit généralement au sein d'un mélange de polyelectrolytes portant des charges de signes opposées [183,184].

La séparation de phase « ségrégative » est un cas assez couramment rencontré dans les mélanges de polysaccharides qui a été étudié pour de nombreux systèmes : la faible entropie de mélange qui résulte de la nature macromoléculaire ainsi que l'enthalpie de mélange endothermique explique l'incompatibilité entre ces entités. Deux polymères seront ainsi d'autant plus difficiles à mélanger que leurs masses molaires respectives seront élevées. L'effet de la force ionique et du pH sont déterminés dans le cas de polyélectrolytes. La présence de groupements ioniques sur l'un des constituants réduit la tendance à la séparation de phase en augmentant le domaine de compatibilité [185].

Une représentation schématique du comportement de polymères P1 et P2 en mélange en milieux aqueux est donnée sur figure 1.30.

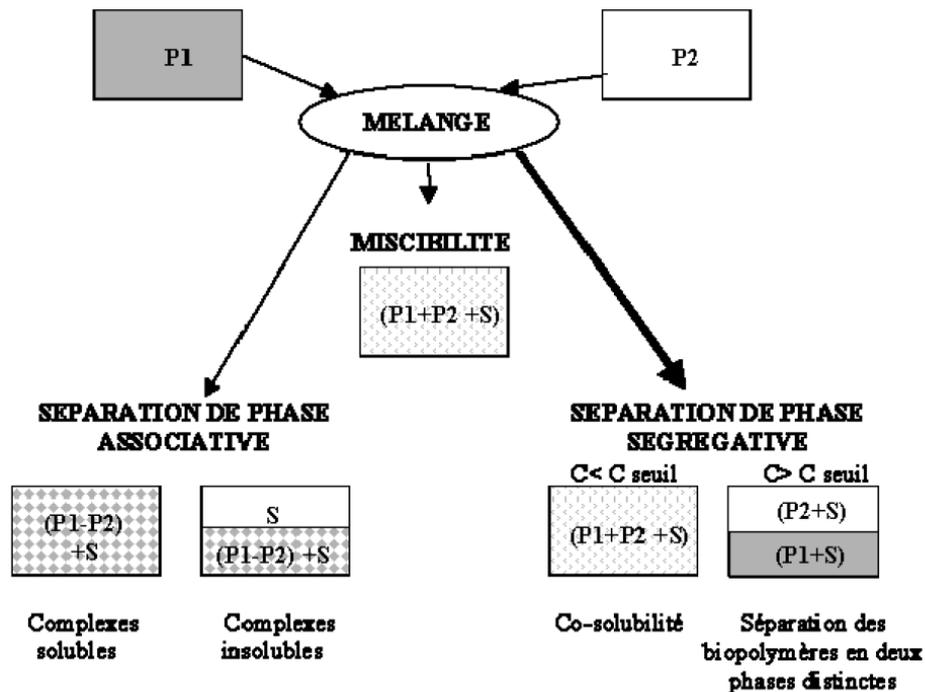


Figure 1. 30: comportement des mélanges de polymères en solution [185].

V.2.3 Critères de miscibilité

Un mélange de polymères miscibles est un mélange qui ne présente qu'une seule phase. En pratique, la détermination expérimentale de la miscibilité d'un mélange de polymères n'est toutefois pas exempte d'ambiguïtés. En effet, un système peut sembler avoir une seule phase s'il est examiné à des échelles de longueur suffisamment grandes, mais il peut présenter des fluctuations de concentration à l'échelle du rayon de giration moyen du polymère. Pour cette raison, de multiples techniques expérimentales devraient être utilisées pour évaluer sans équivoque la miscibilité d'un mélange. Il existe une grande variété de méthodes expérimentales qui peuvent être utilisées pour évaluer la miscibilité entre polymères [186, 187].

Il existe quelques critères simples pour discuter la compatibilité ou l'incompatibilité des éléments formant les mélanges. L'observation visuelle simple de l'opacité d'un film peut être révélatrice de la présence d'hétérogénéité.

Toutefois, la transparence du film est une preuve de compatibilité. D'une façon générale, il est nécessaire que l'énergie libre de mélange G_m des deux composés du mélange soit négative pour que le mélange soit miscible à la température T .

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m < 0 \dots \dots \dots \text{Equation 1.12}$$

ΔG_m est la variation de l'enthalpie libre de mélange

ΔS_m est la variation de l'entropie libre de mélange

Lorsque les polymères sont compatibles, les propriétés du mélange sont proches de la somme pondérée des propriétés des 2 polymères de départ (lois de mélange). En revanche, dans le cas des mélanges incompatibles, on peut s'attendre à des lois de mélanges non linéaires et à des effets de synergie ou antagonisme [188,189].

Pour évaluer le degré de compatibilité d'un mélange de biopolymères, des techniques très diverses existent, parmi lesquelles nous citons :

V.2.3.1 Comportement mécanique

La prédiction du comportement des systèmes multiphasés s'appuie notamment sur des approches mécaniques classiques telles que les méthodes variationnelles. Ces méthodes sont essentiellement basées sur les travaux de Voigt et Reuss [190] et permettent de définir un encadrement des constantes d'élasticité telles que le module d'Young E de systèmes hétérophasés. Ces bornes dépendent de la morphologie et de la composition. Ces modèles suivent les lois classiques de mélange et respectent les propriétés d'additivité. La borne de Voigt (Equation 1.13) définit ainsi un modèle parallèle et une limite supérieure alors que la borne de Reuss (Equation 1.14) définit un modèle série et une limite inférieure.

$$E_{\text{Voigt}} = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2 \dots \dots \dots \text{Eq1.13}$$

$$\frac{1}{E_{\text{Reuss}}} = \frac{\phi_1}{E_1} + \frac{\phi_2}{E_2} \dots \dots \dots \text{Equation 1.14}$$

E_i : module d'Young du polymère i

Φ_i : la fraction volumique.

Malheureusement, ces simples lois ne décrivent que les comportements de mélanges miscibles. Néanmoins, en fonction de l'écart plus ou moins important entre les valeurs expérimentales et ces modèles classiques, une évaluation de la compatibilité des mélanges peut être établie.

Des modèles phénoménologiques plus conformes à l'expérience ont été proposés par Takayanagi. Le comportement du mélange est donné par la mise en série ou en parallèle de trois éléments dont les propriétés sont celles de l'un ou l'autre des constituants.

$$E^{1/5} = E_1^{1/5} \phi_1 + E_2^{1/5} \phi_2 \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.15}$$

V.2.3.2 Comportement rhéologique

L'optimisation des propriétés des mélanges de polymères passe par une compréhension de leur comportement durant le mélange à l'état fondu. Une des caractéristiques principales définissant le comportement rhéologique d'un matériau à l'état fondu est sa viscosité. Dans le cas de mélanges de polymères miscibles, la viscosité du mélange est prédite à partir d'une loi d'additivité en logarithme du type (Equation).

$$\log \eta = \phi_1 \log \eta_1 + \phi_2 \log \eta_2 \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.16}$$

Avec

η_i : viscosité des polymères

Φ_i : fraction volumique.

Cependant, mélanger deux polymères de natures chimiques plus ou moins compatibles peut conduire à des valeurs de viscosité différentes de celles prévues par l'équation. Ces déviations peuvent être réparties en trois catégories [191-193] :

- *Déviati on positive* : dans ce cas, le mélange présente une viscosité supérieure à celle prévue par la loi d'additivité. C'est le cas des mélanges ayant subi une comptabilisation et présentant des interactions non répulsives, voire attractives. Cette déviation positive indiquerait généralement une miscibilité à l'état fondu. Les mélanges sont notés PDB : Positive Deviation Blends
- *Déviati on négative* : le mélange présente une viscosité inférieure à celle prévue. Cette réduction s'expliquerait par de faibles interactions entre les domaines, voire une absence d'adhésion ou un glissement à l'interface. Ce comportement peut être observé dans les systèmes où la morphologie change durant l'écoulement. Ces mélanges sont notés NDB : Negative Deviation Blends
- *Déviati on positive et négative* : dans cette catégorie, les deux déviations précédentes sont observées en fonction de la composition. Le passage d'une déviation à l'autre est relié à une inversion de phase.

V.2.3.3 Comportement physico-chimique et observation microscopique

La méthode la plus rapide est l'observation visuelle de l'opacité d'un film, révélant la présence d'hétérogénéités. Toutefois, cette méthode n'est applicable que si la différence des indices de réfraction entre les deux polymères est supérieure à 0,02 et si la taille des hétérogénéités est supérieure à 100 nm. La transparence d'un film n'est donc pas automatiquement une preuve de compatibilité.

V.2.3.4 Etude du domaine de transition vitreuse

Un critère d'estimation de la compatibilité est la température de transition vitreuse des mélanges.

La présence de deux températures de transition vitreuse bien distinctes (comprises entre celles des polymères purs ou égales à celles-ci) est caractéristique de l'incompatibilité entre les deux polymères.

Une transition unique mais peu étalée sur une gamme de température délimitée par les températures des polymères purs est révélatrice d'une miscibilité partielle. Les systèmes homogènes présentent une transition unique peu étalée.

Pour les polymères miscibles, les approches les plus simples permettant de décrire l'évolution de la T_g du mélange en fonction de sa composition sont la loi des mélanges (Equation 1.17) et l'équation de Fox (Equation 1.18) introduite par Gordon et al. [194] :

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.17}$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.18}$$

Avec W_i : fraction massique du polymère i.

Une autre approche très simple est l'équation de Gordon-Taylor (1952) faisant intervenir une constante empirique K (Equation 1.19).

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2} \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.19}$$

Enfin, le modèle de Couchman-Karasz (1978) basé sur la thermodynamique a été décrit selon l'équation 1.20.

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.20}$$

Avec

ΔC_{pi} est la chaleur spécifique molaire (ou massique) à T_{gi} .

En fonction de l'écart entre les valeurs expérimentales de T_g et les différents modèles, il est donc possible d'évaluer la compatibilité des systèmes mis en jeu.

V.2.3.5 Abaissement du point de fusion

Dans le cas de mélanges renfermant un constituant cristallisable, l'abaissement du point de fusion est un critère de compatibilité des constituants dans la phase amorphe. Le composé amorphe joue le rôle de diluant et facilite la fusion des cristallites. L'abaissement de la température de fusion du mélange : $T_{f2} - T_f$ est donné par la relation de Scott (Equation 1.21) avec les notations propres au modèle de Flory-Huggins. Lorsque les deux constituants sont semi-cristallins, des phénomènes de co-cristallinité interviennent qui modifient la structure cristalline à l'interface et les valeurs des transitions thermiques.

$$\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f2}} \right) = \frac{RV_2}{\Delta H_f V_1} \chi_{12} \phi_1 \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.21}$$

ΔH_f est l'enthalpie de fusion du mélange ; la mesure précise de ΔT_f permet d'établir la valeur de χ_{12} .

Cependant, certaines modifications morphologiques peuvent entraîner un abaissement du point de fusion. Ce critère est donc limité et ne représente pas une preuve suffisante.

V.2.3.6 Microscopie optique ou électronique

C'est la méthode la plus directe d'observation des domaines démixés, celle qui permet la mesure précise des dimensions des différentes phases. Cependant, elle n'est efficace que si l'un des constituants du système peut être coloré, dissout ou attaqué sélectivement de façon à donner le contraste nécessaire à l'observation et donc à faciliter l'interprétation.

Les techniques comme la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie à force atomique (AFM) sont sensibles à la taille et à la structure du mélange, en offrant un moyen direct de visualiser la morphologie et/ou la cinétique de séparation des phases [195].

V.2.3.7 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est être utilisée aussi dans certains cas pour étudier la miscibilité et l'interaction des composants dans un mélange polymère. Elle permet d'identifier le mécanisme d'interaction entre les composants du mélange.

Pour conclure qu'un mélange est rapporté comme miscible, il faut tenir compte de la technique utilisée et considérer que le mélange possède une seule phase à l'échelle de ségrégation investiguée.

Par exemple, un mélange pourrait sembler être homogène par l'étude de la transparence en montrant qu'il n'y a pas d'hétérogénéités à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière.

Cependant, la calorimétrie ou les techniques mécaniques dynamiques pourraient montrer deux températures de transition vitreuse et donc une séparation de phase à l'échelle investiguée [196, 197].

V.2.3.8 Méthode viscosimétrie :

La technique de viscosimétrie demeure l'une des méthodes les plus utilisées en chimie macromoléculaire pour la simplicité de son appareillage et l'exploitation rapide de ses données expérimentales [198,199]. Elle permet la détermination de plusieurs constantes relatives aux polymères telles que la viscosité intrinsèque, la masse moléculaire moyenne viscosimétrique, le coefficient d'expansion, la longueur quadratique de chaîne, le rayon de giration etc...

Pour l'obtention des différentes constantes, nous commençons par la détermination de la viscosité spécifique η_{sp} , la viscosité réduite η_{red} et la viscosité intrinsèque η_{int} d'un système binaire polymères-solvant qui s'écrit par les équations suivantes [200, 201] :

➤ **La viscosité spécifique** : elle est donnée par l'équation
 $\eta_{sp} = (\eta_r - 1) = (t / t_0) - 1 = (t - t_0) / t_0$ Equation 1.22

$\eta_r = t/t_0$ est la viscosité relative.

➤ **La viscosité réduite** : représente le rapport entre la viscosité spécifique et la concentration de la solution, elle est donnée par l'équation
 $\eta_{red} = \eta_{sp}/C$ Equation 1.23

➤ **La viscosité intrinsèque** : elle est définie à température donnée, par la limite de la viscosité spécifique lorsque la dilution de la solution devient infinie. Cette dernière est donnée par la relation de Huggins [201] :

$$[\eta]_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} (t - t_0) / t_0 \dots\dots\dots \text{Equation 1.24}$$

Où

C et η_{sp}/C sont respectivement la concentration de la solution polymérique en g/dl et la viscosité réduite η_{red} .

La viscosité intrinsèque est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe, à une température donnée, de la viscosité absolue η_0 du solvant et des viscosités absolues η des solutions macromoléculaires de concentrations variables. La viscosité intrinsèque est alors égale à l'ordonnée à l'origine de la droite ainsi obtenue.

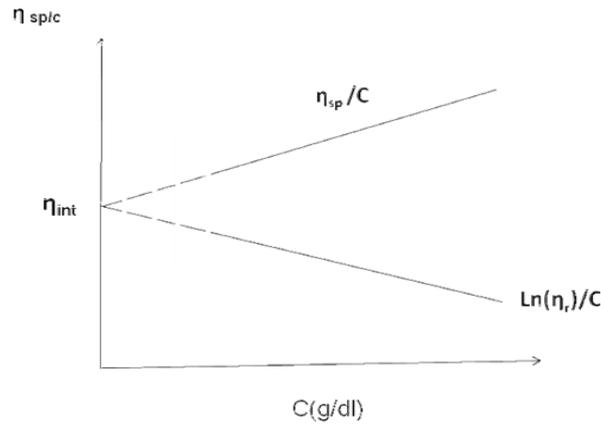


Figure 1. 31: tracé de la courbe de la viscosité en fonction de la concentration en (gr/dl).

Après mesure des viscosités, la miscibilité des deux macromolécules est étudiée par application de certaines approches théoriques, décrivant :

V.2.3.8.1 Approche de Huggins :

Parmi les relations les plus utilisées pour établir une dépendance entre la viscosité de solution de polymères et leurs concentrations [202].

$$(\eta_{red})_i = \frac{(\eta_{sp})_i}{c_i} = [\eta]_i + b_{ii} \cdot c_i \dots\dots\dots \text{Equation 1.25}$$

Avec

$$b_{ii} = K_H \cdot [\eta]_i^2 \dots\dots\dots \text{Equation 1.26}$$

$$[\eta]_i = \lim_{c_i \rightarrow 0} \frac{(\eta_{sp})_i}{c_i} \dots\dots\dots \text{Equation 1.27}$$

η_{red} , η_{sp} , η_i : viscosité réduite, viscosité spécifique et intrinsèque du polymère i respectivement

C_i ; concentration massique de la solution polymérique

K_H : constantes de Huggins exprimant les interactions segment- segment de chaîne

La linéarité de tracé de la viscosité réduite η_{red} en fonction de la concentration c des polymères indique la miscibilité du mélange. Le lissage de ces droites selon l'équation du Huggin, nous permet de déduire les valeurs des viscosités intrinsèques et les constantes de Huggins K_H dont la valeur est déterminée pour un couple (polymère solvant).

V.2.3.8.2 Approche de Krigbaum et Wall :

Krigbaum et Wall [203] ont déterminé une méthode approximative applicable pour des systèmes apolaires ternaires polymère-polymère-solvant et selon laquelle la viscosité réduite de mélange est donnée par :

$$(\eta_{red})_m = \frac{(\eta_{sp})_m}{C_m} = [\eta]_m + b_m \cdot C_m \dots\dots\dots \text{Equation 1.28}$$

$[\eta]_m$, C_m et b_m sont respectivement la viscosité réduite la viscosité intrinsèque du mélange, la concentration du mélange et le paramètre d'interaction polymère-polymère donné par la relation suivante :

$$b_m = W_1^2 b_{11} + W_2^2 b_{22} + 2 W_1 W_2 b_{12}^{exp} \dots\dots\dots \text{Equation 1.29}$$

$$b_{ii} = K_i [\eta]_i^2 \dots\dots\dots \text{Equation 1.30}$$

Avec :

K_i : constante de Huggins du constituant i

B_{11} , b_{22} : paramètre d'interaction polymère-solvant

W_2 , W_3 : fraction en poids de chaque polymère dans le mélange

B_{12}^{exp} : paramètre d'interaction expérimental polymère-polymère

Selon cette approche, la miscibilité des polymères pourra être prédire au moyen du paramètre Δb définie par

$$\Delta b = b_{1.2}^{exp} - b_{1.2}^{thé} \dots\dots\dots \text{Equation 1.31}$$

b_{12}^{exp} : paramètre d'interaction expérimental entre polymère 1 – polymère 2.

$b_{12}^{thé}$: paramètre d'interaction théorique entre polymère 1 – polymère 2, il est donné par la relation

$$b_{1.2}^{thé} = (b_{1.1} \times b_{1.2})^{1/2} \dots\dots\dots \text{Equation 1.32}$$

Le mélange de deux polymères est miscible si ($\Delta b < 0$), et non miscible si ($\Delta b > 0$).

V.2.3.8.3 Approche de Kraemer

L'approche de Kraemer donne la variation de la viscosité inhérente en fonction de la concentration selon la relation [204].

$$(\eta_{inh}) = \frac{1}{c} \ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = [\eta] - K_K \cdot [\eta]^2 \cdot c \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.33}$$

η : viscosité absolue de la solution polymérique ;

η_0 : viscosité absolue du solvant

K_K : constante de Kraemer, est une constante pour un système polymère-solvant-température

V.2.3.8.4 Approche de K.K. Chee

Chee, a développé une approche théorique basée sur la détermination d'un paramètre d'interaction défini par les équations [205].

$$\Delta B = b_{12}^{\text{exp}} - \frac{1}{2}(b_{11} + b_{22}) \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.34}$$

$$\Delta B = \frac{b - \bar{b}}{2w_1 w_2} \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.35}$$

b_{12}^{exp} : paramètre d'interaction viscosimétrique polymère 1 / polymère 2 expérimental

b_{ii} : paramètre d'interaction viscosimétrique polymère-solvant

$$b = w_1^2 b_{11} + w_2^2 b_{22} + 2w_1 w_2 b_{12} \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.36}$$

$$\bar{b} = K_H (\eta) \quad \dots\dots\dots \text{Equation 1.37}$$

Avec

K_H : constante de Huggins pour un constituant ;

K_1, K_2, K_m : constantes de Huggins pour les composantes de mélange et celle de mélange ;

w_1, w_2 : les rapports massiques des deux constituants du mélange ;

b_{11} et b_{22} : les pentes des droites de Huggins des polymères à l'état isolé ;

b_{12} : la pente de la droite de Huggins de mélange de polymère 1 et polymère 2.

Selon Chee, une valeur positive ou nulle de ΔB ($\Delta B \geq 0$), est une indication de la miscibilité du mélange, alors qu'une valeur négative, ($\Delta B < 0$), traduit la présence d'une séparation de phase.

Chee a également introduit un autre paramètre d'interaction viscosimétrique, μ , plus effectif, dans le cas où les valeurs des viscosités intrinsèques des constituants purs du mélange son suffisamment éloignées. Il a été défini par l'équation :

$$\mu = \frac{\left[\frac{b_m - b_{11}}{[\eta] - [\eta]_1} - \frac{b_{22} - b_{11}}{[\eta]_2 - [\eta]_1} \right]}{2([\eta]_2 - [\eta])} \dots\dots\dots \text{Equation 1.38}$$

b_m : paramètre d'interaction global entre les deux polymères ;

η_1, η_2 : viscosités des deux polymères, constituants du mélange.

Comme pour le paramètre ΔB , le système serait miscible pour des valeurs positives de μ et non miscible des valeurs négatives de μ .

V.2.3.8.5 Approche de Sun

Après Sun et al ont proposés une autres équation plus satisfaisante pour quantifier la miscibilité de deux polymères [206].

$$\alpha = K_m \frac{K_1[\eta]_1^2 w_1^2 + K_2[\eta]_2^2 w_2^2 + 2 (K_1 K_2)^{1/2} [\eta]_1 [\eta]_2 w_1 w_2}{\{[\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2\}^2} \dots\dots\dots \text{Equation 1.39}$$

K_1, K_2, K_m : constantes de Huggins des polymères 1 et 2 individuelle et celle du mélange ;

η_1, η_2 : viscosités des deux polymères, constituants du mélange.

L'approche suggère qu'un mélange est miscible pour des valeurs positives de α e non miscible dans le cas contraire

V.2.4 Nature des interactions entre les constituants d'un complexe

Les interactions macromoléculaires responsables de la formation des complexes peuvent être regroupées en trois classes distinctes :

- Les interactions entre les molécules chargées,
- Les interactions entre les résidus acides ou basiques des chaînes latérales des macromolécules
- Les interactions entre les autres chaînes latérales des macromolécules. Ces interactions peuvent être réparties également en fonction de leur intensité, de leur spécificité et de leur nature, attractive ou répulsive.

V.2.4.1 Interactions électrostatiques

La formation initiale de complexes macromoléculaires par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques est considérée comme une étape primordiale de la coacervation complexe.

Les interactions électrostatiques s'établissent entre des molécules portant des charges électriques opposées [207,208].

Les interactions électrostatiques peuvent être de type ion-ion, ion-dipôle ou dipôle-dipôle. L'énergie potentielle (V) de ces interactions dépend des charges portées par les molécules (Q_1 et Q_2) et de la distance entre les molécules (d) et de la constante diélectrique du milieu (ϵ).

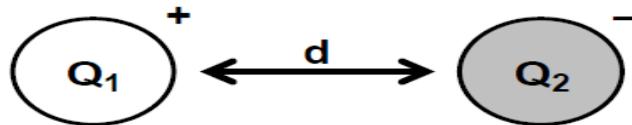


Figure 1. 32: illustration de l'interaction électrostatique entre deux charges Q_1 et Q_2 .

V.2.4.2 Interactions non-électrostatiques

D'autre part, dans certains mélanges, les complexes électrostatiques primaires peuvent être stabilisés par des interactions non-électrostatiques qui deviennent alors des interactions secondaires.

D'une manière générale, ces interactions peuvent s'établir à condition que les biopolymères sont suffisamment proches les uns des autres au sein du complexe électrostatique et que des groupements réactifs interagissent, c'est à dire peuvent entrer en contact [209].

V.2.4.3 Liaisons hydrogènes

Les liaisons d'hydrogène ou ponts hydrogènes sont des liaisons non covalentes, de type dipôle-dipôle. Les liaisons d'hydrogène ou ponts hydrogènes sont des liaisons non covalentes, elles ont un caractère ionique et font référence à une interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (N, O ou S) et un autre atome électronégatif.

De plus, les liaisons hydrogènes sont plus spécifiques que les interactions de Van der Waals car elles requièrent la présence de groupements donneurs et accepteurs d'atomes d'hydrogène supplémentaires [210].

V.2.4.4. Interactions hydrophobes

L'effet hydrophobe n'est pas une liaison mais un facteur thermodynamique qui favorise les interactions macromoléculaires. Les interactions hydrophobes sont en fait des forces indirectes qui favorisent le regroupement de molécules non polaires suite à des interactions entre des molécules polaires [211].

V.2.4.5 Les liaisons covalentes

Le lien covalent est permanent et spécifique. Il implique le partage d'électrons entre deux ou plusieurs atomes. Le lien covalent est court, entre 0,1 et 0,2 nm, et son énergie potentielle se situe entre 200 et 800 kJ·mol⁻¹. Généralement, ce type de liaison est obtenu par réaction chimique des groupements aminés des protéines avec les groupes carboxyliques des polysaccharides pour former une liaison de type amide [212].

V.2.4.6 Cas particuliers des interactions entre polysaccharides

Les paramètres d'interaction de la théorie de Flory-Huggins [213], permettent de connaître la nature attractive ou répulsive entre deux polymères. Le rapport entre l'enthalpie et l'entropie de mélange est grandement influencé par la concentration en polymère et détermine s'il y aura une séparation de phases. Lorsque deux polysaccharides anioniques sont dans une même solution, trois types de comportement peuvent être observés :

Premièrement, les deux polymères peuvent être en deux phases distinctes sans interagir, où chacune des phases est enrichie en l'un ou l'autre des polymères. Cet état, appelé incompatibilité thermodynamique ou séparation de phases ségrégative, existe lorsque les interactions entre polymères d'une même nature sont favorisées au détriment de celles entre polymères de natures différentes. Cette incompatibilité dépend des charges portées par chaque polymère, du pH, de la flexibilité des chaînes du polysaccharide, du poids moléculaire des polymères, de la concentration en sels ainsi que de la concentration en solides totaux.

Le deuxième cas, qui est occasionnellement observé, se produit lorsque les macromolécules forment un mélange homogène spontané sans interagir, qui est en constante compétition avec celui d'incompatibilité thermodynamique. Plus la différence entre les poids moléculaires des macromolécules augmente, plus le déséquilibre entre les forces attractives et répulsives s'accroît, et plus l'apparition d'une incompatibilité est favorisée entre les deux polymères.

Troisièmement et dernièrement, il peut y avoir présence de deux phases où les polymères de charges opposées se retrouvent principalement dans la même phase.

Cette compatibilité thermodynamique, ou séparation de phases associative, est caractérisée par la formation d'un complexe polysaccharide-polysaccharides.

Les interactions électrostatiques mises en évidence entre polysaccharides ont fait l'objet de plusieurs études pour mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la formation de ces complexes et leurs applications possibles dans différents domaines.

Les modèles d'Overbeek-Voorn (1957) et de Veis-Aranyi (1960) sont les deux théories majeures décrivant le phénomène de compatibilité thermodynamique [214,215].

V.2.5 Les facteurs influençant la nature des complexes polysaccharides

La complexation étant principalement suivie par des interactions électrostatiques entre les biopolymères lors de la formation des complexes macromoléculaires primaires, les paramètres physico-chimiques influençant ces interactions ont un effet important sur la séparation de phase.

Dans un premier temps, nous distinguerons des paramètres que nous qualifierons de physico-chimiques comme le pH, la force ionique, le ratio massique des macromolécules, la masse moléculaire des macromolécules, la densité de charge des macromolécules, et la concentration totale en biopolymères [216].

Dans un second temps, nous décrirons d'autres paramètres, de nature physiques, car ils mettent en jeu un ensemble de forces pouvant influencer la structure et la stabilité des complexes et coacervats. Il s'agit de la température, la pression, l'agitation et le temps d'agitation.

V.2.5.1 La force ionique

La miscibilité est apparente généralement à des forces ioniques plus faibles que l'incompatibilité et la séparation de phases associative [217]. Le nombre d'ions présents dans un mélange de biopolymères est un facteur très important affectant le phénomène de complexation car il intervient dans les composantes entropiques et enthalpiques de l'énergie libre de mélange.

V.2.5.2 Le pH

Le pH agit sur la charge des complexes en influençant le degré d'ionisation des groupes amines et carboxyliques. Une forte concentration en sels inhibe la formation de complexes en créant un effet d'écran électrostatique. De même, une force ionique insuffisante inhibe la complexation. En effet, la forte charge portée par les macromolécules induit une modification de leur configuration de manière à favoriser la formation d'agrégats et ce, au détriment des complexes. Les complexes formés peuvent être solubles ou insolubles dépendamment du degré de neutralisation des charges opposées. Des polymères fortement chargés, résultant de la variation du pH, auront une conformation modifiée qui les amènera à former des agrégats insolubles au détriment de la formation de complexes solubles [218].

V.2.5.3 La masse moléculaire des biopolymères

L'effet de la masse moléculaire des biopolymères sur la séparation de phase d'un système ternaire intervient au niveau du volume occupé par les molécules. Cette séparation de phase est obtenue plus facilement lorsque la masse moléculaire des biopolymères est grande.

Toutefois, afin de tenir compte de l'influence de ce paramètre, deux cas limites sont proposés. Si la masse moléculaire des biopolymères est trop faible, l'interaction se fera plutôt par simple pontage ionique plutôt que par formation de complexes électrostatique intermoléculaires.

Au contraire, si les masses moléculaires sont trop élevées, l'interaction conduira à la formation de précipités plutôt que de coacervats [219].

V.2.5.4 Influence de la concentration totale en biopolymères

La concentration totale en biopolymères est aussi un paramètre important dans le phénomène de complexation. Une concentration totale dépassant un seuil critique peut causer la suppression de la coacervation. Le système n'évolue plus vers une séparation de phase associative mais ségrégative.

En étudiant différents systèmes ternaires, démontra qu'il n'était pas possible de former des coacervats à des concentrations totales supérieures à 4 % (p/p).

Il devient thermodynamiquement inutile de former une phase concentrée en biopolymères si cette concentration est déjà obtenue avant séparation de phase. Cette valeur devrait sans doute être réévaluée en fonction des conditions physicochimiques du système [220].

V.2.5.5 Nature du polysaccharide

Les polysaccharides anioniques n'ont pas tous le même degré de compatibilité. Les polysaccharides sulfatés se lient plus fortement à une protéine au-dessus de son point isoélectrique, que les polysaccharides carboxylés [220].

V.2.5.6 La densité de charge des macromolécules

La formation de complexes est principalement influencée par un autre facteur qui est la densité des charges qui se localise sur les macromolécules. La densité de charges des biopolymères peut être définie comme le nombre de charges par unité de longueur. De plus, la charge nette des complexes influence la solubilité de ceux-ci dans leur milieu. Par exemple, si un polymère possède un excès de charge par rapport à un deuxième polymère, les complexes formés auront tendance à interagir avec le solvant. Par contre si les charges des deux polymères sont nulles, à ce moment on aura formation de complexes qui seront insolubles.

V.2.5.7 Les paramètres physiques

Nous venons de décrire les principaux paramètres physico-chimiques influençant la formation des complexes macromoléculaires entre les biopolymères.

D'autres paramètres, que nous désignerons de physiques, peuvent également contrôler la formation des complexes en agissant soit directement sur les macromolécules, soit sur les complexes. Ces principaux paramètres sont la température et la pression.

- **Température :** La température influence les interactions non coulombiennes. À titre d'exemple, les liaisons hydrogène sont favorisées par une diminution de la température alors que les interactions hydrophobes et liaisons covalentes sont favorisées par l'augmentation de la température. L'augmentation de la température peut aussi être indirectement bénéfique à la séparation de phase associative due à l'exposition de sites réactifs lors de la dénaturation des protéines ou au changement de conformation du polysaccharide. Ces changements peuvent favoriser les interactions électrostatiques associatives entre les polysaccharides.
- **Agitation et temps d'agitation :** l'effet de l'agitation ou de la vitesse d'agitation sur la formation de complexes macromoléculaires et de coacervats ont été mis en évidence dans plusieurs études, qui ont donné lieu à des résultats pour le moins contradictoires.

VI. Conclusion

Les polymères hydrosolubles présentent en milieu aqueux des propriétés intéressantes, dont la principale est leur bonne dissolution dans l'eau et par conséquent la modification des propriétés rhéologiques de cette solution aqueuse. Ces propriétés sont à l'origine de nombreuses applications industrielles notamment en pharmacie, agro-alimentaire, cosmétique, peinture et pétrole.

Au-delà des caractéristiques économiques (prix de vente, qualité reproductible...), le choix de domaine d'application des polymères hydrosolubles dépend essentiellement de leurs origines (synthétiques et naturels), et leurs propriétés (gélifiants, flocculants...etc.), la nature des groupements fonctionnels, leur masse molaire, la composition et la structure du polymère (linéaire, branché ou en étoile).

Les polymères hydrosolubles naturels, selon leurs structures présentent des propriétés très intéressantes en tant qu'épaississant, et viscosifiant, ce genre de polymères présentent aussi une stabilité thermique et mécanique, et sont compatibles avec un grand nombre de substances. Mais en parallèle ces polymères sont sensibles à la dégradation bactérienne et enzymatique, ce qui limite leurs utilisations.

Les polymères hydrosolubles synthétiques sont des supers absorbants en plus de leur pouvoir viscosifiant, ils présentent aussi une stabilité thermique à long terme : insusceptible à l'attaque bactérienne, cependant ils sont très sensibles à la dégradation sous l'effet du cisaillement ; ainsi qu'à l'hydrolyse avec les cations bivalents engendre une perte de viscosité.

La récupération assistée du pétrole par injection de polymère commence par la sélection du type de polymère, le choix se base sur le maintien du pouvoir viscosifiant, le coût et la capacité à résister les conditions physicochimiques ainsi à l'attaque de différents agents chimiques externes. Les polymères utilisés principalement pour augmenter la viscosité de la phase aqueuse sont des polymères synthétiques tels que les polyacrylamides et les biopolymères tels que les polysaccharides tels que le xanthane et les dérivés cellulosiques.

Le mécanisme régissant la viscosité est lié à une hausse du volume hydrodynamique grâce à des répulsions intrachânes, des enchevêtrements interchânes, etc., en présence de forte salinité ou d'une température d'utilisation élevée, ces polymères ne développent pas de forts enchevêtrements et répulsions, ce qui se traduit par une diminution forte de leur pouvoir viscosifiant surtout après avoir subi le cisaillement de l'étape de pompage.

Par ailleurs, ces polymères généralement ne présentent pas de propriétés viscoélastiques suffisantes pour assurer l'opération de récupération. Il faut augmenter le dosage de ces polymères à des niveaux trop élevés pour obtenir les propriétés désirées ce qui n'est pas viables économiquement. Afin d'améliorer les performances des polymères précédemment cités ; de nouvelles techniques de modifications chimiques de polymères font l'objet de nombreuses études afin de remédier ces problèmes qui sont liés à l'utilisation de ces polymères seuls. Parmi ces techniques, nous citons le greffage et la réticulation, le blending, l'ajout des additifs tel que les tensioactifs...etc.

VII. Références bibliographique

- [1] M.S. Kamal., A.S. Sultan., U.A. Al-Mubaiyedh., I.A. Hussein. Review on polymer flooding: Rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems. *Polymer Reviews*, vol 55, pp 491–530, 2015.
- [2] V. Alvarado., E. Manrique. Enhanced Oil Recovery: An Update Review. *Energies*, vol, 3, pp 1529–1575, 2010.
- [3] B. Wei., L.Romero-Zerón., D. Rodrigue. Mechanical Properties and Flow Behavior of Polymers for Enhanced Oil Recovery. *Journal of Macromolar Science*, vol53, pp625–644, 2014.
- [4] G.A. Pope. Recent Developments and Remaining Challenges of Enhanced Oil Recovery. *Journal of Petroleum Technology*, vol 63, pp 65–68, 2011.
- [5] A. Samanta., K. Ojha., A. Sarkar., A. Mandal. Mobility control and enhanced oil recovery using partially hydrolyzed polyacrylamide (PHPA). *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, vol 6, pp 245–258, 2013.
- [6] Q. Chen., Y.Wang., Z. Lu., Y. Feng. Thermo-viscosifying polymer used for enhanced oil recovery: Rheological behaviors and core flooding test. *Polymer Bulltin*, vol 70, pp 391–401, 2013.
- [7] G. Muller. Polymères hydrosolubles d'origine naturelle et synthétique. Relations structure / propriétés en solution. *Revue De L'Institut Francais Du Petrole*, vol 45, pp 703-717,1990.
- [8] M. Rinaudo. Solutions et gels polymères. *Actualité chimique*, mensuel mai 2008 - n° 319
- [9] Y. Nichiyama., P. Lanan., H. Chaney. Crystal Structure and Hydrogène Bonding Système, pp 9074-9082, 2002.
- [10] S. Krishnamoorthi., D. Mal., R.P. Singh. Characterization of graft copolymer based on polyacrylamide and dextran. *Carbohydrate Polymers*, pp 371-377, 2007.
- [11] N.B. Bensemra., A. Bedda., B. Belaabed. Caractérisation des mélanges PVC/PMMA. *Macromolecular Symposia*, vol 180, pp203-216, 2002.
- [12] F. Lounis., J. Chamieh., L. Leclercq., P. Gonzalez., H. Cottet. The Effect of Molar Mass and Charge Density on the Formation of Complexes between Oppositely Charged Polyelectrolytes. *Polymers*, vol 9, 2017.
- [13] N. Jarroux. Les polymères : différentes familles, propriétés et application, *Technique de l'ingénieur*, Vol AM4, 2008.
- [14] V.J. Morris., A.M. Stephen. Food polysaccharides and their application, Marcel Dekker edition, vol 34, pp 341-351, 1995.
- [15] J. William., J. Likos., E. Loehr., K. Akunuri. Engineering evaluation of polymer-based drilling fluids for application in missouri shale. *Research, Development and Technologie*, University of Missouri-Columbia. RDT 04-019, 2004.
- [16] T. Coviello., P. Matricardi., C. Marianecchi., F. Alhaique. Polysaccharide hydrogels for modified release formulations. *Journal of Controlled Release*, pp 5–24, 2007.
- [17] M. Khodja., M. Khodja-Sabre., J.P. Canselier, N. Cohaut et F. Bergaya. *Drilling Fluid Technology: Performances and Environmental Considerations. Products and Services; from R&D to Final Solutions*, 2010.
- [18] T. Jayanth., S. Malgorzata., B. Ziaja. An Experimental Investigation on use of Nanoparticles as Fluid Loss Additives in a Surfactant – Polymer Based Drilling Fluid. *European Association of Geoscientists & Engineers/Conference Proceedings, IPTC 2012: International Petroleum Technology Conference*, Feb 2012.
- [19] H.M. Zhengsong., Q.Z. Shen., W. H. Hanyi., Z. Wenhao Dai. Novel hydrophobic associated polymer based nano-silica composite with core–shell structure for intelligent drilling

fluid under ultra-high temperature and ultra-high pressure. *Progress in Natural Science: Materials International*, vol 25, pp 90-93, 2015.

[20] J. F. Argillier., H. Audibert., A. G. Duriez. Evaluation of Hp/Ht Drilling Fluid Formulations for Deep Drilling. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts*, vol 50, pp 481-489, 1995.

[21] P. Nguyenj. *Fluide de forage, techniques d'exploitation pétrolière : le forage*. Edition Technip 1993.

[22] K. Benyounes., A. Benchabane., A. Mellak. Caractérisation rhéologique de la bentonite de maghnia en suspension aqueuse sans et avec additifs anioniques. *Courrier du Savoir – N°10*, pp 51-57, 2010.

[23] M. fontanile., Y Gnanau. *Chimie et physicochimie des polymères*. Edition Dudon, 2002.

[24] Y. Mansoori., S.V. Atghia., M.R. Zamanloo., G. Imanzadeh., M. Sirousazar. Polymer clay nanocomposites: Free-radical grafting of polyacrylamide onto organophilic montmorillonite. *European Polymer Journal*, vol 46, pp 1844-1853, 2010.

[25] Aguilar., MI. J. Saez., M. Lorens., A. Soler, JF. Ortuno, V. Meseguer., A. Fuentes. Improvement of coagulation–flocculation process using anionic polyacrylamide as Coagulant aid. *Chemosphere*, vol 58, pp 47–56, 2005.

[26] A. Mansri., A. Bendraoua., A. Benmoussa., K. Benhabib. New Polyacrylamide [PAM] Material Formulations for the Coagulation/Flocculation/Decantation Process. *Journal of Polymers and the Environment*, vol 23, pp 580-587, 2015.

[27] B. Bolto., J. Gregory. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, vol 41, 2007.

[28] H. H. Li., J. Long., Z. H. Xu., J. H. Masliyah. Effect of molecular weight and charge density on the performance of polyacrylamide in low-grade oil sand ore processing, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol 86, pp 177-185, 2008.

[29] G. A. Burton., J. N. Basu Brian., R. E. Katherine., E. K. Sally., E. K. Nadelhoffer. Hydraulic Fracking : Are surface water impacts an ecological concern. *Environmental Toxicologie and Chemistry*, vol 33, pp 1679-1689, 2014.

[30] F.M. Michael., M. R. Krishnan., W. Li., E. H. Alsharaeh. Une revue sur les composites polymère-nanocharges dans le développement d'agents de soutènement de sable revêtus pour la fracturation hydraulique. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol 83, 2020.

[31] J.R. Responsable., S. Palchoudhury. Une méthode facile et économique pour la séparation des mélanges huile-eau à l'aide de nanoparticules d'oxyde de fer revêtues de polymère. *Environ. Science and Technologie*, vol 48, pp 14558–14563, 2014.

[32] M.R. Gouvêa., C. Ribeiro., C.F. de Souza., I. Marvila-Oliveira., N. Lucyszyn., M.R. Sierakowski. Rheological behavior of borate complex and polysaccharides. *Materials Science and Engineering: C*, vol 29, pp 607-612, 2009.

[33] M.A. Ahmad., A. Iqbal. Water soluble polymers (oil recovery applications). *Polymeric Materials Encyclopedia*. Editor. Joseph Salamone, 1996, CRC press.

[34] B.K. Maitin. Eighth symposium on EOR. SPE/DOE 24118, Tulsa Oklahoma, 1992.

[35] A. M. Firozjahi., H.R. Saghafi. Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: Fundamentals, experimental and numerical simulation. *Petroleum*, vol 6, pp 115-122, 2020.

- [36] R. Seright., M. Scheult., T. Talashek. Injectivity characteristic of EOR polymers. SPE Reservoir Evaluation & Engineering. SPE 115142, 2009.
- [37] S.Y. Zhou., A.L. Xu. e, Y.J. Zhao, Q.W. Wang., Y. Chen., M.S. Li., W.H. Xing. Competitive adsorption of Hg (2+), Pb (2+) and Co (2+) ions on polyacrylamide / attapulgate, Desalination, vol 270, pp 269-274, 2011.
- [38] S.S. Randall., J.M. Seheult., T. Talashek. Injectivity characteristics of EOR polymers. SPE. Reservoir Evaluation & Engineering, vol 12, pp 783-792, 2009.
- [39] W.T. Osterloh., E.J. Law. Polymer Transport and Rheological properties for polymer flooding the North Sea Captain field SPE 39694. Tulsa Oklahoma, society of petroleum Engineers. SPE/DOI. Improved oil recovery symposium, 1998.
- [40] L. Renqing. Development of enhanced oil recovery in Daqing. Journal of Petroleum and Gas Engineering, vol 4, pp. 46-50, 2013.
- [41] D. Wang., G. Wenxiang., W.H. Xia., H. Yin. The influence of viscoelasticity on displacement efficiency -from micro- to macro scale. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, California, U.S.A, SPE-109016-MS, 2007.
- [42] C. Mothé., D. Z. Correia1., F. P. de França., A. T. Riga. Thermal and Rheological Study of polysaccharides for enhanced oil recovery. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 85, pp 31–36, 2006.
- [43] P. Praleya., E. Das. Improved Oil Recovery Through Development of Gum-based Relative Permeability Modifier Block the Water and not the Revenue. International Journal of Engineering Research & Technology, vol 4, pp 311-314, 2015.
- [44] P. Druetta., P. Tesi., C. De Persis., F. Picchioni. Methods in Oil Recovery Processes and Reservoir Simulation. Advances in Chemical Engineering and Science, vol 6, 2016.
- [45] A. I. Dupas., J.-F. Argillier1., T. Aubry. Mechanical Degradation Onset of Polyethylene Oxide Used as a Hydrosoluble Model Polymer for Enhanced Oil Recovery. Oil & Gas Science and Technology, vol 67, pp 931-940, 2012.
- [46] Y. Zhang., X.P. Wang., H.Y. Liu., J.A. Tang., L. Jiang. Interfacial rheology investigation of polyacrylamide-surfactant interactions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering A spectrs, vol 132, pp 9-16, 1998.
- [47] V. Babak., E. Skotnikova., S. Pelletier., P. Hubert., E. Dellacherie. Hydrophobically associating alginate derivatives: surface tension properties of their mixed aqueous solutions with oppositely charged surfactants. Journal of Colloid and Interface Science, vol 225, pp 505-510, 2000.
- [48] G. Hublik. Xanthan. Polymer Science A: Comprehensive Review, vol 10, pp 221-229, 2012.
- [49] A. Becker., F. Katzen., Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical /genetic perspective. Applied Microbiology and Biotechnology, vol 50, pp 145-152, 1998.
- [50] E. Galindo., B.C. Torrestrana., A. Garcia-Rejon. Rheological characterization of xanthan fermentation broths and their reconstituted solutions. Bioprocess Engineering, vol 4, pp 113-118, 1989.
- [51] G. Waldemar., T. Zdzisław., G. Paweł., M. Stanisław., P. Stanisław. The influence of xanthan gum on rheology and microstructure of heat-induced whey proteins gels. Food Science and Technology, vol 6, 2003.

- [52] S Jean-Luc. Gomme xanthane : agent viscosifiant et stabilisant. Techniques de l'Ingénieur. F4 300, 2008.
- [53] R. Badwaik., Hemant., G. Kumar., Tapan., T. Nakhate., Kartik., Kashyap., Pranita. K. Tripathi., Dulal. Xanthan Gum and Its Derivatives as a Potential Bio-polymeric Carrier for Drug Delivery System. *Current Drug Delivery*, vol 10, pp 587-600, 2013.
- [54] L. Hao., D. Athinuwat., K. Johnson., L. Cursino., T. J. Burr., P. Mowery. Xylella fastidiosa pil-chp operon is involved in regulating key structural genes of both type I and IV pili. *Journa of Grapevine Research*, vol 56, pp 55–62, 2017.
- [55] B. Katzbauer. Properties and applications of xanthan gum. *Polymer Degradation and Stability*, vol 59, pp 81-84, 1998.
- [56] K.C. Basavaraju., T. Demappa., S.K. Rai. Miscibility studies of polysaccharide Xanthan gum and PEO (polyethylene oxide) in dilute solution. *Carbohydrate Polymers*, vol 69, pp 462–466, 2007.
- [57] F. Garcia-Ochoa., V. E. Santos., J. A Casas., E. Gomez. Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology Advances*, vol 18, pp 549-579, 2000.
- [58] M. Papagianni., S. K. Psomas., L. Batsilas., S. V. Paras., D. A. Kyriakidis., M. L. Kyriakides. Xanthan production by Xanthomonas Campestris in batch cultures. *Process Biochemistry*, vol 37, pp 73-80, 2001.
- [59] J. A. Casas., V. E. Santos., F. Garcia-Ochoa. Xanthan gum production under several operational conditions: molecular structure and rheological properties. *Enzyme and Microbial Technology*, vol 26, pp 282-291, 2000.
- [60] T. Sato., T. Norisuye. H. Fujita. Double-stranded helix of xanthan; dimentionel and hydrodynamic properties in 0,1M aqueus sodium chloride. *Macromolecules*, vol 17, pp 2696-2700, 1984.
- [61] E. R. Morris., D. A. Rees., G. Young., M. D. Walkinshaw., A. Darke. Order-disorder transition for a bacterial polysaccharide in solution. A role for polysaccharide conformation in recognition between Xanthomonas pathogen and its plant host. *Journal of Molecular Biology*, vol 110, pp 1-16, 1977.
- [62] A. Terri., Camesano., K. J. Wilkinson. Single Molecule Study of Xanthan Conformation Using Atomic Force Microscopy. *Biomacromolecules*, vol 4, pp 1184-1191, 2001.
- [63] E. Galindo., B.C Torrestrana., A. Garcia-Rejon. Rheological characterization of xanthan fermentation broths and their reconstituted solutions. *Bioprocess Engineering*, vol 4, pp 113-118, 1989.
- [64] K. Shatwell., I. W. Sutherland., I. C. M. Dea., S. B. Ross-Murphy. The influence of acetyl andpyruvate substituents on the helix coil transition behaviour of xanthan. *Carbohydrate Research*, vol 206, pp 87-103, 1990.
- [65] B. Causse., L. Spadini., M.F.J. Martins., Th. Lenoir, A. Heyraud, C. Delolme. Xanthan exopolysaccharide: Acid–base reactivity related to structure and conformation. A model for understanding the reactivity of degraded and colloidal soil organic matter. *Chemical Geology*, vol 359, pp150-158, 2013.
- [66] C. D. Borges., R. C. M. de Paula., J. P. A. Feitosa., C. T. Vendruscolo. The influence of thermal treatment and operational conditions on xanthan produced by X. arboricola pv pruni strain 106. *Carbohydrate Polymers*, vol 75, pp 262-268, 2009.

- [67] I. Capron., G. Briigand., G. Muller. About the native and renatured conformation of xanthane exopolysaccharide. *Polymer*, vol38, pp 5289-5295, 1997.
- [68] S. Desplanques., M. Grisel., C. Malhiac., F. Renou. Stabilizing effect of acacia gum on the xanthan helical conformation in aqueous solution. *Food Hydrocolloids*, vol 35, pp 181-188, 2014.
- [69] A.M. González., A. Kozina. Influence of aggregation on characterization of dilute xanthan solutions. *International Journal of Biological. Macromolecules*, vol 105, pp 834-842, 2017.
- [70] B. Launay., G. Cuvelier., S. Martinez-Reyes. Viscosity of locust bean, guar and xanthan gum solutions in the Newtonian domain: a critical examination of the log ([eta]sp) o-log c[[eta]] o master curves. *Carbohydrate Polymers*, vol 34, pp 385-395, 1997.
- [71] M. Milas., M. Rinaudo., B. Tinland. The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions. *Polymer Bulletin*, vol 14, pp 157-164, 1985.
- [72] H. A. Khouryieh., T. J. Herald., F. Aramouni., S. Alavi. Intrinsic viscosity and viscoelastic properties of xanthan/guar mixtures in dilute solutions: Effect of salt concentration on the polymer interactions. *Food Research International*, vol 40, pp 883-893, 2007.
- [73] T. Lund., J. Lecourtier., G. Muller. Properties of xanthan solutions after long-term heat treatment at 90°C. *Polymer Degradation and Stability*, vol 27, pp 211-225, 1990.
- [74] J. O. Carnali. A dispersed anisotropic phase as the origin of the weak-gel properties of aqueous xanthan gum. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 43, pp 929-941, 1991.
- [75] Acrylamide. First listed in the sixth annual report on carcinogens, eleventh edition, CASNO.79-06-1. 1991.
- [76] M. Paule. Acrylamide polymerization. Bio-Rad laboratorie CA94547, USA, 1997.
- [77] A.M. Mansour., R. S. Al-Maamari., A S. Al-Hashmi., A. Zaitoun., H. Al-Sharji. In-situ rheology and mechanical degradation of EOR polyacrylamide solutions under moderate shear rates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol 115, pp 57-65, 2014.
- [78] B. Sarsenbekuly., W. Kang., H. Fan., H. Yang., C. Dai., B. Zhao., S.B. Aidarova. Study of salt tolerance and temperature resistance of a hydrophobically modified polyacrylamide based novel functional polymer for EOR. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 514, pp 91-97, 2017.
- [79] Z.Zhu., O.Jian., S. Paillet., J. Desbrieres. Hydrophobically modified associating polyacrylamide (HAPAM) synthesized by micellar copolymerization at high monomer concentration. *European Polymer Journal*, vol 43, pp 824-834, 2007.
- [80] A.N. El-hoshoudy. Synthesis of acryloylated starch-g-poly acrylates crosslinked polymer functionalized by emulsified vinyltrimethylsilane derivative as a novel EOR agent for severe polymer flooding strategy. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol 123, pp 124-132, 2019.
- [81] V.F. Kurenkov., V.A. Myagchenkov. Acrylamide polymerization and applications. *Polymeric Materials Encyclopedia*. Ed Joseph Salamone, CRC press, 1996.
- [82] A. Mühlebach., B. Müller., C. Pharisa., M. Hofmann., B. Seiferling., D. Guerry. New water-soluble photo crosslinkable polymers based on modified poly (vinyl alcohol). *Polymer Chemistry*, vol 35, pp 3603-3611, 1997.
- [83] A. Giz., C. Huceste., A. Giz., A. Alb, J.L Brousseau., W.F. Reed. Kinetics and Mechanisms of Acrylamide Polymerization from Absolute, Online Monitoring of Polymerization Reaction. *Macromolecules*, vol 34, pp 1180-1191, 2001.

- [84] J. Bartoň., M. Stillhammerová. Effect of Polymer Additive on Inverse Microemulsion Polymerization of Acrylamide. *Chemical Papers*, vol 50, pp 41 -44, 1996.
- [85] J. Z. Zhen., Z. JunRen. Cationic polyacrylamide: synthesis and application in sludge dewatering treatment: a review. *Asian Journal of Chemistry*, vol 26, pp.629-633, 2014.
- [86] G. Joshi., S. Naithani., V.K. Varshney., S.B. Surendra., V. Rana., P.K. Gupta. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose from office waste paper: A greener approach towards waste management. *Waste Management*, vol 38, pp 33-40, 2015.
- [87] M. C. I. Amin., R. M. Soom., I. Ahmed., H. H. Lian. Carboxymethyl Cellulose from Palm Oil Empty Fruit Bunch – Their Properties and Use as A Film Coating Agent. *Jurnal Sains Kesihatan Malaysia*, vol 4, pp 53-62, 2007.
- [88] A.H. Saputra., L. Qadhayna., A. B. Pitaloka. Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose (CMC) from Water Hyacinth Using Ethanol-Isobutyl Alcohol Mixture as the Solvents. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol 5, 2014.
- [89] S.A. Asl., M. Mousavi., M. Labbaf. Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Cellulose from Sugarcane Bagasse. *Journal of Food Process Technology*, vol 8, 2017.
- [90] M. M. Robbert., G. J. Klaassien., Kooijman., M. Laura., J. H. Heeres. Experimental Studies on the Carboxymethylation of Arrowroot Starch in Isopropanol-Water Media. *Starch*, vol 55, pp 495-503, 2003.
- [91] C. Ernest., Agwamba., M. Achor., A.M. Sokoto. Optimisation de Taguchi du processus de carboxyméthylation et efficacité de la réaction d'effet sur la capacité de gonflement. *Journal Asiatique des Sciences Appliquées*, vol 07, pp 528-536, 2019.
- [92] R. Reeves., R. Boyer., L. Lombardo., A. Ribeiro. Synthesis and Characterization of Carboxymethylcellulose-Methacrylate Hydrogel Cell Scaffolds. *Polymers*, vol 6, pp 252-264, 2010.
- [93] E. Rossi., Ú.M. Rojo., P. Cerrutti., M.L. Foresti., M.I. Errea. Carboxymethylated bacterial cellulose: An environmentally friendly adsorbent for lead removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, vol 161, pp 1355-1359, 2019.
- [94] C.H. Andrew. Sodium carboxymethyl cellulose: Chemistry, Functionality, and Applications. Food Ingredients Group, Hercules Incorporated Wilmington, Delaware 1998.
- [95] T.L. Hughes., T.G. Jones., O.W. Houwen. The Chemical Characterization of CMC and Its Relationship to Drilling-Mud Rheology and Fluid Loss. *Materials Science. SPE Drilling & Completion*, vol 3 pp157-164, 1993.
- [96] J. Marie G., Vasquez., P. Terence., Tumolva. Synthesis and Characterization of a Self-Assembling Hydrogel from Water-Soluble Cellulose Derivatives and Sodium Hydroxide/Thiourea Solution. *American Journal of Chemistry*, vol 5, pp 60-65, 2015.
- [97] F. Bianca., M. Paulo., VO de Toledo. Denise., F.S. Petri. Aérogels à base d'hydroxypropylméthylcellulose : synthèse, caractérisation et application comme adsorbants pour les polluants des eaux usées. *Polymères Glucidiques*, vol 155, pp 173-181, 2017.
- [98] J. Zhou., Y. Qin., S. Liu., L. Zhang. Homogenous synthesis of hydroxyethylcellulose in NaOH/urea aqueous solution. *Macromolecular Bioscience*, vol 5, pp 84-90, 2006.
- [99] G. Couarraz., J.L. Grossiord., N. Huang. *Initiation à la rhéologie*. Lavoisier 4^{ème} édition 2014.

- [100] M. Glicksman. Food Hydrocolloids, 1st Edition, Published by CRC Press 2021. ISBN 9780367258894.
- [101] J. Mouecoucou., C. Villaume, H.M. Bau, J.P. Nicolas, L. Mejean ; Effets des alginates et des carraghénates de sodium associés aux protéines de soja sur le coefficient d'efficacité protéique (CEP). Report Nutr Dev, vol 30, pp 541- 547, 1990.
- [102] Y. Wang., Z. Ahmed., W. Feng., C.Li., S. Song. Physicochemical properties of exopolysaccharide produced by *Lactobacillus kefiranofaciens* ZW3 isolated from Tiber Kefer. International Journal of Biological Macromolecules, vol 43, pp 283-288, 2008.
- [103] E. Rotureau., C. Chassenieux., E. Dellacherie., A. Durand. Neutral Polymeric Surfactants Derived from Dextran: A Study of Their Aqueous Solution Behavior. Macromolecular Chemistry and Physics, vol 206, pp 2038 – 2046, 2005.
- [104] G. Champetier., L. Monnerie. Introduction à la chimie macromoléculaire. Edition Masson, 1969.
- [105] M. Sikora., S. Kowalski. Polysaccharide-polysaccharide hydrocolloids interactions. Starch: Achievements in Understanding of Structure and Functionality, pp 106-126, 2007.
- [106] N. Midoux. Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. Edition Technip, 1993.
- [107] E.R. Morris., In P. Harris. Mixed polymer gels. Journal of Food gels, pp 291-359, 1990.
- [108] B. Vandita Pai., A.S. Khan. Gelation and rheology of xanthane/enzyme-modified guar blends. Carbohydrates polymer. Vol 49, pp 207-216, 2002.
- [109] Rhéologie et mise en forme des polymères. Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne LIMATB, 2010.
- [110] J. Le fevbr., J.L. Doublier. Rheological behavior of polysaccharides. Laboratoire de Physico-Chimie des Macromolecules INRA, France, 2001.
- [111] K. Liang., P. Han., Q. Chen., X. Su., Y. Feng. Comparative Study on Enhancing Oil Recovery under High Temperature and High Salinity : Polysaccharides Versus Synthetic Polymer, vol 4, pp 10620-10628, 2019.
- [112] M.T. Angaji., A. Karimi. Improved oil recovery via polymer nano gel. Flooding from fractured oil wet Iranian carbonate formation NIOC. Iranian Petroleum Industry press, 2006.
- [113] C. H., A.B. Thompson. Density and Viscosity of Hydrous Magmas and Related Fluids and their Role in Subduction Zone Processes. Journal of Petrology, vol 52, pp 1333-1362, 2011.
- [114] A. Hill, J. Selb. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. Macromolecules, vol 26, pp 4521–4532, 1993.
- [115] M.P. Stevens. Polymer Chemistry : an introduction 3rd édition. Oxford University press 1999.
- [116] R. Ndjouenkeu., J. O. A. Gbikeloluwa., B. Oguntimein. Emulsifying properties of three African food hydrocolloids: okra (*Hibiscus esculentus*), dika nut (*Irvingia gabonensis*), and khan (*Belschmiedia* sp.). Plant Foods for Human Nutrition, vol 51, pp245-255, 1997.
- [117] P. Daripa. An optimal viscosity profile in enhanced oil recovery by polymer flooding. International Journal of Engineering Science, vol 42, pp 2029-2039, 2004.
- [118] C. K. Taylor., H.A. Nasr-El-Din. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery. Journal of Petroleum Science and Engineering, vol 19, pp 265-280, 1998.

- [119] A. Aguirre-Cruz., G.M. Montealvo., J. Solorza-Feria., L. A. Bello-Pérez. Effect of carboxymethylcellulose and xanthan gum on the thermal, functional and rheological properties of dried nixtamalised maize masa. *Carbohydrate Polymers*, vol 62, pp 222–231, 2005.
- [120] A.B. Rodd., D.E. Dunstan., D.V. Boger. Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate Polymers*, vol 42, pp 159-174, 2000.
- [121] W. J. Frith., A. Lips. The rheology of concentrated suspensions of deformable particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol.61, pp 161-189, 1995.
- [122] R. Alcalde., Gregorio García., Mert Atilhan., Santiago Aparicio. Systematic Study on the Viscosity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol 54, pp 10918–10924, 2015.
- [123] In Y. Bae., I.K. Oh., S. Lee, S.H. Yoo., H. G. Lee. Rheological characterization of levan polysaccharides from *Microbacterium laevaniformans*. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol 42, pp 10-13, 2008.
- [124] C. Chai., J. Lee., Q. Huang. The effect of ionic strength on the rheology of pH-induced bovine serum albumin/ κ -carrageenan coacervates. *LWT-Food Science and Technology*, vol 59, pp 356-360, 2014.
- [125] W. Wang., M. Shen., L. Jiang., Q. Song., S. Liu., M. Xie., J. Xie. Rheological behavior, microstructure characterization and formation mechanism of *Mesona blumes* polysaccharide gels induced by calcium ions. *Food Hydrocolloids*, vol 94, pp136-143, 2019.
- [126] J. Mierczyńska., J. Cybulska., B. Sołowiej., A. Zdunek. Effect of Ca^{2+} , Fe^{2+} and Mg^{2+} on rheological properties of new food matrix made of modified cell wall polysaccharides from apple. *Carbohydrate Polymers*, vol 133, pp 547-555, 2015.
- [127] M.T. Nickerson., A.T. Paulson. Rheological properties of gellan, κ -carrageenan and alginate polysaccharides: effect of potassium and calcium ions on macrostructure assemblages. *Carbohydrate Polymers*, vol 58, pp 15-24, 2004.
- [128] Interaction solide liquide dans les milieux poreux. Edition technip, Nancy 6-7 février 1984.
- [129] H. A. Nasr-El-Din., K. Green., L. Schramm. The Alkali/ Surfactant/ Polymer Process: Effects of Slug Size, Core Length and à Chase Polymer. *Oil & Gas Science and Technology*. IFP press, vol 49, pp 359-377, 1994.
- [130] A. Sinquin., P. Hubert. E. Dellacherie. Amphiphilic derivatives of alginate: Evidence for intra- and intermolecular hydrophobic associations in aqueous solution. *Langmuir*, vol 9, pp 3334-3337, 1993.
- [131] A. Durand. Aqueous solutions of amphiphilic polysaccharides: Concentration and temperature effect on viscosity. *European Polymer Journal*, vol 43, pp 1744-1753, 2007.
- [132] A.L. Kjoniksen., N. Beheshti., H. K. Kotlar., K. Zhu., B. Nystrom. Modified polysaccharides for use in enhanced oil recovery applications. *European Polymer Journal*, vol 44, pp 959-967, 2008.
- [133] S. Jean-Luc. Gomme xanthane : agent viscosifiant et stabilisant. *Techniques de l'Ingénieur*. F4 300, 2008.
- [134] S. A Frangou., E. R. Morris., D. A. Rees., R. K. Richardson., S. B. Ross-Murphy. Molecular origin of xanthan solution rheology: Effect of urea on chain conformation and interactions. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, vol 20, pp 531-538, 1982.

- [135] G. Holzwarth., J. Ogletree. Pyruvate-free xanthan. *Carbohydrate Research*, vol 76, pp 277-280, 1979.
- [136] M. Tako., S. Nakamura. Rheological properties of depyruvated xanthan in aqueous solution. *Agricultural and Biological Chemistry*, vol 52, pp 1585-1586, 1988.
- [137] D. Kumar., J. Pandey., V. Raj., P. Kumar. A Review on the Modification of Polysaccharide Through Graft Copolymerization for Various Potential Applications. *The Open Medicinal Chemistry Journal*, vol 11, pp 109-126, 2017.
- [138] A. N. kurnool., A. Acharya., B. Ramesh. Approaches to Modify the Nature of Xanthan Gum and Characterizations to Improve its Functionality. *Journal of Pharmaceutical. Science. & Research*, vol 11, pp 15-20, 2019.
- [139] I. Lacik., J. Selb., F. Candau. Compositional heterogeneity effects in hydrophobically associating water-soluble polymers prepared by micellar copolymerization. *Polymer*, vol 36, pp 3197-3211, 1995.
- [140] M.R. Gouvêa., C. Ribeiro., C.F. de Souza., I. Marvila-Oliveira., N. Lucyszyn., M.R. Sierakowski. Rheological behavior of borate complex and polysaccharides. *Materials Science and Engineering*, vol 29, pp 607-612, 2009.
- [141] A. A. Alquraishia, D.F. Alsewailamb. Xanthan and guar polymer solutions for water shut off in high salinity reservoirs. *Carbohydrate Polymers*, vol 88, pp 859- 863, 2012.
- [142] M. Rinaudo., A. Moroni. Rheological behavior of binary and ternary mixtures of polysaccharides in aqueous medium. *Food Hydrocolloids*, vol 23, pp 1720-1728, 2009.
- [143] E. Chornet., D. Rodrigue., A. Martinez. Viscoelastic properties of dispersed chitosane / xanthane hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, vol 61, pp 586-595, 2007.
- [144] K. D. Branham., D. L Davis., J. C. Middleton., C. L. McCormick. Water-soluble polymers: Investigation of the effects of polymer microstructure on the associative behaviour of amphiphilic terpolymers of acrylamide, acrylic acid and N-[(4-decyl) phenyl] acrylamide. *Polymer*, vol 35, pp 4429-4436, 1994.
- [145] I. Colinet., V. Dulong., T. Hamaide., D. Le Cerf., L. Picton. New amphiphilic modified polysaccharides with original solution behaviour in salt media. *Carbohydrate Polymers*, vol 75, pp 454-462, 2009.
- [146] J. Desbrieres., C. Martinez., M. Rinaudo. Hydrophobic derivatives of chitosan: Characterization and rheological behaviour. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol 19, pp 21-28, 1996.
- [147] L. Choplin., P. Hubert., A. Page., M. C. Houzelle., A. Siquin., P. Marchal., E. Dellacherie. Rheological Study of Aqueous Solutions of Hydrophobically-Associating Derivatives of Propylene Glycol Alginate (Pga). *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, vol 52, N° 2, 1997.
- [148] M. Abbasian., B. Massoumi., R. Mohammad., R. H. Samadian., M. Jaymand. Scaffolding polymeric biomaterials: Are naturally occurring biological macromolecules more appropriate for tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol 134, pp 673-694, 2019.
- [149] X.L. Qian., J.Z. Su., W.H. Wu., C.M. Niu. Aqueous solution viscosity properties of hydrophobically modified xanthan gum HMXG-C8. *Oilfield Chemistry*, vol 24, pp 154-157, 2007.

- [150] J.F. Argillier., A. Audibert., J. Lecourtier., M. Moan., L. Rousseau. Solution and adsorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 113, pp 247-257, 1996.
- [151] K. Bhari., P.K. Pandey., R. Kumar., K. Taunk. Graft copolymerization of acrylamide onto xanthan gum. *Carbohydrate Polymer*, vol 46, pp 185-189, 2001.
- [152] Y. Li., T. Jank. Hydrophobically modified polyacrylamide-co-poly (acrylic acid) on addition of surfactant and variation of solution pH. *American Chemical Society*, vol 20, pp 4859–4866, 2004.
- [153] M. Agarwal., R. Srivinasan., A. Mishra. Synthesis of plantago psyllium mucilage grafted poly(acrylamide) and its efficiency in tannery and domestic waste water. *Polymer Research*, vol 9, pp 69-73, 2002.
- [154] H. Mittal., S. Sinha Ray., M. Okamoto. Recent Progress on the Design and Applications of Polysaccharide-Based Graft Copolymer Hydrogels as Adsorbents for Wastewater Purification. *Macromolecular Materials and engineer*, vol 301, pp 496-522, 2016.
- [155] E. Volpert., J. Selb., F. Candau. Associating behaviour of polyacrylamides hydrophobically modified with dihexylacrylamide. *Polymer*, vol 39, pp 1025-1033, 1998.
- [156] M.S. Ana., H. Maia., V.M. Silva., S. Priscila., C. Rosangela., C. Balaban. Study of the reaction of grafting acrylamide onto xanthan gum. *Carbohydrate Polymers*, vol 90, pp 778-783, 2012.
- [157] A.N. El-hoshoudy., S.M. Desouky., A.M. Attia., S. Gomaa. Synthesis and Evaluation of Xanthan-G-Poly (Acrylamide) Co-Polymer for Enhanced Oil Recovery Applications. *Petroleum & Petrochemical Engineering Journal*, vol 3, 2018.
- [158] M. A. Colinet., R. Srinivasan., M. Bajpai., D. Rashmi. Use of polyacrylamide grafted plantago psyllium mucilage as a flocculants for treatment of textile wastewater. *Colloid Polymer Science*, vol 282, pp 722-727, 2004.
- [159] J. Manoel., C. da Feira., J. Maria Klein., M. M. de Camargo Forte. Ultrasound-assisted synthesis of polyacrylamide-grafted sodium alginate and its application in dye removal. *Polímeros*, vol 28, pp 139-146, 2018.
- [160] F. Anjum., S.A. Mohammad., S. M. Shahid., J. Hermanpotgieter., H. Z EJafer., S. Ercisli., M. Zia. Microwave irradiated copolymerization of Xanthan gum with acrylamide for colonic drug delivery. *Bioresource*, vol 10, pp 1434-1451, 2015.
- [161] V. Singh., A. Tiwari., S. Pandey., S.K. Singh. Peroxydisulfate initiated synthesis of potato starch-graft-poly(acrylonitrile) under microwave irradiation. *Express Polymer Letters*, vol 1, pp 51-58, 2007.
- [162] A. F. Benkaci., A. Baaliouamer., B.Y. Meklati. Kinetic study of microwave extraction of essential oil of *Nigella sativa*. Short communication. *Chromatographia*, vol 64, pp 227-231, 2006.
- [163] B. Jayashree., V. Kumar., Y.K. Bhardway., N.K. Goel., K.A. Dubey. Radiation induced grafting of acrylamide onto guar gum in aqueous medium: synthesis and characterization of grafted polymer guar-g-AAm. *Radiation Physics and Chemistry*, vol 76, pp 1624-1630, 2007.
- [164] H.R. Badwaik., A. Alexander., Kalyani Sakure. Understanding the Significance of Microwave Radiation for the Graft Copolymerization of Acrylamide on Carboxymethyl Xanthan Gum. *Current Microwave Chemistry*, vol 6, pp 13-22, 2019.

- [165] G. U. Rani., S. Mishra., G. S. UshaJha. Polyacrylamide grafted Agar: Synthesis and applications of conventional and microwave assisted technique. *Carbohydrate Polymers*, vol 90, pp 784-791, 2012.
- [166] A. Arfan., L. Paquin., J.P. Bazureau. Acidic task specific ionic liquid as catalyst of microwave assisted solvent free Biginelli reaction. *Russian Journal of Organic Chemistry*, vol 43, pp 1058-1064, 2007.
- [167] G. Sena., S. Mishra, U. Jha, S. Pal. Microwave initiated synthesis of polyacrylamide grafted guar gum (GG-g-PAM) characterizations and application as matrix for controlled release of 5-amino salicylic acid. *International journal of biological macromolecules*, vol 47, pp 164-170, 2010.
- [168] G. Huacai., P. Wan., L. Dengke. Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency. *Carbohydrate Polymers*, vol 66, pp 372-378, 2006.
- [169] E. Venerkova., E. Pacheroova., S. Toma. Examination of the Perkin reaction under microwave irradiation. *Chemistry Papers*, vol 4, pp 257-259, 1999.
- [170] A. Kumar., Singh.K., Ahuja.M. Xanthan-g-poly(acrylamide): microwave assisted synthesis, characterization and in vitro release behavior. *Carbohydrate Polymers*, vol 76, pp 261-267, 2009.
- [171] M. Fontanille., Y. Gnanou. Mélanges de polymères Structure morphologique des polymères. *Technique d'ingénieur*, 2009.
- [172] D. Benjamin., E. Y. N. Abu-Thabit., C. Ndidi., Ngwuluka. Responsive polyelectrolyte complexes based on natural polysaccharides for drug delivery applications. *Woodhead. Publishing Series in Biomaterials*, vol 1, pp 267-287, 2018.
- [173] L.A Utracki., B.D. Favis. Polymer Alloys and Blends. In: Cheremisinoff, N.P., Ed., *Hand Book of Polymer Science and Technology*, vol 4, pp121-202, 1989.
- [174] E. Schwach., L. Avérous. Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties, *Polymer International*, vol 53, pp 2115–2124, 2004.
- [175] L. A. Utracki. Thermodynamics of Polymer Blends. *Polymer blends handbook*, vol 1, pp 171-289, 2002.
- [176] U. Sundararaj., C. W. Macosko., D. Breakup. Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. *Macromolecules*, vol 28, pp 2647–2657, 1995.
- [177] J. Victor., P. Morris., J. Wilde. Interactions of food biopolymers. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol 2, pp 567-572, 1997.
- [178] E. R. Morris. Functional Interactions in Gelling Biopolymer Mixtures. *Modern Biopolymer Science*, pp 167-198, 2009.
- [179] F.M. Goycoolea., E.R. Morris., M.J. Gidley. Screening for synergistic interactions in dilute polysaccharide solutions. *Carbohydrate Polymers*, vol 28, pp 351-358, 1995.
- [180] V. Borissovitch. Tolstoguzov. Thermodynamic considerations on polysaccharide functions. *Polysaccharides came first. Carbohydrate Polymers*, vol 54, pp 371-380, 2003.
- [181] S. Kasapis. Phase Separation in Biopolymer Gels: A Low- to High-Solid Exploration of Structural Morphology and Functionality. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol 48, pp 341-359, 2008.
- [182] S.L. Turgeona., C. Schmittb., C. Sanchezc. Protein-polysaccharide complexes and coacervates. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol 12, pp 166-178, 2007.

- [183] C. Koning., M. Van., D. Christophe., R.J. Pagnoulleb. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science*, vol 23, pp 707-757, 1998.
- [184] S.Z. Rogovina., G. A. Vikhoreva. Polysaccharide-based polymer blends: methods of their production. *Glycoconjugate journal*, vol 23, pp 7-8, 2006.
- [185] K. Zhang., G. Karlstroem., B. Lindman. Ternary Aqueous Mixtures of a Nonionic Polymer with a Surfactant or a Second Polymer. A Theoretical and Experimental Investigation of the Phase Behavior. *Journal of Physical Chemistry A*, vol 98, pp 4411–4421, 1994.
- [186] P. Knychala., K. Timachova., M. Banaszak., P. N. Balsara. Phase Behavior of Polymer Solutions and Blends. *Macromolecules*, vol 50, pp 3051-3065, 2017.
- [187] A. L. Utracki. Compatibilization of Polymer Blends. *The Canadian Journal of Chemical Engineering Awards*, vol 80, pp 1008-1016, 2002.
- [188] W. J. Work., K. Horie. Definition of terms related to polymer blends composites and multiphase polymeric materials. *Pure and Applied Chemistry*, vol 76, pp 1985-2007, 2004.
- [189] V. Arrighi., J.M. Grant., S. Fuhrmann., A. Youssef. Miscibility criteria in polymer blends and its determination. *Encyclopedia of polymer blends*, vol 1, pp 153-198, 2010.
- [190] G. K. Sah., S. Vijaykanth., A. K. Gupta. Mechanical, Electrical, Thermal, and Morphological Properties of PP, PPgMah and Mica silicate. *Nanoclay Nanocomposite: Journal Environmental Nanotechnology*, vol 1, pp 13-19, 2012.
- [191] V. Arrighi., J.M.G. Cowie. Physical aging of polymer blend. *Encyclopedia of polymer blends*. Wiley, vol 1, pp 199-226, 2010.
- [192] T. Heinze., R. Dicke., A. Koschella., A. Henning Kull., E.A Klohr., W. Koch. Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent. *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol 201, pp 627-631, 2000.
- [193] S. R. Illiger., C. Fadnis., T. Demappa., J. Jayaraju., J. Keshavayya. Miscibility studies of HPMC/PEG blends in water by viscosity, density, refractive index and ultrasonic velocity method. *Carbohydrate Polymers*, vol 75, pp 484–488, 2009.
- [194] I.M. Thakore., S. Desai., B.D. Sarvade., S. Devi. Evaluation of compatibility of poly (vinyl chloride) /starch acetate blends using simple techniques. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 71, pp 1851-1861, 1999.
- [195] P. Gaurang., M. B. Sureshkumar., N.L. Singh. Spectroscopic Correlation of Mechanical Properties of PVC/PMMA Polymer Blend. *Journal of International Academy of Physical Sciences*, vol 14, pp 91-100, 2011.
- [196] H.M.P. N. Kumar., M.N. Prabhakar., C. Venkata Prasad., K. M. Rao., T.V. Ashok., K Reddy., K. Chowdoji Rao., M.C.S. Subha. Compatibility studies of chitosan/PVA blend in 2% aqueous acetic acid solution at 30 °C. *Carbohydrate Polymers*, vol 82, pp 251–255, 2010.
- [197] R. Signini., J. Desbrieres., S.P. Campana Filho. On the stiffness of chitosan hydrochloride in acid-free aqueous solutions. *Carbohydrate Polymers*, vol 43, pp 351-357, 2000.
- [198] J. Jayaraju., K. C. Basavaraju., J. Keshavayya., S. K. Rai. Viscosity, Ultrasonic, and Refractometric Studies of Chitosan/Polyethylene Glycol Blend in Solution at 30, 40, and 50°C *Journal of Macromolecular Science. Part. B, Physics*, vol 45, pp 741-751, 2006.
- [199] S. D. Ravi Prakash., H. V. Ramakrishna., S. K. Rai., A. V. Rajulu. Miscibility studies of sodium alginate/poly (vinyl alcohol) blend in water by viscosity, ultrasonic, and refractive index methods. *Journal of applied polymer*, vol 90, pp 33-39, 2003.

- [200] A. K. Gupta., G. K. Sah. Miscibility studies of pc/pmma blends in tetrahydrofuran by viscometry, fir and sem analysis. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, vol 4, pp 670-679, 2013.
- [201] D. Charpentier-Valenza., L. Merle., G. Mocanu., L. Picton., G. Muller. Rheological properties of hydrophobically modified carboxymethylcelluloses. *Carbohydrate Polymers*, vol 60, pp 87-94, 2005.
- [202] K. C. Basavaraju., T. Demappa., S. K. Rai. Preparation of Chitosan and its miscibility studies with gelatin using viscosity, ultrasonic and refractive index. *Carbohydrate Polymers*, vol 66, pp 357-362, 2006.
- [203] K. Lewandowska. Viscometric Studies in Dilute Solution Mixtures of Chitosan and Microcrystalline Chitosan with Poly(vinyl alcohol). *Journal of Solution Chemistry*, vol 42, pp1654–1662, 2013.
- [204] A. M. Masuelli. Intrinsic Viscosity Determination of High Molecular Weight Biopolymers by Different Plot Methods. Chia Gum Case. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, vol 6, pp 13-25, 2018.
- [205] K.K. Chee. Determination of Polymer- Polymer Miscibility by viscosity. *European Polymer Journal*, vol 26, pp 423-426, 1990.
- [206] Z. Sun., W. Wang., Z. Fung. Criterion of Polymer-Polymer miscibility determined by viscosity. *European Polymer Journal*, vol 28, pp 1259-1261, 1992.
- [207] G. Ariel., D. Andelman. Polyelectrolyte Persistence Length: Attractive Effect of Counterion Correlations and Fluctuations. *Europhysics Letters*, 2007.
- [208] A. A Antipov., G. B. Sukhorukov., H. Möhwald. Influence of the ionic strength on the polyelectrolyte multilayers' permeability. *Langmuir*, vol 19, pp 2444-2448, 2003.
- [209] M. Balastre., F. Li., P. Schorr., J. Yang., J.W. Mays., V. M. Tirrel. A Study of Polyelectrolyte Brushes Formed from Adsorption of Amphiphilic Diblock Copolymers Using the Surface Forces Apparatus. *Macromolecules*, vol 35, pp 9480–9486, 2002.
- [210] A. Svetlana., A. Sukhishvili., S. Granick., L. Erasable. Polymer Multilayers Formed by Hydrogen-Bonded Sequential Self-Assembly. *Macromolecules*, vol 35, pp 301–310, 2002.
- [211] T.D Pollard., W.C. Earnshaw. *Biologie cellulaire*, édition Elsevier Masson, Chapitre 1, pp 299-397, 2004.
- [212] P. Schwinte., V. Ball., B. Szalontai., Y. Haikel., J.-C. Voegel. Secondary Structure of Proteins Adsorbed onto or Embedded in Polyelectrolyte Multilayers. *Biomacromolecules*, vol 3, pp 1135-1143, 2002.
- [213] M.L. Huggins. Molecular Weights of High Polymers. *Industrial Engineering Chemistry*, vol 35, pp 980–986, 1943.
- [214] G. Ciardelli., V. Chiono., G. Vozzi., M. Pracella., A. Ahluwalia., N. Barbani., C. Cristallini., P. Giusti. Blends of Poly-(ϵ -caprolactone) and Polysaccharides in Tissue Engineering Applications *Biomacromolecules*, vol 6, pp 1961– 1976, 2005.
- [215] G. Satyamaiah., M. Prasad., M. Chandrasekhar., D.M. Suhasini., C. Suryanaraya., M.C.S. Subha., K. Chowdoji Rao. Miscibility studies on Guar gum/Pectin blends. *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, vol 2, pp 116-123, 2014.
- [216] E. Dickinson. Hydrocolloids at interface and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, vol 17, pp 25-39, 2003.

- [217] S. Lankalapalli., V. R. M. Kolapalli. Polyelectrolyte Complexes: A Review of their Applicability in Drug Delivery Technology. Indian Journal of Pharmaceutical Science, vol 71, pp 481-487,2009.
- [218] D. Klemm., B. Heublein., H.P. Fink., A. Bohn. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angewandte chemie, vol 44, pp 3358–3393, 2005.
- [219] O. Kuzmina., T. Heinze., D. Wawro. Blending of Cellulose and Chitosan in Alkyl Imidazolium Ionic Liquids. International Scholarly Research Network ISRN Polymer Science, vol. 10, 2012.
- [220] S. Schubert., K. Schluffer., T. Heinze. Polysaccharides in Medicinal and Pharmaceutical Applications, Edition valentin popa, pp 1–55, 2011.

3. PROEDURES EXPÉRIMENTALES

I. Objectifs

Dans le présent travail, on s'intéresse à la modification chimique de xanthane par greffage et par leur association en "blends" à différentes compositions avec des dérivés cellulose CMC et HEC, afin de leur conférer des propriétés originales requises pour les utiliser autant qu'additifs de l'industrie pétrolière.

La première technique est le greffage des groupements hydrophiles de l'acrylamide sur les groupements alcools du xanthane pour former un copolymère greffé XN-g-PAM, la réaction du greffage est initiée par irradiations micro-onde.

La deuxième technique de modification rentre dans un contexte de démarche pour répondre aux exigences de biocompatibilité, ou nous avons développé de nouveaux gels par mélange de xanthane et des dérivés cellulose dans un solvant commun, les solvants utilisés dans ce cas sont : l'eau distillée et l'eau de gisement du TFT.

Les produits ainsi synthétisés seront caractérisés par différentes techniques d'analyse : la spectroscopie infrarouge, analyse thermique DSC et ATG, et par microscopie électronique MEB.

II. Matières et méthodes

1. Le polysaccharide xanthane (XN), a été fourni par AVA Drilling Fluids and Services Co., (Roma, Italie) de masse molaire $M_m \sim 5 \times 10^6$ g/mol ;
2. Le monomère d'acrylamide (AAm) de Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Munich, Allemagne) a été purifié par double recristallisation à partir de méthanol, séché sous vide à 40° C, puis stockés dans un dessiccateur sur un gel de silice ;
3. L'Initiateur, Ammonium persulfate (APS), et les solvants acétone et méthanol ont été fournis par Panreac Monplet et Esteban, S.A. (Barcelone, Espagne) ;
4. Le carboxyméthylcellulose haute viscosité (HV) : dérivés cellulose fournis par Sigma-Aldrich Chemie GmbH PANREAC(CMCFV) de masse molaire $M_m \sim 2 \times 10^5$; de degré de substitution (DS) [0.65-0,9]. Sa viscosité à 1% (25°C) est de 1.5 à 3 pa.s.
5. L'hydroxyéthylcellulose, dérivés cellulose fournis par Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Munich, Allemagne) de masse molaire $M_m \sim 10^4$ g/mol. La viscosité à 1% dans l'eau (20°C) est de 110 - 220 m pas (DIN 45, 100 S⁻¹).
6. L'eau d'injection (Lias), et eau de gisement (Dévonien) de TFT (Tin Fouyé Tabankort) dont la composition de ces deux eaux est donnée dans le tableau 2.1 ; ces analyses ont été réalisées au niveau de laboratoire traitement des eaux de la Division Laboratoires de Boumerdes.

Tableau 2. 1 : composition chimique de l'eau d'injection Lias et l'eau de formation Dévonien.

Echantillon	Eau de gisement CS5 BP		Eau d'injection Lias TET622	
pH	5.43		4.30	
Cations	mg/l	m.éq.gr/l	mg/l	m.éq.gr/l
Ca ⁺⁺	33924	1692.81	269	13.42
Mg ⁺⁺	5408	444.88	64	5.26
Na ⁺	39039	1698.1	763	33.19
K ⁺	1779	45.5	36.5	0.93
Fe ⁺⁺	108	3.87	0	0
Sr ⁺⁺	850.5	19.41	3.42	0.08
Ba ⁺⁺	1051	15.31	0	0
Total		3919.88		52089
Anions	mg/l	m.éq.gr/l	mg/l	m.éq.gr/l
Cl ⁻	140410	3960.45	558	15.74
CO ₃ ⁻	0	0	0	0
HCO ₃ ⁻	129	2.11	204	3.34
SO ₄ ⁻	0	0	1300	27.07
Total		3962.56		46.15
Salinité (g/l)	321.45		0.92	

III. Partie I : Synthèse de polymères hydrosolubles par modification chimique du xanthane

III. 1 Procédure de greffage par copolymérisation du xanthane et d'acrylamide utilisant les irradiations micro-onde

La réaction de synthèse du xanthane-g-polyacrylamide a été réalisée selon la méthode décrite par Kumar et al. [1]. Dans cette procédure, l'irradiation par micro-ondes a été employée, en présence et en absence de l'initiateur ammonium persulfate (APS), pour produire des sites de radicaux libres sur la surface du polymère.

Brièvement, une quantité désirée de xanthane a été dispersée dans l'eau déionisée et la solution obtenue est agitée pendant 12 heures. A cette solution, une quantité connue d'acrylamide (AAM) a été ajoutée et le mélange a été agité jusqu'à dissolution complète ; pour le greffage en présence de l'initiateur redox, une quantité connue d'APS a été incorporée à cette dernière solution. La solution ainsi préparée a été irradiée dans un four à micro-ondes (Philips Whirlpool modèle AVM 581), en faisant varier les paramètres de la procédure (temps, puissance, concentration en AAM et quantité de xanthane) afin de préparer une gamme d'échantillons de polymère greffé.

Les quantités de réactifs et tous les paramètres de la réaction sont reportés dans les tableaux 5.1 à 5.5 en annexes. Après réaction, les échantillons greffés ont été lavés d'abord avec de l'acétone, puis purifié avec un mélange méthanol-eau.

Le précipité solide obtenu a été filtré et séché pendant une nuit sous vide à 40 °C, puis broyé en poudre, ensuite pesé et maintenu sec dans un dessiccateur.

Le taux de greffage (G %), l'efficacité de greffage (GE %), la fraction homopolymère (H %) et le taux de conversion (TC %) ont été calculés à l'aide des équations suivantes [1-4] :

$$(\%G) = \left(\frac{W_1 - W_0}{W_0} \right) \cdot 100 \dots\dots\dots(\text{Equation 2.1}).$$

$$(\%GE) = \left(\frac{W_1 - W_0}{W_2} \right) \cdot 100 \dots\dots\dots(\text{Equation 2.2}).$$

$$(\%H) = 100 - (\%GE) \dots\dots\dots(\text{Equation 2.3}).$$

$$(\%TC) = \left(\frac{W_1}{W_2} \right) \cdot 100 \dots\dots\dots(\text{Equation 2.4}).$$

Où W_0 est le poids du xanthane, W_1 le poids final du copolymère greffé et W_2 le poids de monomère acrylamide.

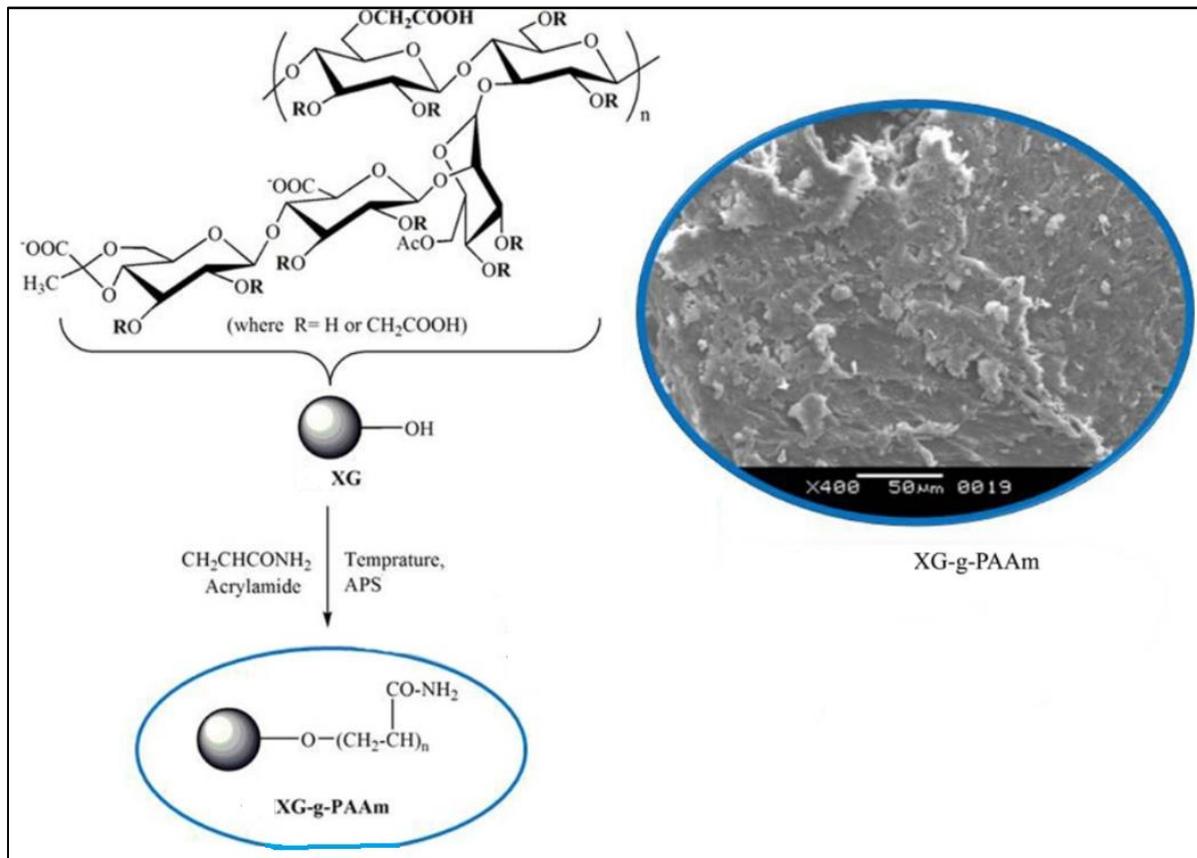


Figure 2. 1: représentation de déroulement de la réaction de greffage par copolymérisation de l'acrylamide et le xanthane.

Les résultats des paramètres de greffage obtenus sont représentés sur le tableau (2.2)

Tableau 2. 2 : résultats de la réaction de greffage par irradiations micro onde.

La puissance (watt)	Temps (sec)	Température (°C)	PG (%)	EG (%)	TC (%)	H (%)
160	100	64	101	35.56	70.77	64.43
350	100	86	116.50	41.02	86.23	59
500	100	90	166.50	58.62	93.83	41.38
650	100	94	245,50	86.44	121.65	13.56
750	100	101	269	94.72	129.92	5.28

III. 1.1 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement de la réaction de greffage :

➤ La puissance et la température

La température de la réaction de greffage sous irradiation micro-onde peut être réglée par la puissance du micro-onde. La représentation graphique de la variation des paramètres de greffage en fonction de puissance (figure 2.2), montre que la puissance de microonde avait une influence sur la réaction de greffage. L'augmentation de la puissance fait augmentée la température qui accélère la vitesse de propagation et améliore par conséquent le rendement de la réaction du greffage.

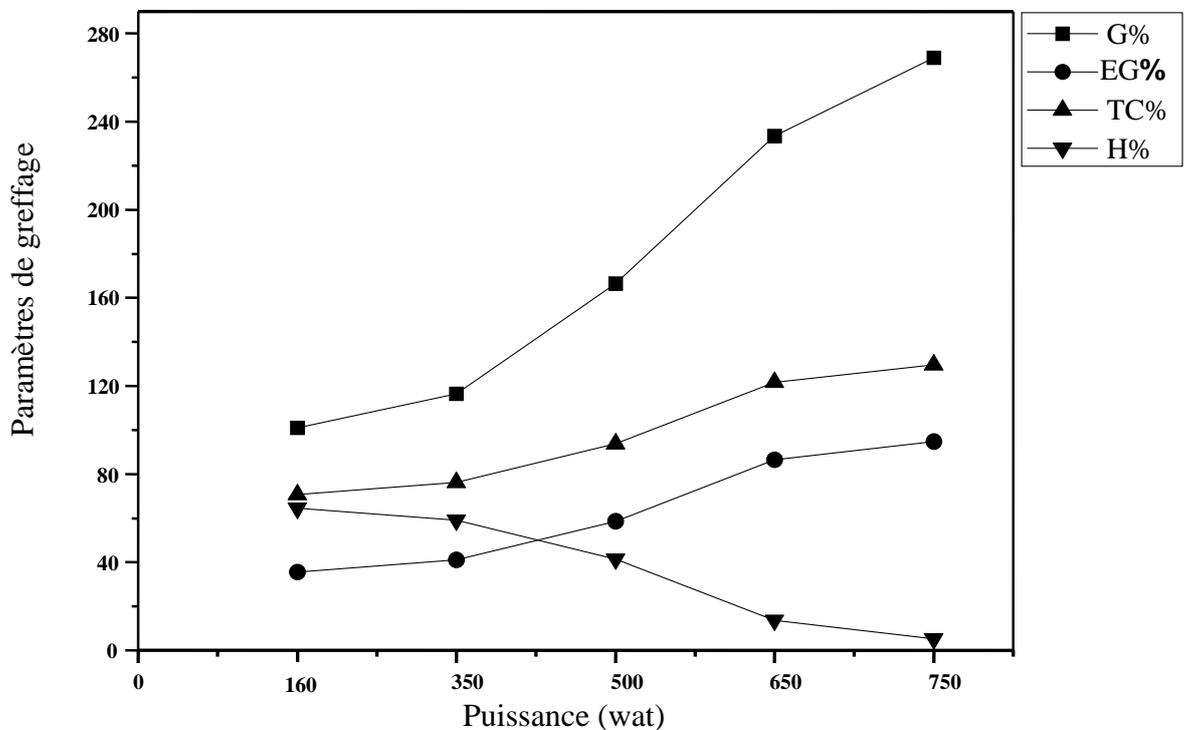


Figure 2. 2: variation des paramètres de greffage en fonction de la puissance du microonde.

➤ **Temps d'exposition aux irradiations microonde**

Le temps d'exposition aux irradiations micro-onde est le temps nécessaire pour greffer l'acrylamide sur le xanthane. Afin d'optimiser le temps de la réaction de greffage, le mélange réactionnel a été exposé aux irradiations microonde selon l'intervalle du temps suivants (30 secs, 40 secs, 100 secs, 145secs, et 200secs), tout en gardant une puissance constante à 750 watt.

Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la figure 2.3. En examinant ces résultats, on remarque que les paramètres de greffage croissent avec l'accroissement de temps d'exposition ; le greffage se produit pendant les 30 premières secondes. En effet 94%, 95%, et 99% d'efficacité de greffage de l'acrylamide s'effectue respectivement pendant 100 sec, 130 sec, 145 sec, après ils commencent à se diminuer. Ce phénomène peut être expliqué par la diminution de la concentration du monomère, et du nombre de radicaux libres formés par unité de temps, ainsi de la raréfaction des emplacements accessibles au monomère.

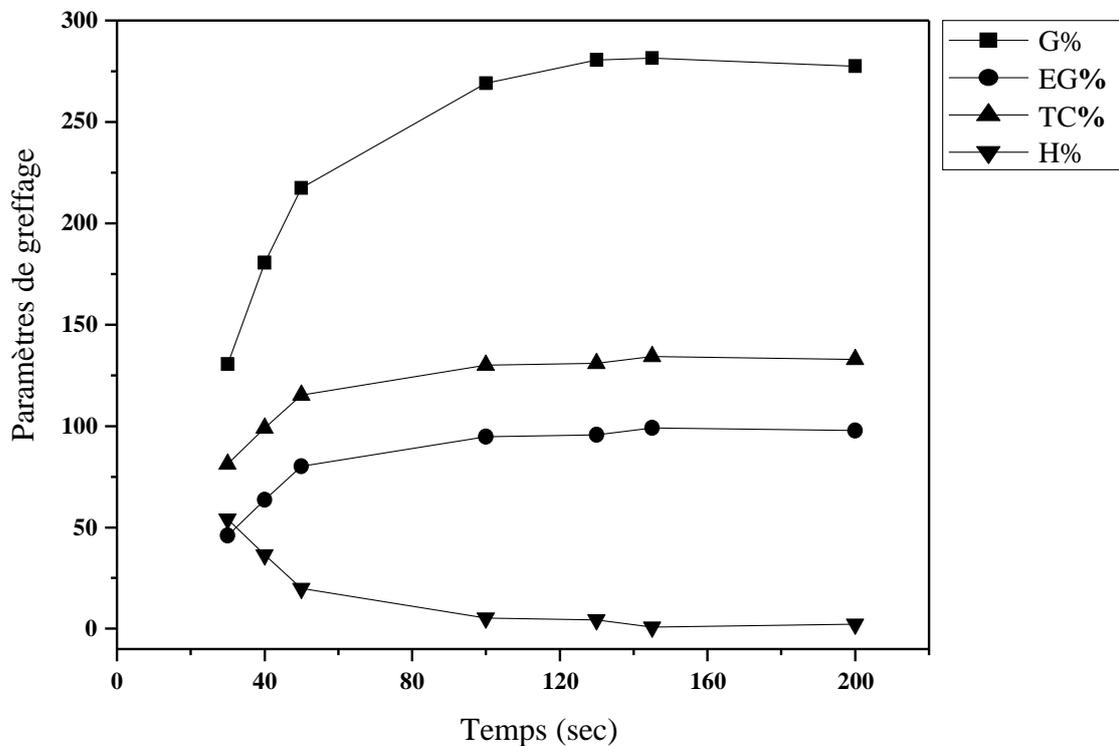


Figure 2. 3: variation des paramètres de greffage en fonction du temps d'exposition aux irradiations microonde.

➤ **La concentration de monomère (acrylamide) W₂**

L'effet de la concentration de monomère d'acrylamide sur la réaction de greffage est significatif. A cet effet, nous avons synthétisés une série de copolymères greffés en utilisant plusieurs concentrations de l'acrylamide à savoir (0.168, 0.268, 0.368, 0.468, 0.568, 0.668, 0.768, et 0.868 g/ml), avec une concentration constante de xanthane qui est de l'ordre de 0,2 g/ml. Sur la figure 2.4 sont représentés les résultats de cette étude.

On remarque que les trois paramètres de greffage PG, EG, et TC augmentent lorsque la concentration de monomère passe de son état inférieur à son état supérieur, et par conséquent la quantité l'homopolymère formé diminue.

Les meilleurs résultats sont obtenus pour les concentrations de 0.468g/ml et 0.568 g/ml en monomère, au-delà de ces valeurs, le PG, EG, TC décroissent et la quantité de l'homopolymère formée augmente.

Ces résultats sont expliqués du fait que l'augmentation de la concentration de l'acrylamide favorise l'accumulation des molécules de monomère proche aux sites actifs de xanthane, et deviennent les accepteurs des macros radicaux, ayant pour résultats le déclenchement de la polymérisation, ensuite, eux même deviennent les donneurs des radicaux libres aux molécules voisines. Lorsqu'on dépasse certaines valeurs de concentration, il y'aura une formation rapide de l'homopolymère, donc il ne reste plus de monomères pour le greffage ce qui accélère l'arrêt de la réaction [5].

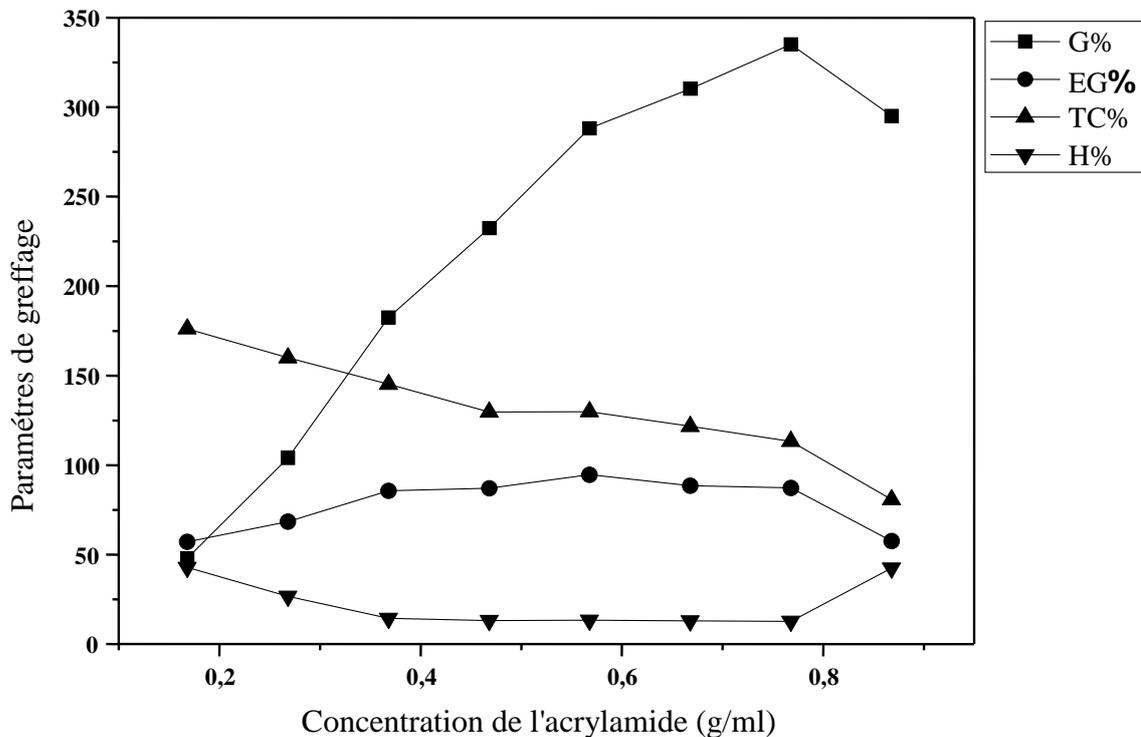


Figure 2. 4: variation des paramètres de greffage en fonction de la concentration de monomère.

➤ **La concentration de xanthane W_0**

La variation de la concentration de xanthane influe aussi de manière remarquable sur le rendement de greffage. La concentration de xanthane introduite dans le mélange réactionnel a été variée de 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3 et 0.35 g/ml. D'après les résultats représentés sur la figure 2.5, les deux paramètres EG, et TC, augmentent avec la concentration en xanthane et les meilleurs résultats sont obtenus pour les concentrations de 0.15, et 0.2 g/ml, ensuite, ils commencent à se diminuer, bien que la quantité de l'homopolymère augmente.

Tandis que le PG diminue avec l'augmentation de la concentration de xanthane. A noter que la réaction a été réalisée à 750 watt, et une concentration de 0,56 g/ml d'acrylamide.

L'augmentation de la concentration de xanthane favorise l'augmentation de la viscosité de milieu réactionnel, ce qui bloque le mouvement des monomères et des radicaux libres, et par conséquent il y'aura peu de monomères attachés au xanthane, donc le rendement de greffage diminue [6].

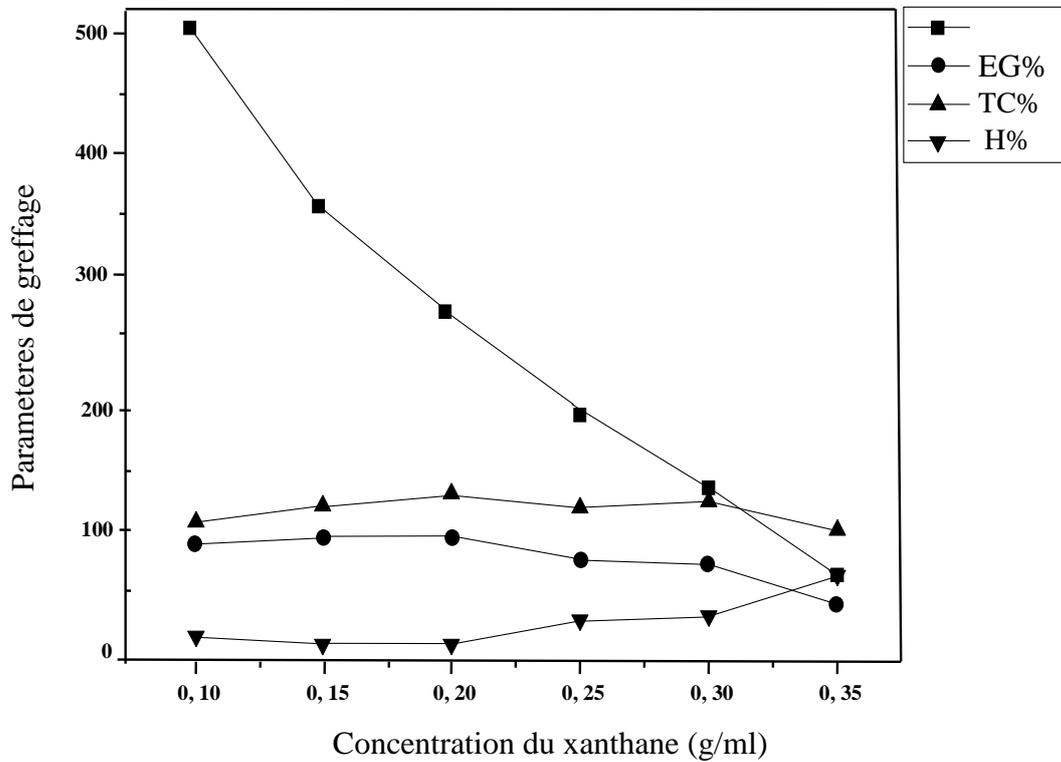


Figure 2. 5: variation des paramètres de greffage en fonction de la concentration de xanthane.

➤ Effet de l'initiateur

Nous avons préparé une série de copolymères XN-g-PAM, sous micro-onde, sans utilisation de l'amorceur dans le mélange réactionnel. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par l'utilisation de persulfate d'ammonium comme initiateur, les résultats de greffage sont représentés sur le tableau 2.6. On peut remarquer que l'initiateur chimique améliore le rendement de la réaction de greffage.

Tableau 2. 3: influence de l'initiateur sur le greffage par microonde.

PG (%)		EG (%)		TC (%)		H (%)	
Avec initiateur	Sans initiateur						
269	228.50	94.72	80.45	129.92	115.66	5.28	19.55

III. 2 Caractérisation du copolymère greffé

III. 2.1 Test de solubilité de copolymère formé :

Un test de solubilité de copolymère greffé a été réalisé dans trois milieux différents à température ambiante : eau distillée, eau d'injection, et eau de gisement. Les résultats des tests sont représentés sur le tableau 2.7.

On remarque que le copolymère synthétisé (XN-g-PAM) commence à se dissoudre dès qu'il entre en contact avec le milieu, après quelques minutes (5 à 20 min), la plupart des échantillons ont été complètement dissout.

Lorsqu' on change le milieu de l'eau distillée vers l'eau d'injection ou de gisement, le copolymère prend un temps plus grand pour qu'il soit dissout. Ces tests ont été concluants avec une dissolution rapide et complète ce qui prouve que le copolymère formé est de type hydrosoluble.

Tableau 2. 4: solubilité de copolymère dans les trois milieux : eau distillée, eau de gisement, et eau d'injection.

Le milieu	La remarque	Temps de dissolution
Eau distillée	Soluble	Quelques minutes
Eau d'injection	Soluble	10 à 15 min
Eau de formation	Soluble	10 à 20 min

III.2. 2 Analyse par Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est un excellent outil pour caractériser les structures chimiques des polymères. Dans l'analyse des copolymères greffés de xanthane, la spectroscopie est utilisée pour étudier le changement de la structure moléculaire qui se produit suite au greffage et copolymérisation de l'acrylamide sur le xanthane. Les résultats de greffage ont été confirmés par analyse infrarouge utilisant un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, de type FTIR-8400S (SHIMADZU), pour 60 scans avec une résolution de 1cm^{-1} .

Les spectres FTIR des différents constituants de copolymère greffé sont représentés sur la figure 2.6, ces spectres sont donnés en unité d'absorbance.

Le spectre correspond au monomère de l'acrylamide montre une bande vers 3355 cm^{-1} qui correspond à la vibration asymétrique N-H, tandis que la bande de vibration symétrique N-H est observée vers 3180 cm^{-1} . Nous pouvons observer l'apparition de la bande de vibration C=O à 1642 cm^{-1} , et la bande de vibration C-N à 1425 cm^{-1} .

Le spectre représentatif de la gomme xanthane montre l'apparition de la bande de vibration O-H vers 3436 cm^{-1} , et celle de C-H de groupe alkyl vers 2913 cm^{-1} , la bande de vibration de C-O d'ester apparaît vers 1715 cm^{-1} et celle de C-O d'alcool, vers 1038 cm^{-1} .

Le greffage peut être confirmé par l'apparition d'une nouvelle bande vers 3428 cm^{-1} , dans le spectre de copolymère greffé. Cette bande est attribuée à la vibration du groupe O-H de xanthane, et N-H de polyacrylamide, et une bande de vibration de C-H de polyacrylamide et xanthane vers 2945 cm^{-1} . On remarque l'apparition des bandes caractéristiques à 1674 cm^{-1} de C=O de polyacrylamide, et à 1038 cm^{-1} de C-O d'alcool de xanthane, ce qui est aussi une preuve du greffage du polyacrylamide et le xanthane.

On peut conclure que la copolymérisation par greffage de l'acrylamide et le xanthane à lieu de façon prédominante sur les groupements OH de xanthane. Ceci est confirmé par le spectre FTIR de copolymère formé.

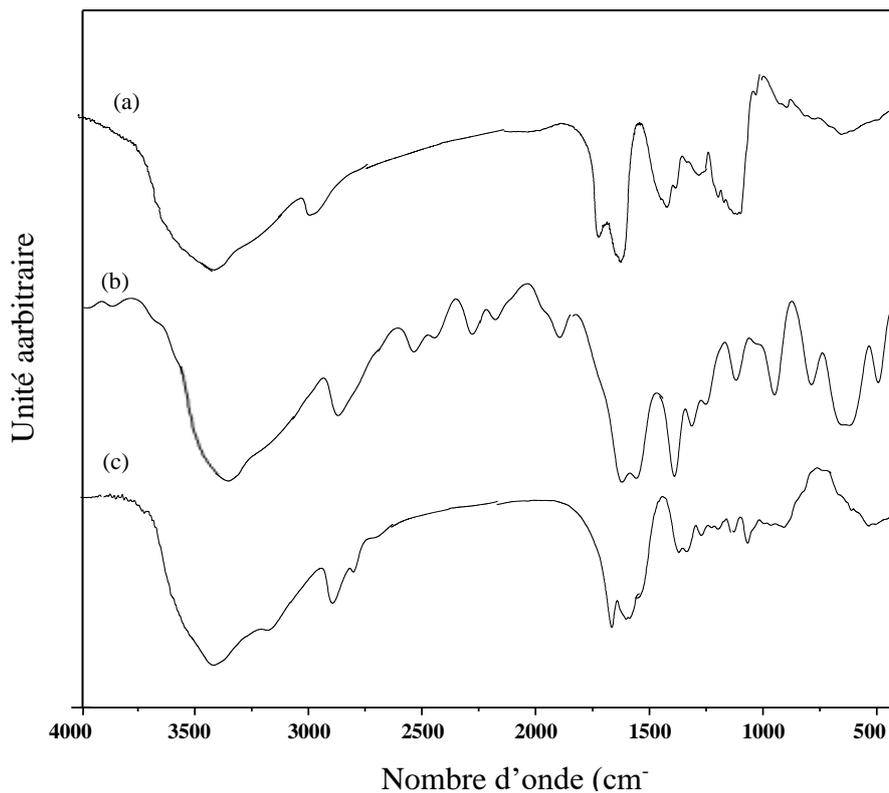


Figure 2. 6: spectre FTIR de différents constituants : xanthane (a), acrylamide (b), copolymère greffé XN-g-PAM.

III.2.3 Analyse thermique différentielle (DSC)

La DSC est une technique de caractérisation de matériaux, elle permet de mesurer le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un échantillon en fonction de la température ou du temps, lorsqu'il est soumis à un profil de température défini dans une atmosphère contrôlée. Nécessitant la mise en œuvre d'étalons certifiés dont la température et l'enthalpie de transition sont connues (indium et zinc par exemple).

La DSC est appliquée dans des domaines très variés ; pour déterminer pureté d'un produit, détermination de la température de transition vitreuse, de fusion ou de cristallisation d'un matériau et détermination de la quantité d'énergie nécessaire pour fondre une matière [7,8].

L'analyse DSC a été effectuée en utilisant l'appareil Setaram DSC EVO 131 pour un intervalle de température allant de l'ambient à 300°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous une atmosphère azotée de 10 ml/min de débit.

La figure 2.7 montre les courbes DSC de la gomme de xanthane, et de xanthane greffé avec l'acrylamide par irradiations micro-onde. La figure montre que les échantillons présentaient de larges pics endothermiques inférieurs à 100 ° C, attribuée à la perte d'humidité dans les échantillons. Le thermogramme de la gomme xanthane a montré une large endotherme à 145 ° C avec une chaleur de fusion de 10 mW, ce qui montre que le xanthane analysé est de type semi cristallin, un autre pic exothermique à 295 °C, attribué à la dégradation des polysaccharides, les produits formés (CO, CO₂, CH₄) sont plus stables que les chaînes polysaccharidiques [8].

La courbe DSC de l'acrylamide a également montré deux pics, un endotherme à 40 °C attribué aux pertes d'humidité et un exotherme à 285 °C qui correspond à la dégradation de polyacrylamide [9-12].

La courbe DSC du xanthane greffée avec l'acrylamide sous irradiations micro-onde a montré trois pics ; le premier pic endothermique a été observé à 65°C, ce qui pourrait être une perte d'humidité présenté dans l'échantillon. Le deuxième pic exothermique a été observé à 150°C, et un pic exothermique à 280°C correspondant à la dégradation de polyacrylamide. Cependant, le xanthane greffée a montré une légère augmentation de la valeur d'enthalpie par rapport à sa forme brute

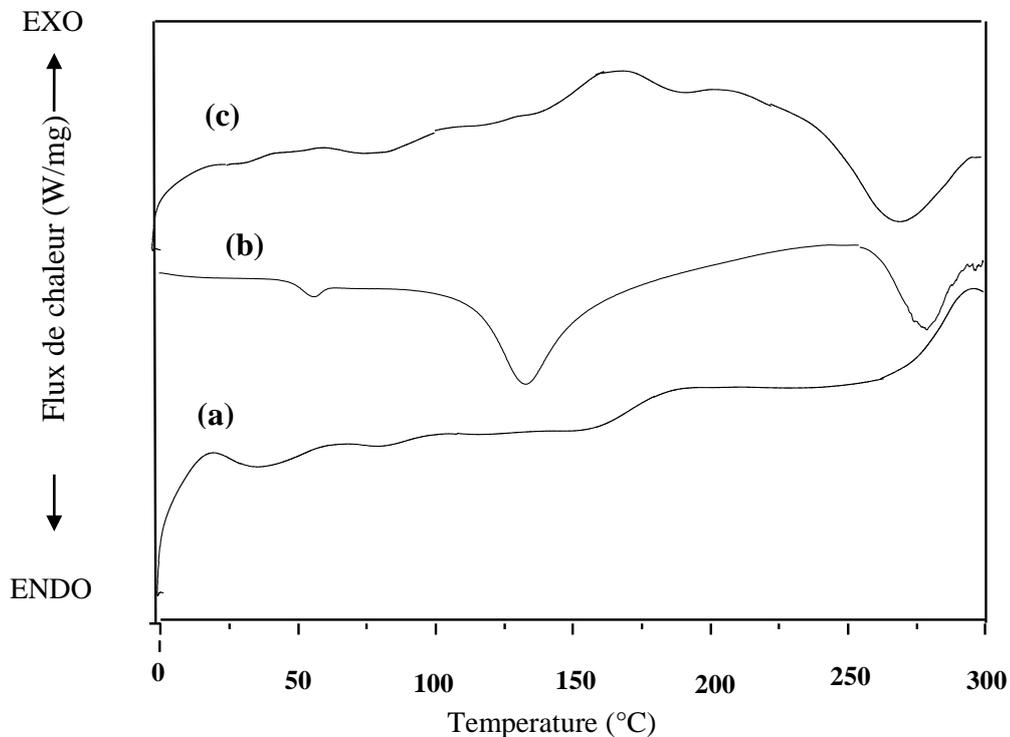


Figure 2. 7: courbe DSC du l'acrylamide (a), xanthane (b) et (c) du copolymère greffée sous micro-onde.

III.2. 4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de connaître le comportement thermique de l'ensemble des molécules (température de dégradation, température de désorption d'eau, et stabilité thermique). Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été conduite sur un appareil Mettler Toledo pour mesurer le courant ascendant de la perte de poids des membranes dans l'intervalle de température de 20° à 450°C. Les échantillons (1 à 2 mg) contenus dans des creusets en aluminium ont été testés avec une cadence de chauffage de 10° C/min et sous un jet de nitrogène [13,14].

Les propriétés thermiques du xanthane et du xanthane greffé étudiées sont représentés sur la figure 2.8. La gomme xanthane présente une première réduction dans la plage de température de 60°C à 96 °C, qui pourrait être dû à la perte d'eau libre présentée dans l'échantillon, cette perte de poids initiale est de 15%.

La seconde réduction est remarquée sur la plage de température 250,1 °C et 320,2°C décrit la déshydratation et la décarboxylation du xanthane, conduit à la formation d'anhydride inter et intra moléculaire. Environ 62,0% de perte de poids s'est produite dans cette section du thermogramme [15,16].

Le thermogramme du xanthane greffé montre une présence modérée d'humidité dans l'échantillon entraîne une perte de poids initiale de 10% entre 30 et 93°C. Une deuxième réduction est observée entre 264°C et 303°C qui correspond au premier stage de dégradation de polyacrylamide par perte d'ammoniac et formation d'imine et à la décarboxylation du xanthane [17]. La température de dégradation de polyacrylamide dans le composé XG-g-PAM légèrement inférieure à celle de PAM pur en raison de la fusion cristalline de l'AAM qui était complètement disparu en (XG-g-PAM) suite à la réaction de greffage. Une réduction supplémentaire d'environ 40% est observée à des températures de 350°C à 410°C, correspondant à la deuxième étape de décomposition du polyacrylamide avec dégradation du groupe imine formé lors de la dégradation de la chaîne de PAM [18,19].

D'après les courbes TGA obtenues, il est clair que le greffage de l'acrylamide sur le squelette XG améliore la stabilité thermique.

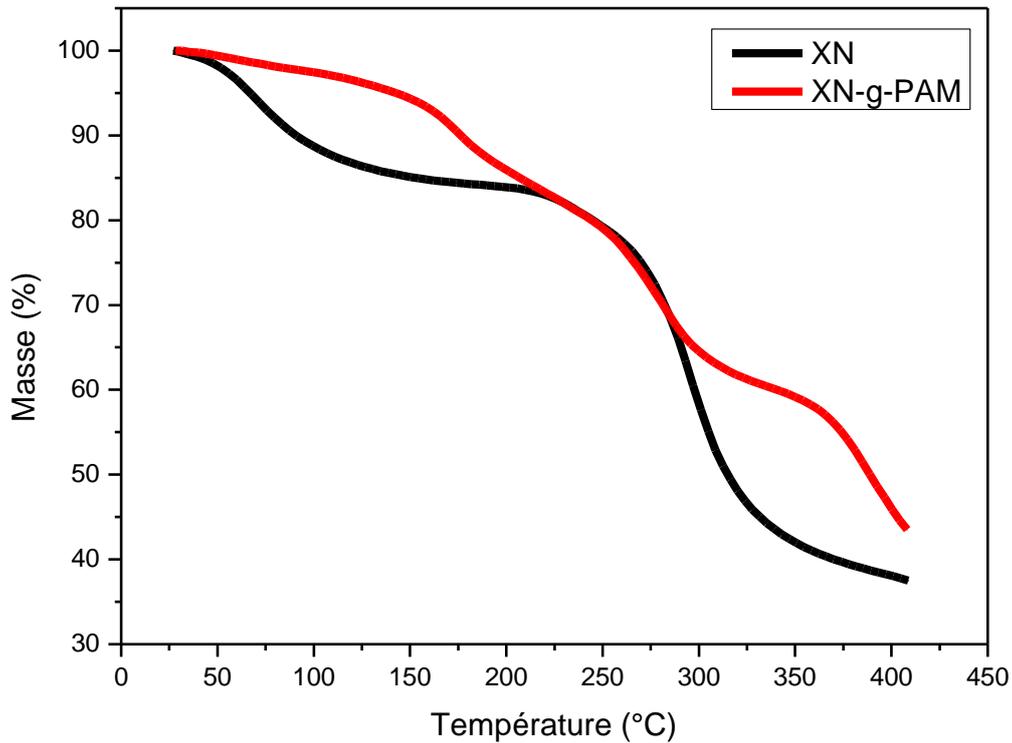


Figure 2. 8: courbe ATG du xanthane et du copolymère greffée sous micro-onde.

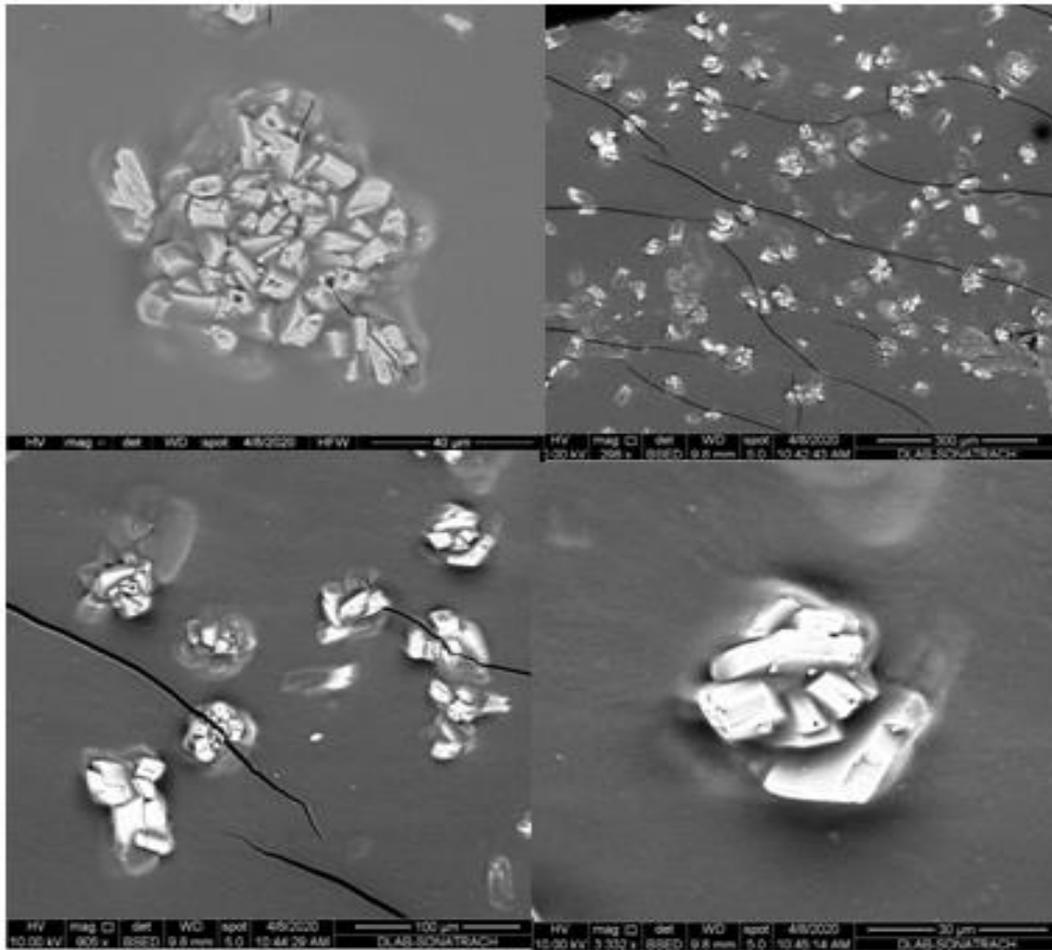
III.2.5 Caractérisation par microscope électronique à balayage et à transmission

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie pouvant donner un aperçu qualitatif de la structure microscopique du matériau. Elle est fréquemment utilisée pour connaître la structure d'un feuillet de Graphène à une échelle atomique.

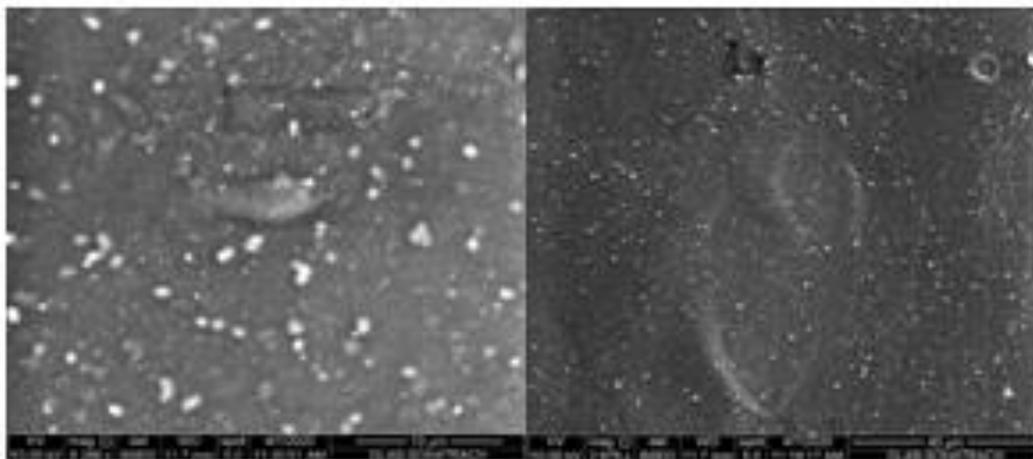
La caractérisation par MEB est limitée à un faible voltage (40 kV). Au-delà, l'échantillon caractérisé se retrouve abimé par le faisceau d'électrons [19].

La morphologie de surface de la gomme xanthane brute et greffée par micro-ondes a été étudiée en utilisant la microscopie électronique à balayage modèle Quanta 650 à filament de tungstène, chaque échantillon a été analysé sous différents grossissements (figure 2.9).

L'image MEB de la gomme de xanthane brute apparaît sous une forme de petit granules, ces fibres se présentent à l'état associé, c'est-à-dire réticulées [20,21]; bien que les particules d'acrylamide se présentent sous une forme polyédrique, alors la morphologie du xanthane greffé semblait granuleuse (de type masse), la taille des granules est plus grande que celle de la gomme xanthane brute. L'analyse par MEB montre que le greffage d'acrylamide sur la gomme xanthane provoque le changement de forme et de taille des particules de gomme xanthane, ces dernières sont plus grosses que la gomme de xanthane non greffée.



(a)



(b)

Figure 2. 9: images MEB du XN-g-PAM (a) et du xanthane (b).

III.3. Modification chimique du xanthane par mélange avec des dérivées celluloses

Cette partie du travail est basée sur l'amélioration des propriétés physico-chimiques de deux polysaccharides à savoir le xanthane XN et les dérivés celluloses « carboxyméthylcellulose CMC, et hydroxyéthylcellulose HEC » par mélange dans un solvant commun ; les mélanges sont préparés à différentes proportions (100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100) pour chaque couple (XN/CMC et XN/HEC).

La première étape consiste à étudier la miscibilité de chaque mélange (blend) par la méthode viscosimétrique. Cette méthode est basée sur la mesure de la viscosité à l'aide d'un viscosimètre capillaire en utilisant les approches du Huggins, Shee et Sun. L'étude est menée à différentes températures dans l'eau distillée et l'eau produite de TFT. Suivant les résultats de cette étude ; le couple le plus stable qui présente des bons paramètres de miscibilité sera sélectionné pour être caractérisé par différentes analyses : spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse thermique par DSC et ATG, analyse microscopique par microscope électronique à balayage (MEB).

III.3.1 Etude de miscibilité par viscosimétrie

La technique de viscosimétrie reste l'une des méthodes les plus simples et moins coûteuses utilisées pour l'obtention des informations sur les interactions polymère-polymère nécessaires dans la prédiction de la miscibilité des mélanges binaires de polymères. Cependant, le rôle joué par le solvant dans leur miscibilité est primordial, puisque la force de l'interaction développée avec l'un d'eux peut affecter sensiblement celle-ci en affaiblissant l'interaction polymère-polymère à l'origine de la miscibilité [22]. En plus, la méthode viscosimétrique tiens en compte la nature des chaînes polymériques, qui influent aussi sur les différentes interactions pouvant survenir au cours d'un mélange.

Afin d'étudier la miscibilité des mélanges de xanthane et les dérivés celluloses CMC et HEC. Les mélanges ont été préparés dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement à des concentrations comprises entre 0,2 g/dl et 1 g/dl par effet de dilution à partir d'une solution mère (1g/dl). Les viscosimètres sont capables de fournir le calcul direct de la viscosité cependant, les viscosimètres capillaires doivent être d'abord calibrés avec un ou plusieurs liquides de viscosité connue pour obtenir sa constante K.

Les essais ont été effectués à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde de contenance 20 ml plongés dans un bain thermostat. Les viscosités sont mesurées à température ambiante, 50 et 70 °C. Les mélanges sont mis dans ce tube pour mesurer le temps d'écoulement qui sera utilisé pour la détermination expérimentale des viscosités réduites, des viscosités spécifique et intrinsèques de chaque mélange. Après mesure de l'ensemble de viscosités des solutions polymères, on applique l'approche de Huggins pour la vérification de compatibilité de chaque mélange. Cette approche est basée sur une méthode graphique, qui consiste à tracer la courbe $\eta_{sp}/C=f(c)$ de chaque mélange, cependant, la linéarité des courbes signifie la miscibilité. Afin de confirmer et/ou affirmer les résultats d'autres approches sont utilisées.

III.3.1.1 Préparation des solutions mères et des solutions mixtes de xanthane et des dérivés cellulosiques (CMC, HEC).

Les solutions mères de xanthane (1% m/v), CMC (1% m/v) et HEC (1% m/v) ont été préparés en dispersant soigneusement la quantité requise de polysaccharide dans le solvant avec une agitation en continu pendant 4 h à température ambiante, les préparations ont été conservées à 4°C pour minimiser la croissance bactérienne.

Pour étudier les interactions entre les polysaccharides en milieu aqueux, on prépare des mélanges ternaires (polymère1/polymère2/solvant) dans l'eau distillée et l'eau de gisement de TFT à différentes proportions. Cette étape de préparation est d'une importance considérable sur le comportement des mélanges. Les deux polymères par exemple xanthane et CMC sont mélangés aux proportions suivantes : 100% xanthane : 0% CMC, 80% xanthane : 20% CMC, 60% xanthane : 40% CMC, 40% xanthane : 60% CMC, 20% xanthane : 80% CMC, et 0% xanthane : 100% CMC.

Le polymère à la concentration voulue est dispersé dans le solvant commun d'eau distillée et/ou eau de gisement par petites quantités pour éviter la formation d'agrégats. Afin d'assurer une bonne homogénéisation, la solution obtenue est soumise à une agitation magnétique continue pendant une nuit à température ambiante jusqu'à la dissolution totale.

Pour les mélanges préparés aux autres températures (50 et 70 °C), les quantités appropriées des mélanges de polysaccharide sont chauffées dans un bain marie à la température voulue. Bien que pour la caractérisation par DSC et FTIR le mélange se mis dans une boîte de pétri et laisser évaporer dans une étuve à température égale à 40°C pendant 48 heures, puis dans un dessiccateur pour se débarrasser de l'humidité et l'obtention des films.

III.3.1.2 Etude viscosimétrique des polysaccharides purs en solution

Comme indiqué précédemment, les propriétés des biopolymères en solution dépendent du régime de concentration. En régime dilué, les propriétés viscosimétrique sont notamment caractérisées par la viscosité intrinsèque $[\eta]_{int}$. Ce paramètre, qui exprime le volume hydrodynamique occupé par les chaînes en solution, il dépend essentiellement de la masse molaire et de la conformation du polymère étudié [23-26].

Le viscosimètre Ubelohde utilisé dans cette étude comprend un capillaire d'une section prédéterminée dont un orifice d'entrée est en contact avec le liquide à mesurer. Des premiers moyens sont destinés à appliquer une différence de pression (Δp) entre les orifices d'entrée et de sortie. Des moyens optiques et chronométriques permettent de suivre l'avance du ménisque du liquide aspiré dans le tube et de fournir des couples de mesure distance parcourue (l) et temps (t) à une unité de calcul qui détermine la viscosité du liquide étudié. Avant de commencer l'étude le tube Ubelohde doit être calibré, on suivant le processus suivant : après avoir nettoyé le viscosimètre avec une solution de nettoyage, rincer à l'eau distillée. Ajouter une aliquote de 10 ml d'eau et laisser venir à l'équilibre thermique avec le thermostat. Les deux repères doivent être situés sous le niveau d'eau du thermostat. À l'aide d'une poire en caoutchouc, tirez l'eau dans le viscosimètre au-dessus de la marque de repère supérieure et mesurez le temps nécessaire à l'eau pour s'écouler de la marque supérieure à la marque inférieure.

Répétez ce processus pour déterminer l'incertitude de la mesure du temps. Le temps d'écoulement de l'eau (0,8937 s). Ensuite, vider l'eau le viscosimètre. Rincez-le d'abord avec quelques millilitres de solvant (eau distillée), puis avec de l'acétone et séchez. Ajouter une aliquote de 10 ml d'eau distillée, et une fois que le viscosimètre et l'eau sont à l'équilibre thermique, mesurer le temps d'écoulement comme précédemment. Pour corriger les erreurs dans les mesures de viscosité [27].

➤ **Etude viscosimétrique des solutions du xanthane**

En utilisant les formules suivantes pour le calcul des viscosités réduite et absolue des solutions du xanthane

$$\eta_{sp} = (\eta_{rel} - 1) = (t / t_0) - 1 = (t - t_0) / t_0$$

Avec $\eta_{rel} = t/t_0$ est la viscosité relative.

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C$$

Les viscosités des solutions de xanthane mesurées sont regroupées sur le tableau suivant

Tableau 2. 5: viscosités absolues et réduites des solutions de xanthane dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement

Concentrations de polymère (g/dl)	Viscosité absolue (spécifique)		Viscosité réduite (dl/g)	
	Eau distillée	Eau de gisement	Eau distillée	Eau de gisement
0,2	1,59	0,051	7,29	0,26
0,4	5,42	0,25	13,55	0,62
0,6	11,017	0,65	19,34	1,093
0,8	20,17	1,20	25,22	1,58
1	-		-	2,062

La viscosité varie d'un échantillon à l'autre selon plusieurs paramètres, la concentration en sel au sein de la solution, la masse molaire et la configuration du biopolymères dans le solvant (état ordonné ou non). D'après ces résultats, on remarque que la viscosité du xanthane augmente avec la concentration et diminue en présence de sel. Il s'agit là d'un résultat classique pour un polyélectrolyte : en présence de sel, l'écrantage des charges portées par le polymère entraîne un effondrement de la chaîne. Cette dernière occupe un volume moins important en solution [28,29].

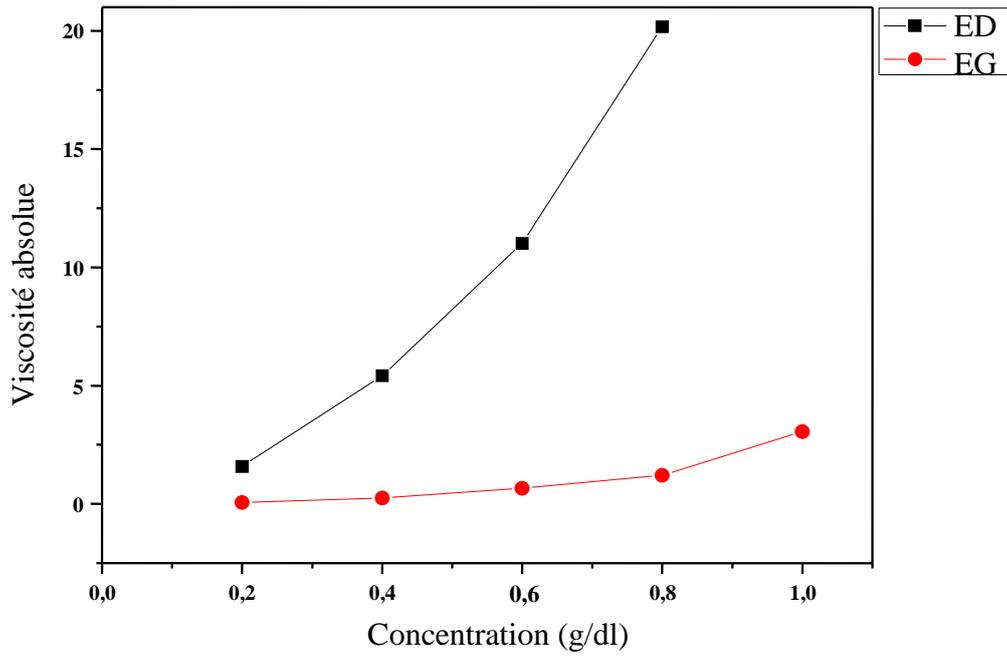


Figure 2. 10: viscosité absolue de XN en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau distillée et l'eau de gisement.

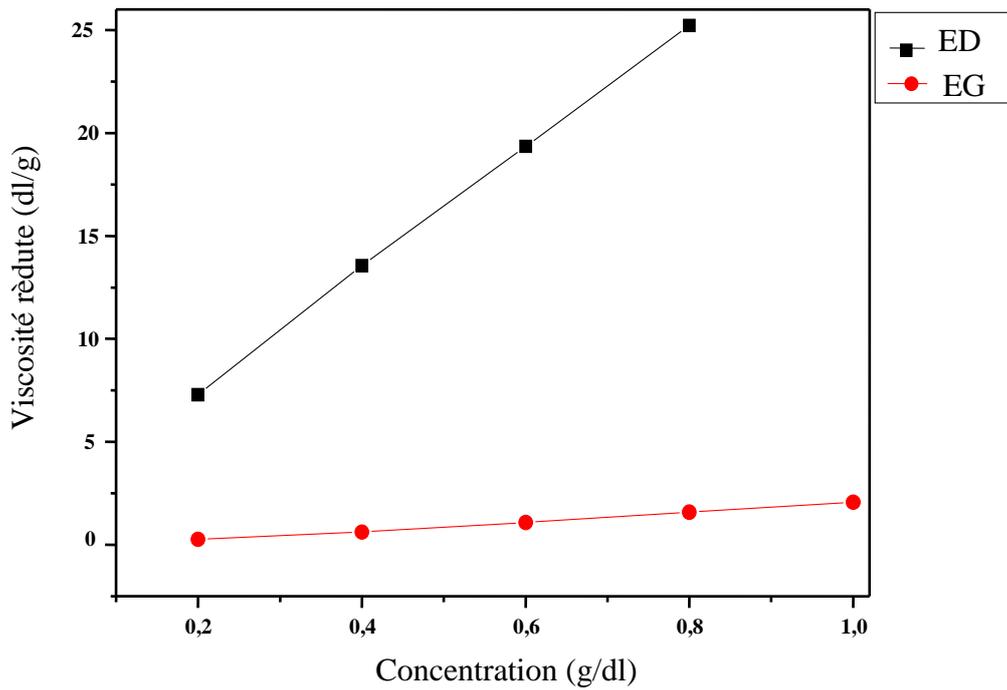


Figure 2. 11: viscosité réduite de XN en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.

➤ **Etude viscosimétrique des solutions de carboxyméthylcellulose**

Les résultats des différentes viscosités mesurées des solutions du CMC sont représentés dans le tableau 2.9 et les tracés de ces viscosités en fonction de la concentration sont représentées sur les figures 2.12 et 2.13.

Tableau 2. 6: viscosité réduite des solutions de CMC dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement

Concentrations de polymère (g/dl)	Viscosité absolue		Viscosité réduite (dl/g)	
	Eau distillée	Eau de gisement	Eau distillée	Eau de gisement
0,2	0,25	0,15	1,26	0,05
0,4	0,54	0,40	1,42	0,63
0,6	0,95	0,77	1,56	1,17
0,8	1,38	1,52	1,7	1,71
1	1,82	3,12	1,82	2,21

Les résultats montrent que la viscosité des solutions du CMC augmente avec la concentration. Ce comportement est dû aux interactions importantes entre le polymère et le solvant.

Les courbes de variation des viscosités réduites et absolue du CMC en fonction de la concentration montrent deux comportements pour des concentrations de l'ordre de 0,8 et 1 g/dl, les solutions de CMC présentent des viscosités dans l'eau de gisement qui sont supérieures à celles mesurées dans l'eau distillée [29,30] ; au-delà de cette concentration l'ordre est inversé. Cela peut être interprété par l'augmentation de l'effet intermoléculaire du volume hydrodynamique qui est dû à l'augmentation de l'enroulement du CMC sur lui-même dans l'eau distillée. Pour des faibles concentrations les interactions intermoléculaires sont de nature répulsives et par conséquent la diminution de la viscosité. À des concentrations plus élevées, Cependant, la viscosité augmente avec l'augmentation de la concentration en sel est une conséquence de la réduction de la charge et donc des forces répulsives entre les groupes chargés de CMC, favorisant la stabilisation de sa structure et la stabilité de l'état d'enchevêtrement.

Une autre remarque qu'on peut tirer de ces courbes est que la viscosité des solutions de xanthane sont supérieures à celle des carboxyméthylcellulose, expliquent notamment l'intérêt industriel du xanthane en tant qu'épaississant ou agent de suspension.

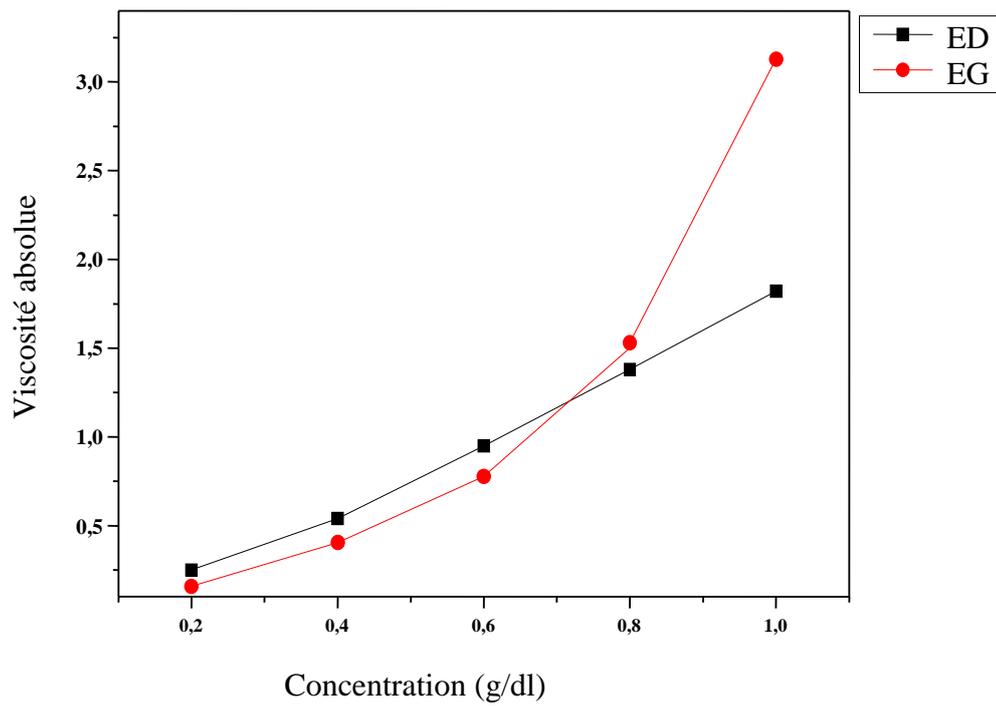


Figure 2. 12: viscosité absolue de CMC en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.

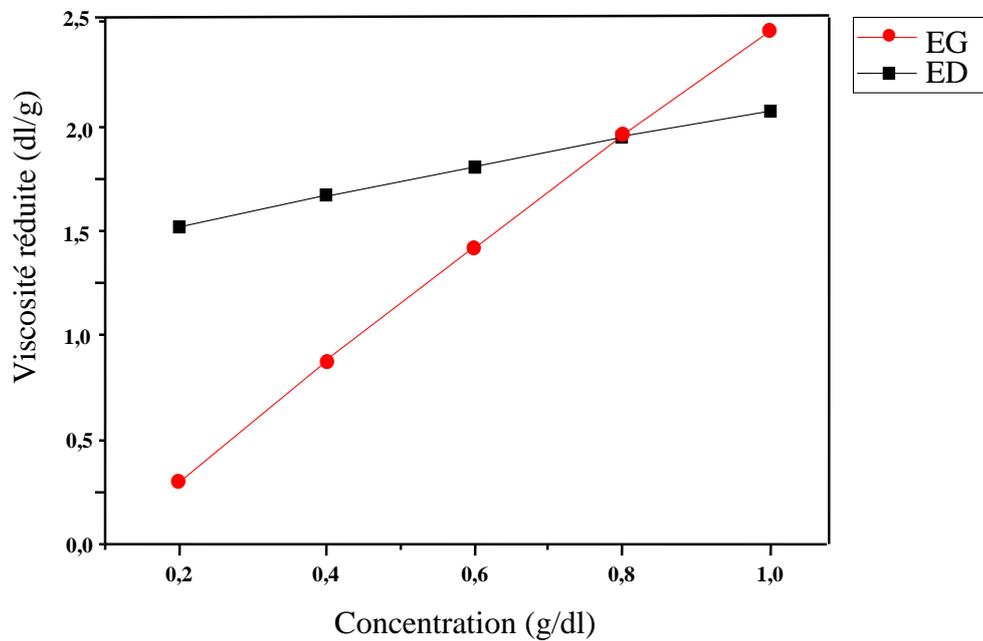


Figure 2. 13: viscosité réduite de CMC en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.

➤ Etude viscosimétrique des solutions de l'hydroxyéthylcellulose

Les résultats de viscosités de l'hydroxyéthylcellulose sont représentés sur le tableau 2.7 et leurs évolutions en fonction de la concentration est montré sur les figures 2.14 et 2.15.

D'après les résultats, on observe également l'augmentation de la viscosité avec la concentration de HEC. Ce comportement est lié certainement à la structure de la solution, l'HEC adopte une conformation de pelote statique, par effet d'interaction intramoléculaire de ses groupements lipophiles. En présence de sel la distance intermoléculaire devienne importante ce qui rend les interactions associées négligeables, et par conséquent la diminution de la viscosité [30,31].

Tableau 2. 7: viscosité réduite des solutions de HEC dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement

Concentrations de polymère (g/dl)	viscosité absolue		viscosité réduite (dl/g)	
	Eau distillée	Eau de gisement	Eau distillée	Eau de gisement
0,2	0,23	0,043	1,14	0,22
0,4	0,54	0,264	1,36	0,66
0,6	1,116	0,744	1,86	1,24
0,8	1,64	1,31	2,06	1,64
1	2,18	1,81	2,18	1,81

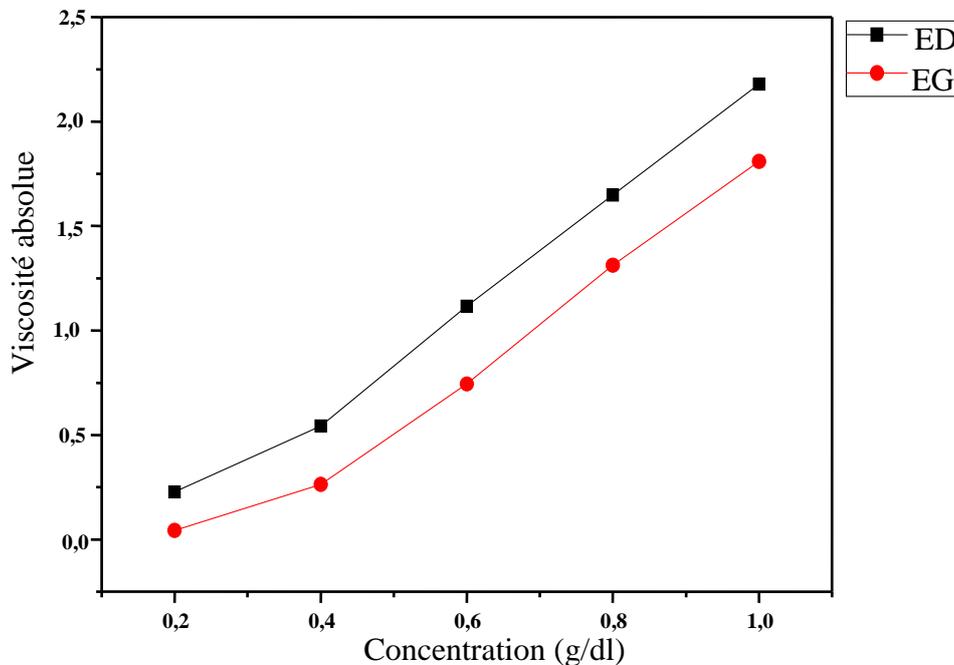


Figure 2. 14: viscosité absolue de HEC en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.

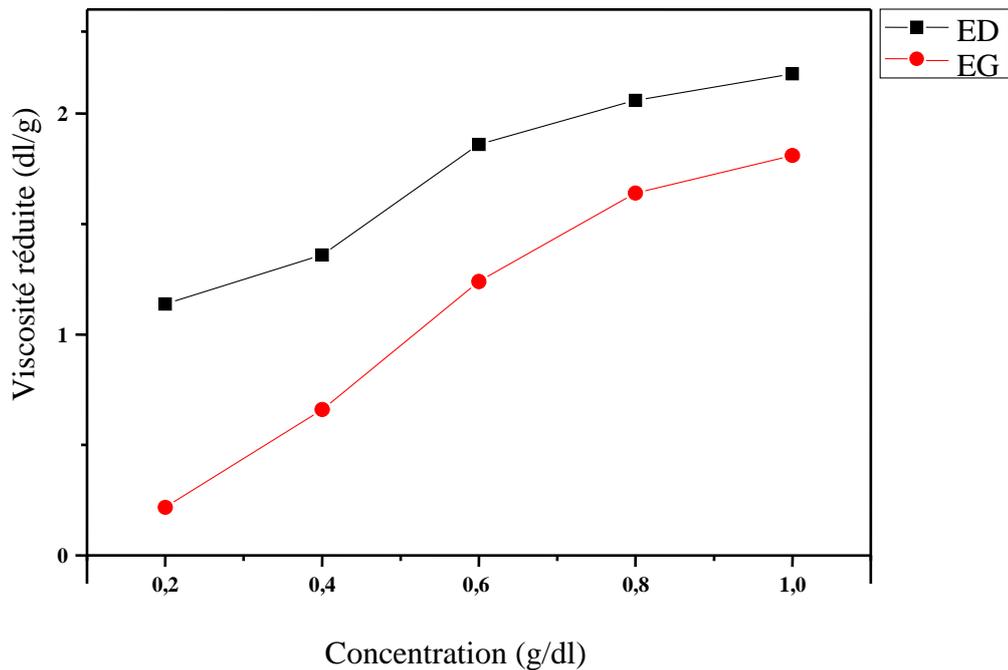


Figure 2. 15: viscosité réduite de HEC en fonction de la concentration dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.

➤ **Viscosité intrinsèque des polysaccharides utilisés**

La viscosité intrinsèque est très variable d'un échantillon à l'autre. Plusieurs paramètres peuvent être à l'origine de ces différences, la concentration en sel au sein de la solution, la masse molaire ou encore la forme et la conformation des molécules en solutions.

La linéarité des courbes qui présentent la variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration, nous permet de tirer les viscosités intrinsèques par extrapolations à l'origine.

Sur le tableau 2.8 sont représentées les viscosités intrinsèques des polysaccharides XN, CMC et HEC à différentes températures. A la lumière des résultats, on constate que la présence de sels diminue la viscosité intrinsèque du xanthane. Les chaînes du xanthane sont écrantées, ce qui entraîne un effondrement de la chaîne ; cette dernière occupe un volume moins important en solution, d'où une viscosité d'autant plus diminuée. Néanmoins, et contrairement aux xanthane, les solutions de CMC présentent une certaine stabilité en présence de sel [32,33]. Cette stabilité dépend essentiellement de sa concentration et la rigidité de sa structure. Les solutions du CMC possèdent un volume hydrodynamique conséquent, ce qui se traduit par une viscosité importante [34,35]. Pour le cas d'HEC et d'après les résultats représentés dans le tableau, on remarque qu'il présente une sensibilité à la salinité. Ce résultat peut être plausible, car les interactions qui se déroulent entre le HEC et solvant sont plus faibles que celles des autres polysaccharides [36,37].

Tableau 2. 8: viscosités intrinsèques des solutions du xanthane et de CMC à différentes concentrations dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement

Températures	Viscosités intrinsèques (dl/g)					
	Xanthane		CMC		HEC	
	ED	EG	ED	EG	ED	EG
T° amb	1,46	0,24	1,14	0,82	1,9	-0,13
50°C	0,48	-0,61	0,84	-0,34	-0,26	-0,55
70°C	0,47	-1,16	0.083	-0.94	-0,41	-0,3

III.3.1.3. Etude de miscibilité des mélanges à base de xanthane et de carboxyméthylcellulose (XN/CMC) par viscosimétrie.

III.3.1.3.1 Etude de miscibilité des mélanges à base de xanthane et de carboxyméthylcellulose (XN/CMC) par viscosimétrie-Approche du Huggins

➤ **Etude de miscibilité des mélanges à base de xanthane et de carboxyméthylcellulose (XN/CMC) dans l'eau distillée**

Les courbes de variation des viscosités absolues et réduites en fonction de la concentration pour les différentes proportions en XN et CMC à différentes températures dans l'eau distillée sont représentées sur les figures de 2.16 à 2.21.

La première remarque tirée de ces courbes est que, toutes les courbes du système ternaire sont situées entre celles du système binaire, c'est-à-dire les solutions du xanthane présentent la viscosité la plus importante et les solutions du CMC ont la viscosité la plus faible, tandis que la viscosité des solutions des mélanges XN/CMC se situe entre les deux. La viscosité des solutions augmente avec l'augmentation de pourcentage du XN dans le mélange ; ceci peut être expliqué par le fait que la présence du xanthane en fortes teneurs dans le mélange favorise des fortes interactions attractives ce qui est traduit par une viscosité élevée ; en diminuant la teneur en xanthane et augmentant celle de CMC, les interactions attractives diminuent et transformées en interactions répulsives entre les polymères et le solvant ce qui diminue la viscosité. On remarque aussi que la viscosité augmente régulièrement avec la concentration de mélanges.

A 50°C, on remarque une légère diminution des viscosités absolues et réduites des mélanges. Les courbes gardent la même allure que celle montrée à température ambiante. D'autre part on remarque un rapprochement entre les droites de Huggins de la solution de CMC et celle du mélange XN/CMC à 20%/80%. L'augmentation de la température à 70°C favorise une nette diminution des viscosités des solutions.

Le xanthane présente la viscosité la plus importante, les autres mélanges et le CMC présentent des viscosités proches. Les courbes gardent la même allure c'est-à-dire que les courbes des mélanges du système ternaire sont situées entre celles du système binaire.

Ainsi que la viscosité diminue avec la diminution de la quantité du xanthane dans le mélange et augmente avec la concentration.

La représentation graphique des courbes de Huggins ($\eta_{sp}=f(c)$) des mélanges de XN et CMC à différentes températures dans l'eau distillée montrent la linéarité des droites pour toutes les proportions en deux polysaccharides, ce qui signifie que le xanthane et le CMC sont miscibles dans l'eau distillée à différentes températures.

Donc, on peut conclure que les deux polymères respectent la règle de Huggins (linéarité des courbes de la viscosité réduite des biopolymères et des mélanges, pour les différentes conditions de température et de proportions).

La viscosité réduite ainsi absolue augmente avec la concentration en xanthane et diminue tout en augmentant le pourcentage de CMC dans le mélange. La viscosité des solutions de xanthane est la plus importante et celle de CMC la plus faible, tandis que les mélanges présentent une viscosité entre les deux. La pente des droites augmente avec l'augmentation de la concentration du xanthane et diminue quand la température augmente.

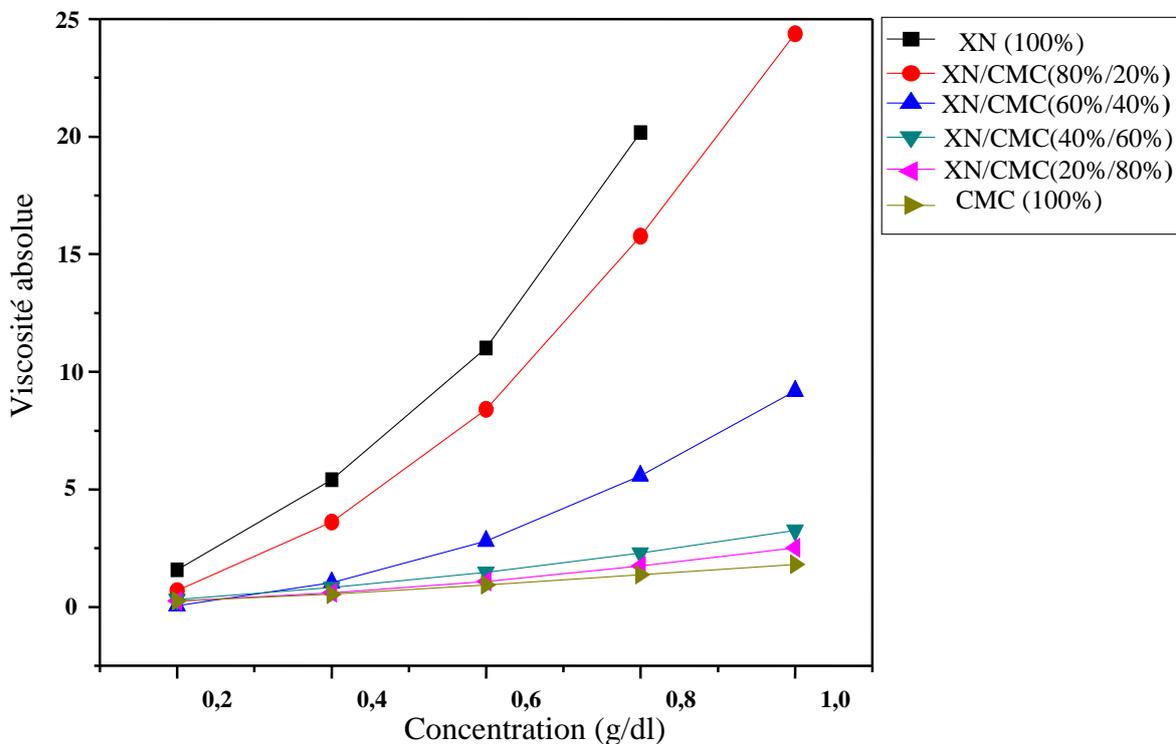


Figure 2. 16: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à température ambiante dans l'eau distillée.

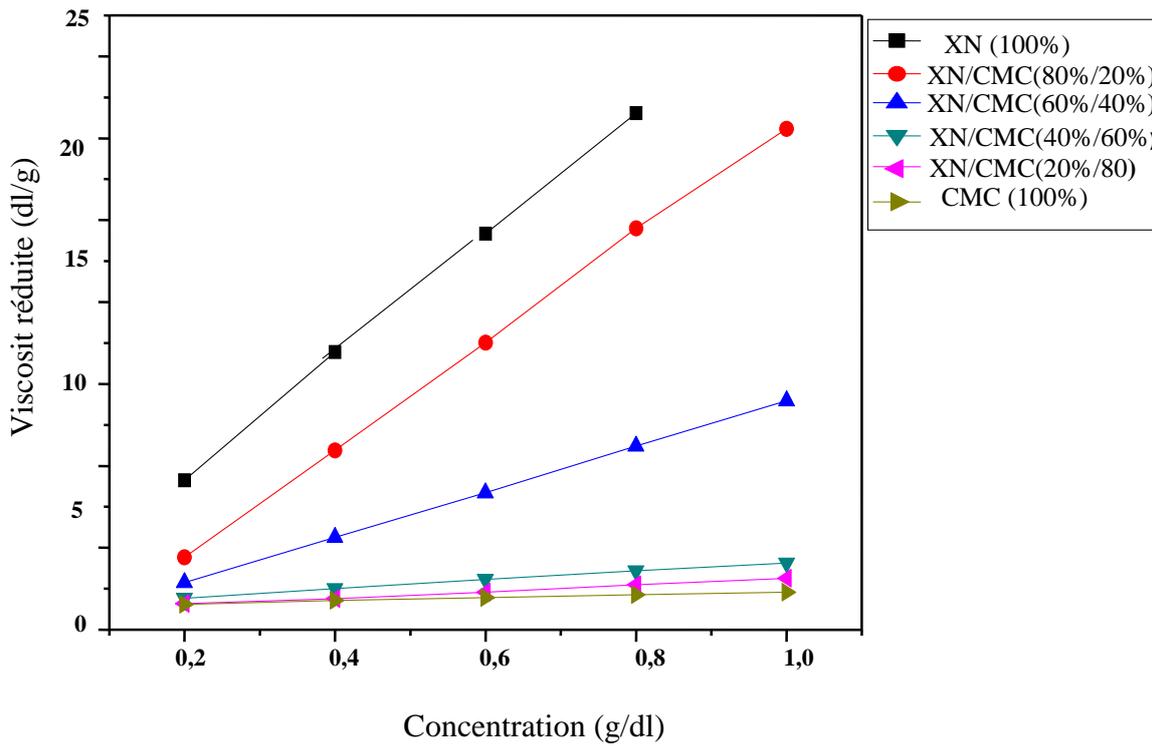


Figure 2. 17: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à température ambiante dans l'eau distillée.

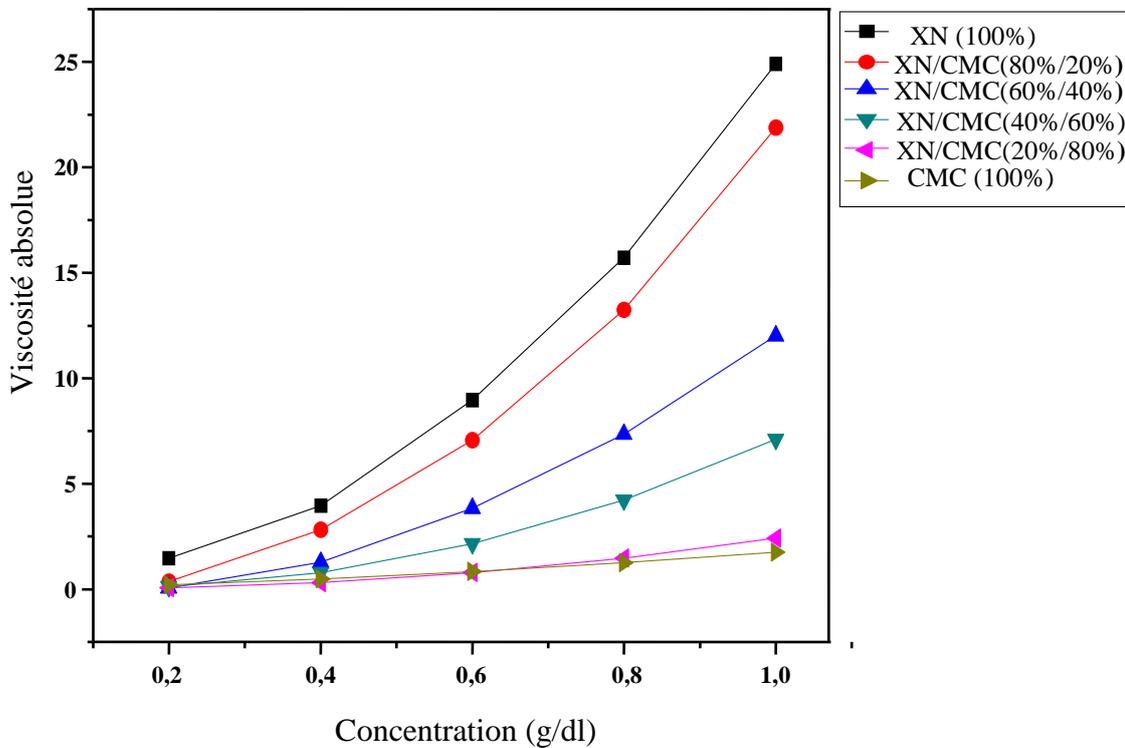


Figure 2. 18: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à 50°C dans l'eau distillée.

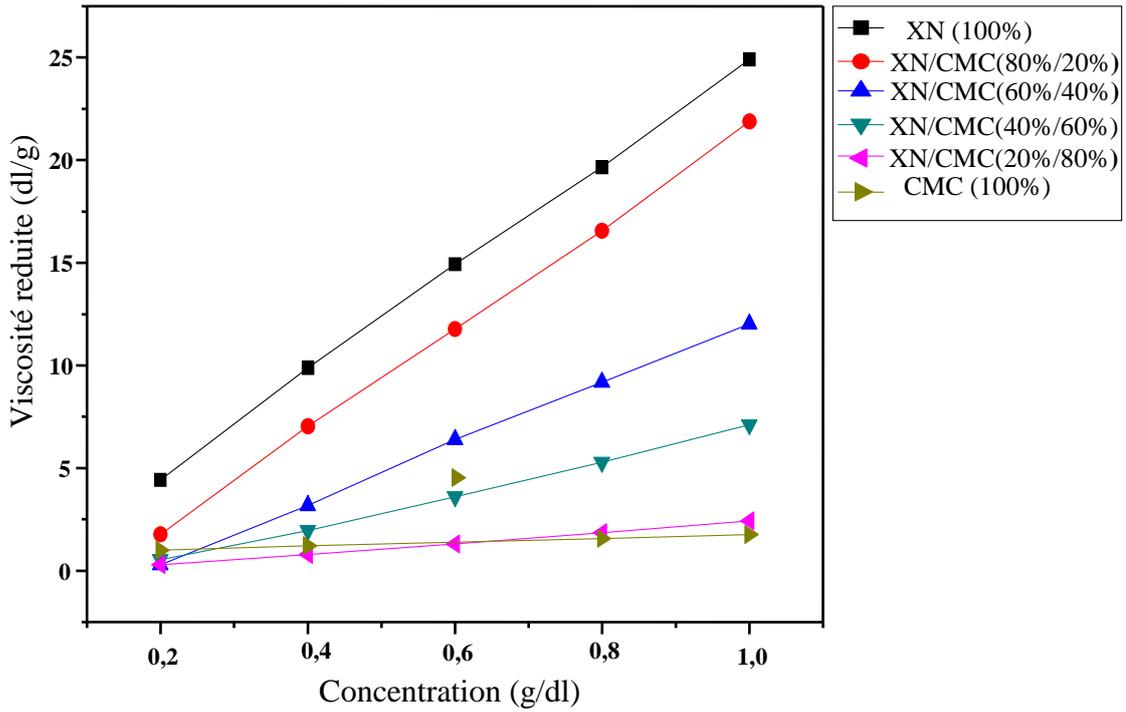


Figure 2. 19: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à 50°C dans l'eau distillée.

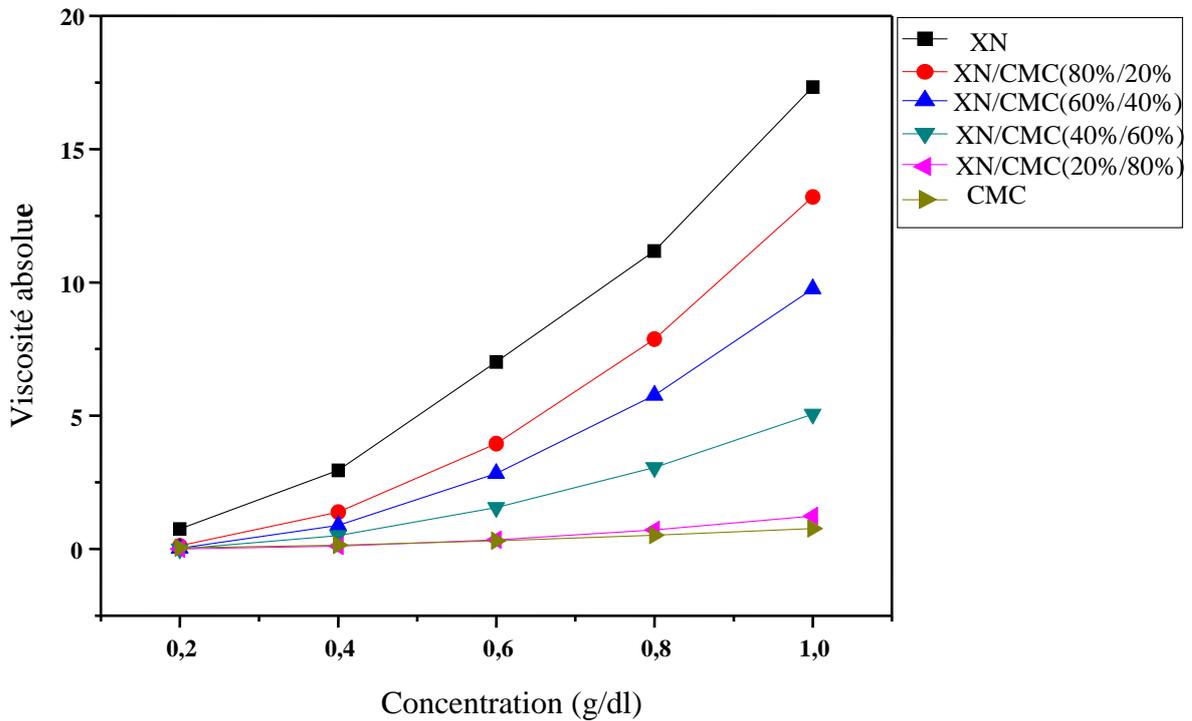


Figure 2. 20: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à 70°C dans l'eau distillée.

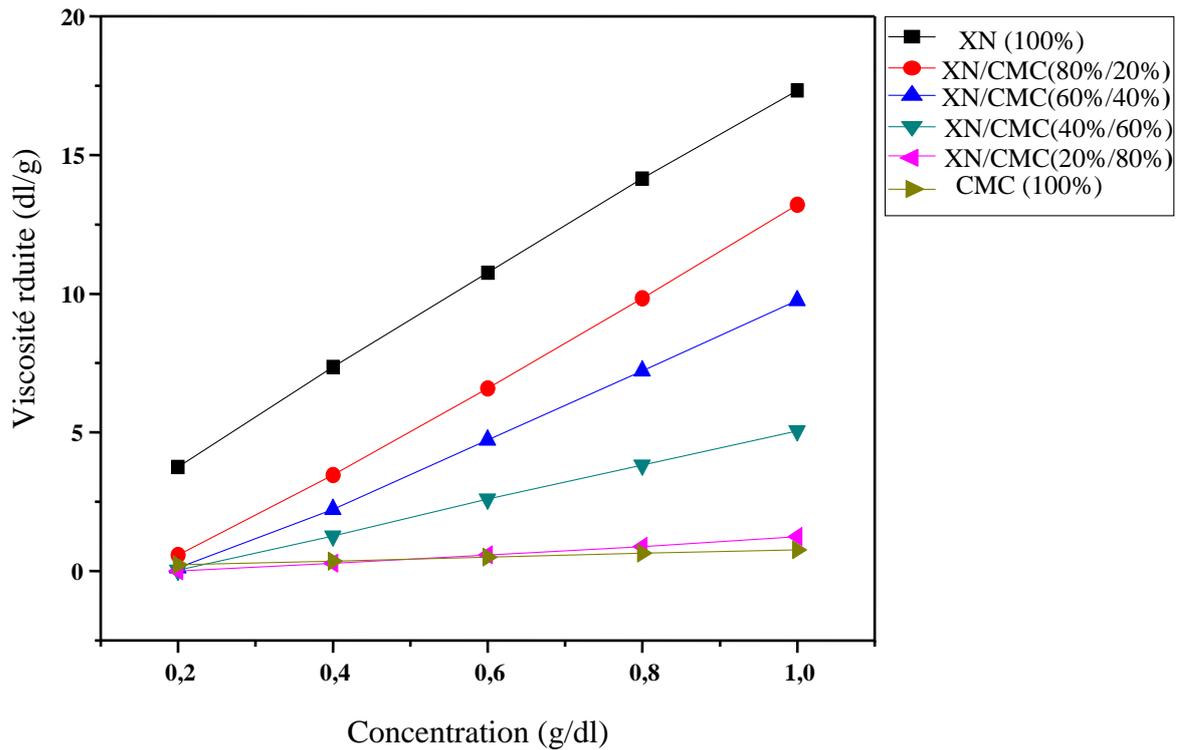


Figure 2. 21: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à 70°C dans l'eau distillée.

➤ **Etude de miscibilité des mélanges à base du xanthane et CMC dans l'eau de gisement**

Les figures 2.22 à 2.27 représentent la variation des viscosités réduites et absolues en fonction de la concentration des mélanges XN/CMC dans l'eau de gisement à différentes températures.

Les mélanges XN/CMC présentent un comportement différent dans l'eau de gisement de celui montré dans l'eau distillée, la viscosité des mélanges augmente avec l'augmentation de la quantité du CMC dans le mélange qui présentent des viscosités aussi importantes que celles des solutions du xanthane ou la viscosité de ses solutions subit une chute importante ; ce qui signifie que le CMC résiste mieux à la salinité. On remarque aussi que les mélanges (XN/CMC) présentent des viscosités supérieures à celle des solutions du CMC et du XN purs.

Les mêmes remarques observées sur le comportement des courbes de viscosités réduite et absolue à 50°C et à 70°C ; les solutions du xanthane dispose la plus faible viscosité par rapport aux mélanges. Plus le mélange est riche en CMC, plus la viscosité augmente, donnant des droites à pentes négatives indiquant ainsi, les fortes interactions moléculaires entre le XN et le CMC et celles de CMC-solvant, alors que les interactions XN-solvant diminue à cause de la forte salinité du milieu ainsi que les ions mono et bivalents qui se réagissent avec le groupement pyruvyl de xanthane favorisant l'augmentation des forces répulsives et par conséquent la diminution de la viscosité [38,39]. Les courbes de viscosités réduites pour les différents mélanges à différentes températures dans l'eau de gisement sont des droites partiellement linéaires, donc il est indispensable d'évaluer la miscibilité d'autres approches.

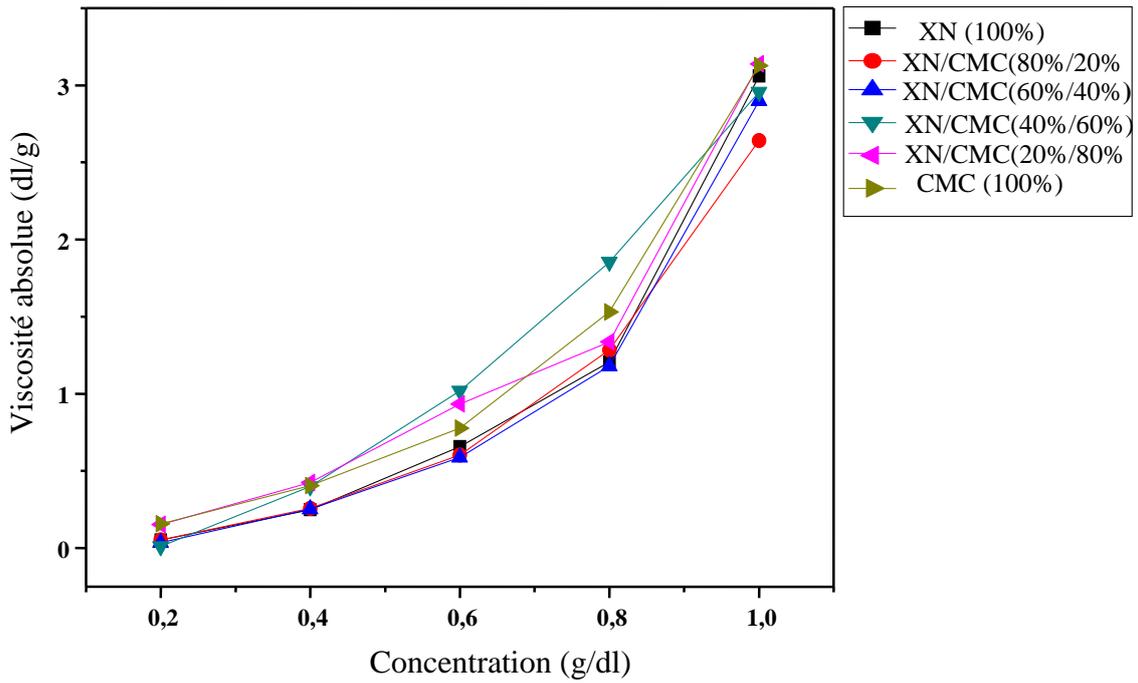


Figure 2. 22: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à température ambiante dans l'eau de gisement.

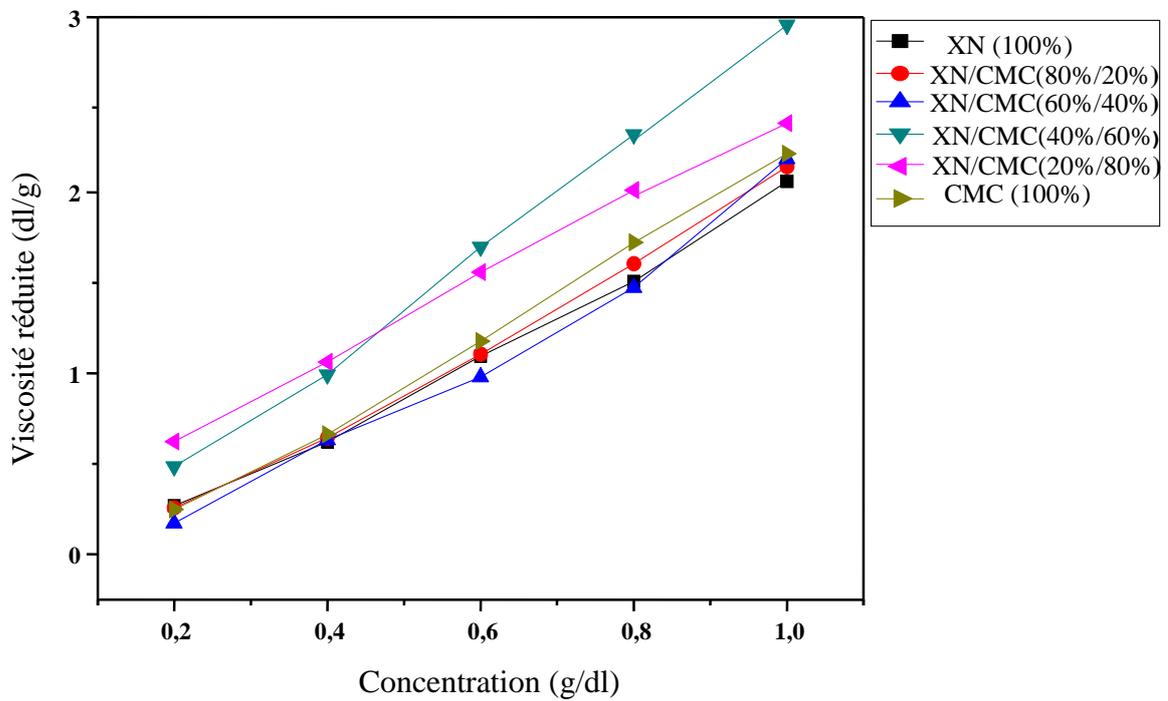


Figure 2. 23: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à température ambiante dans l'eau de gisement.

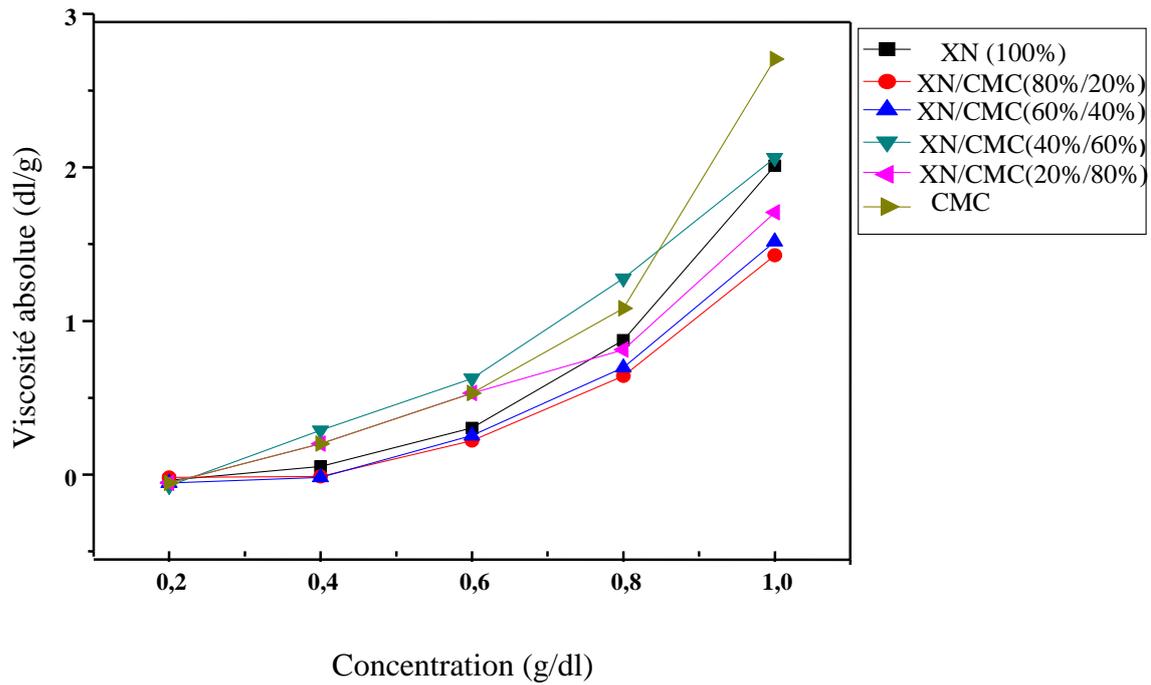


Figure 2. 24: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à 50°C dans l'eau de gisement.

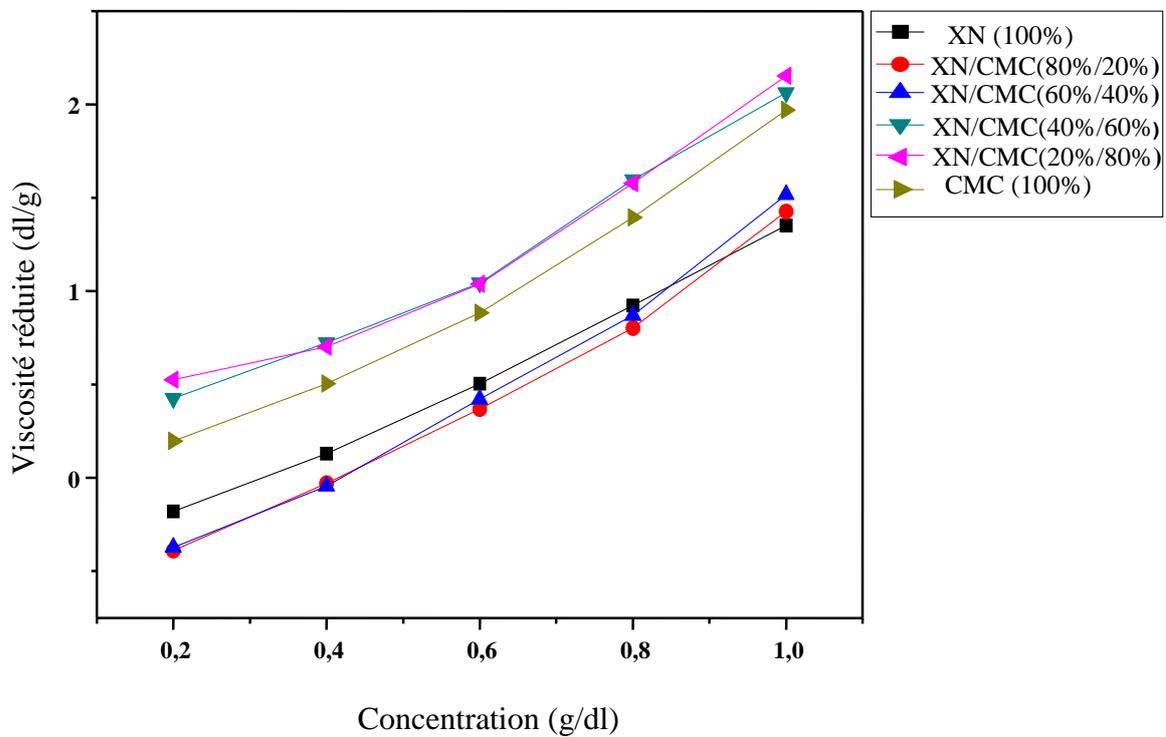


Figure 2. 25: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à 50°C dans l'eau de gisement.

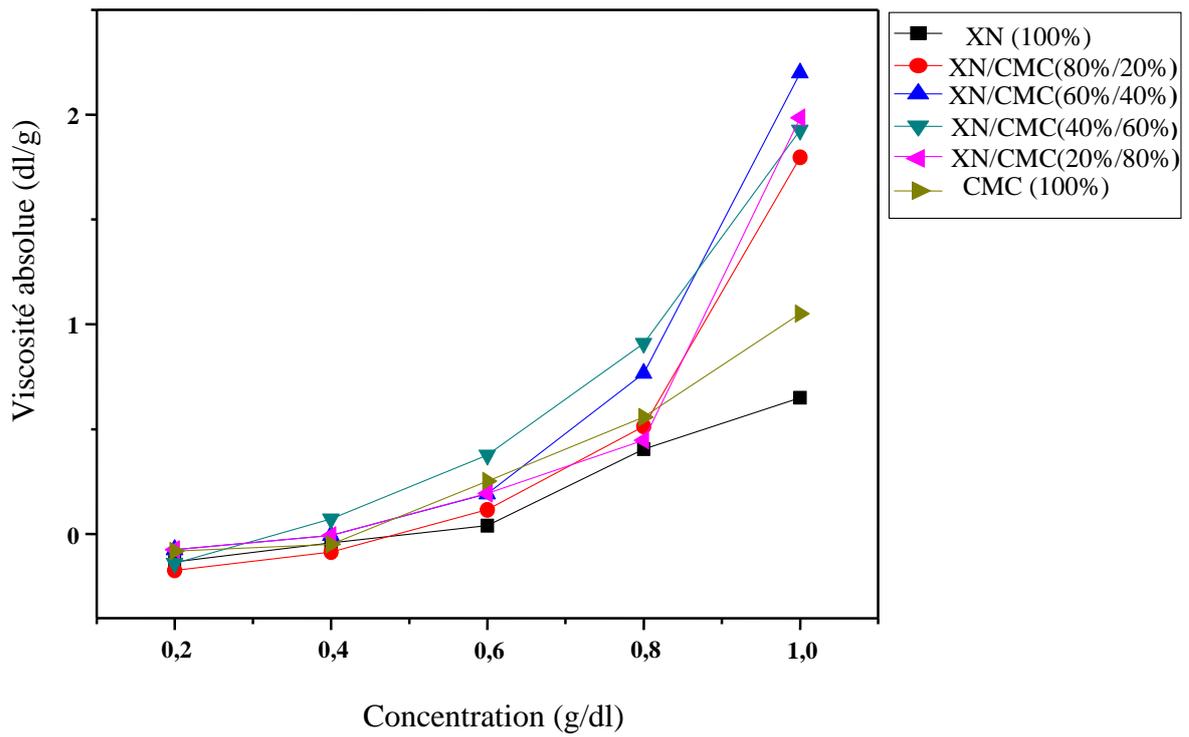


Figure 2. 26: viscosité absolue des mélanges XN/CMC à 70°C dans l'eau de gisement.

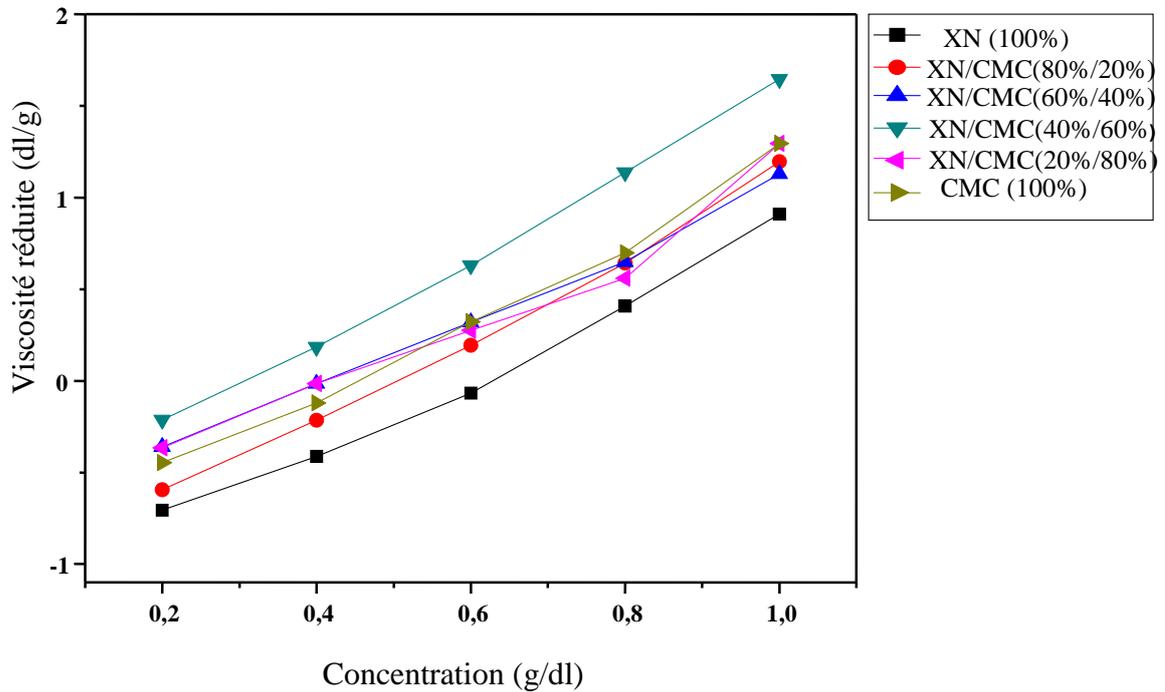


Figure 2. 27: viscosité réduite des mélanges XN/CMC à 70°C dans l'eau de gisement.

III.3.1.3.2 Paramètres d'interaction de Chee et Sun appliqués aux mélanges XN/CMC

Après cette étude qualitative, nous avons essayé de quantifier les interactions spécifiques par la détermination des paramètres d'interaction viscosimétrique expérimentaux appliquant les méthodes approximatives de Chee, et Sun par mesure des paramètres μ et α et ΔB

Selon le signe de ces paramètres, on évalue la compatibilité du système, pour des valeurs positives, les polymères sont compatibles et pour des valeurs négatives, les polymères sont incompatibles. Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux suivants (2.9) et (2.10).

➤ Paramètres d'interaction de Chee et Sun appliqués aux mélanges XN/CMC dans l'eau distillée

Après un examen attentif de ces résultats, on observe des valeurs positives des paramètres d'interaction à différentes températures pour toutes les proportions dans l'eau distillée, ΔB déterminé pour les mélanges dont les fractions en poids (20/80) et faiblement positives pour les trois températures. L'évolution des valeurs de deux paramètres d'interaction effectif μ et α déterminé par la méthode de Chee est analogue à celle du paramètre d'interaction ΔB . Plus les interactions inter polymères augmentent plus les coefficients d'interaction augmentent. La faible valeur positive des paramètres d'interaction traduit l'existence de faibles interactions spécifiques favorables lorsque la fraction en polymère est en excès dans les mélanges.

Tableau 2. 9: coefficients d'interaction du mélange XN/CMC dans l'eau distillée pour différentes températures

Le mélange	T° amb			50°C			70°C		
	ΔB	μ	α	ΔB	μ	α	ΔB	μ	α
XN 100%									
XN/CMC (80/20)	1,14	3,26	16,94	1,17	2,86	4,79	1,23	0,44	0,81
XN/CMC (60/40)	1,25	3,58	12,78	1,29	3,16	4,28	1,22	0,44	1,3
XN/CMC (40/60)	1,42	4,06	16,37	1,14	2,8	7,42	1,23	0,44	1,29
XN/CMC(20/80)	1,07	3,05	11,87	1,29	3,16	5,33	1,05	0,32	1,48
CMC100%									

➤ Paramètres d'interaction de Chee et Sun appliqués aux mélanges XN/CMC dans l'eau de gisement

D'après ces résultats on remarque que les mélanges XN/CMC dans l'eau de gisement donnent des valeurs positives de trois paramètres μ , α et ΔB pour toutes les proportions aux trois températures, donc on peut conclure que les deux polysaccharides sont miscibles pour tous les rapports massiques. Une légère augmentation de quelques paramètres d'interactions est remarquée dans l'eau de gisement à 50°C et 70°C, ce qui est peut-être la conséquence de présence des fortes interactions entre les deux biopolymères par rapport à l'eau distillée. Ces paramètres ne suivent aucun ordre en fonction des rapports massiques du xanthane ou de CMC dans le mélange.

Tableau 2. 10:coefficients d'interaction du mélange XN/CMC dans l'eau de gisement pour différentes températures

le mélange	T° amb			50°C			70°C		
	ΔB	μ	α	ΔB	μ	α	ΔB	μ	α
XN 100%									
XN/CMC (80/20)	0,83	10,72	0,32	1,76	2,08	0,35	1,69	1,31	10,3
XN/CMC (60/40)	0,83	10,72	0,26	1,66	1,96	3,53	1,54	1,19	7,08
XN/CMC (40/60)	0,76	9,82	0,13	0,86	1,02	4,63	1,54	1,19	7,08
XN/CMC (20/80)	0,48	6,17	0,05	0,14	0,17	4,9	0,7	0,54	6,82
CMC100%									

III.3.1.4 Etude de miscibilité des mélanges à base de xanthane et d'hydroxyéthylcellulose par viscosimétrie

III.3.1.4.1 Etude de miscibilité des mélanges (XN/HEC) par l'approche de Huggins

Les différents résultats montrent que les deux viscosités absolue et réduite augmentent avec la croissance de la teneur en xanthane dans le mélange XN/HEC, l'HEC peut interagir avec plusieurs chaînes de XN et peut former une structure hautement réticulée par formation des liaisons d'hydrogène entre les groupes OH de deux polysaccharides ce qui conduit à une viscosité élevée de la solution.

➤ Etude de miscibilité des mélanges (XN/HEC) dans l'eau distillée à différentes températures

Les figures 2.28 à 2.33 montrent les courbes de viscosité absolue et réduite des mélanges XN/HEC préparés dans l'eau distillée à température ambiante, 50 et 70°C respectivement.

D'après ces courbes, on remarque une diminution importante des viscosités des mélanges avec l'élévation de la température, ainsi, elles varient très peu en fonction de la concentration. Les mélanges montrent des valeurs de viscosité proche de 0 à la température de 70°C. Ce comportement est lié à la sensibilité de deux polysaccharides à la température, cette dernière provoque l'écartement des chaînes moléculaires et diminue les interactions entre les deux polymères et par conséquent, la diminution du volume hydrodynamique qui provoque la diminution de la viscosité des mélanges.

Les courbes de Huggins à température ambiante montrent clairement une linéarité et cela peut être attribué à l'attraction mutuelle des macromolécules en solution qui favorise la miscibilité du polymère. Par contre à 50 et 70°C les solutions montrent des faibles viscosités qui varient légèrement en fonction de la concentration. Pour ces deux températures, on remarque aussi que les courbes de mélange XN/HEC sont partiellement linéaire pour les proportions (80/20 et 60/40) que les autres proportions, ce qui signifie que la miscibilité entre les deux polymères diminue lorsque la teneur en xanthane diminue.

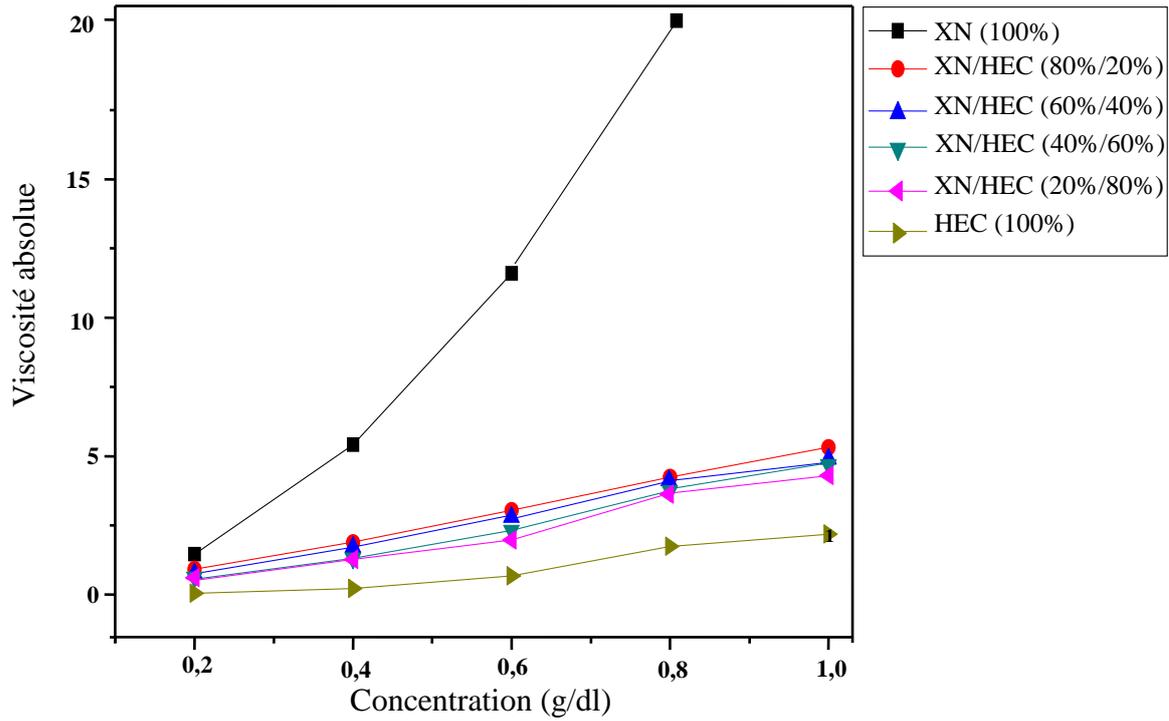


Figure 2. 28: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à température ambiante dans l'eau distillée

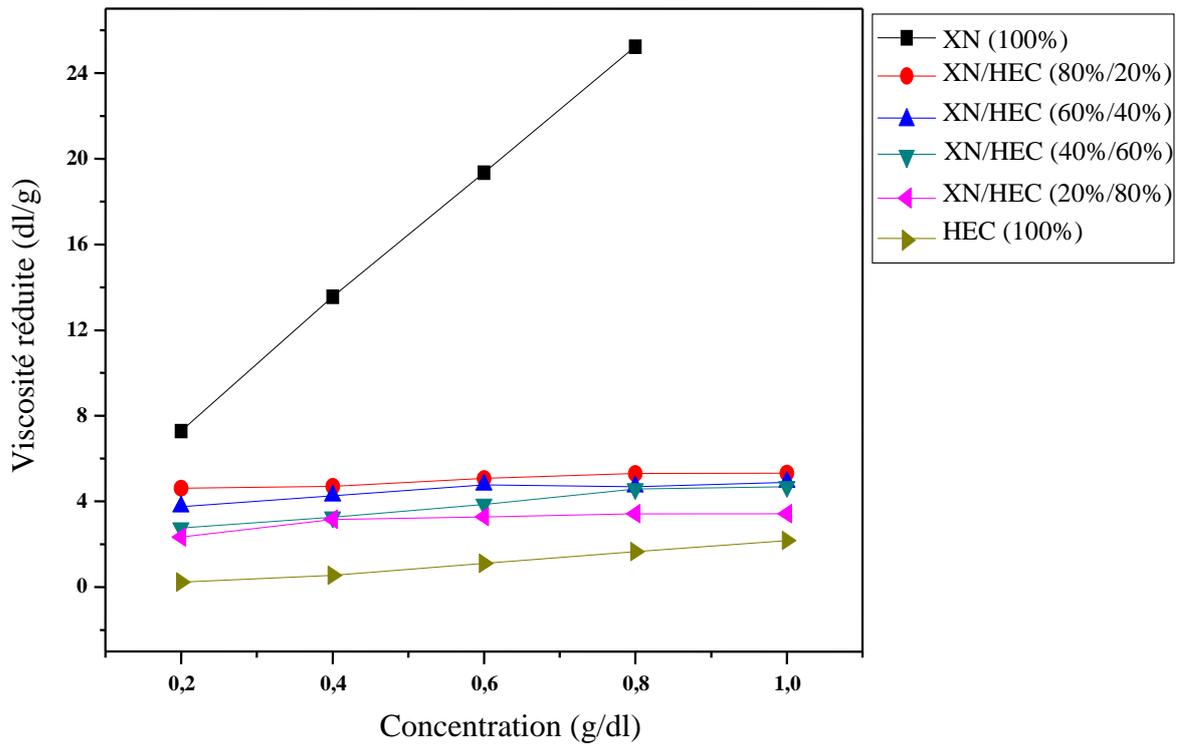


Figure 2. 29: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à température ambiante dans l'eau distillée.

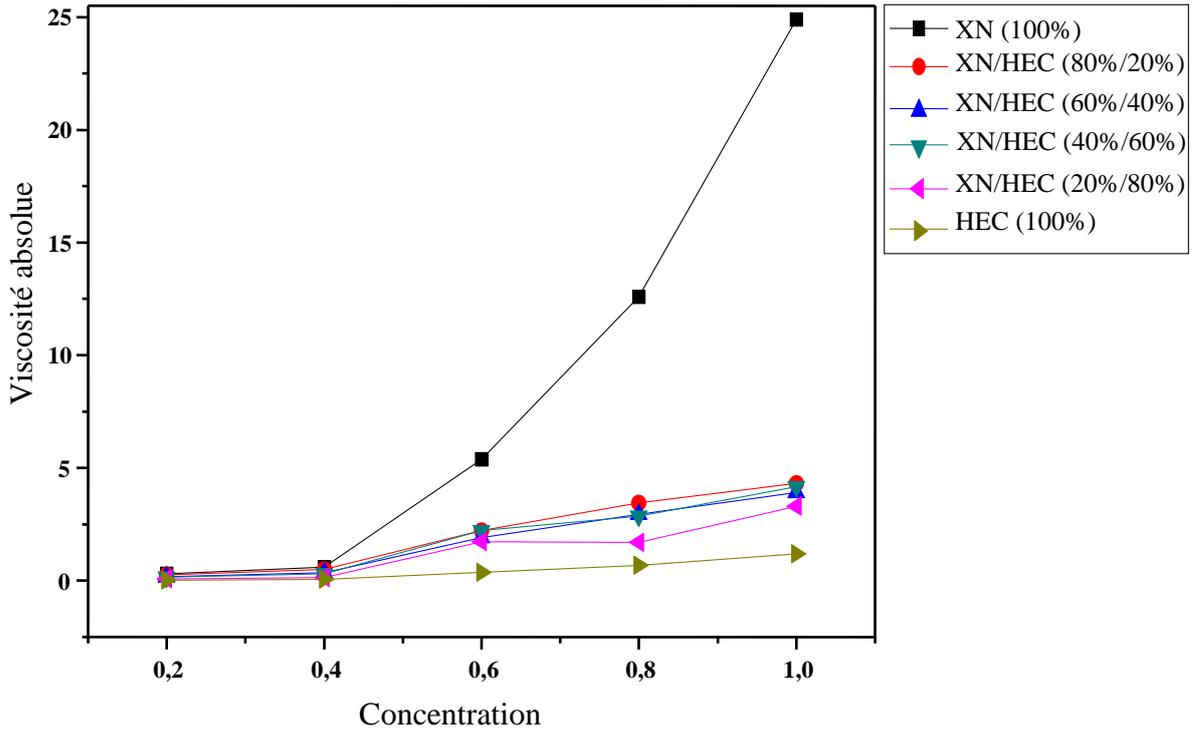


Figure 2. 30: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à 50°C dans l'eau distillée.

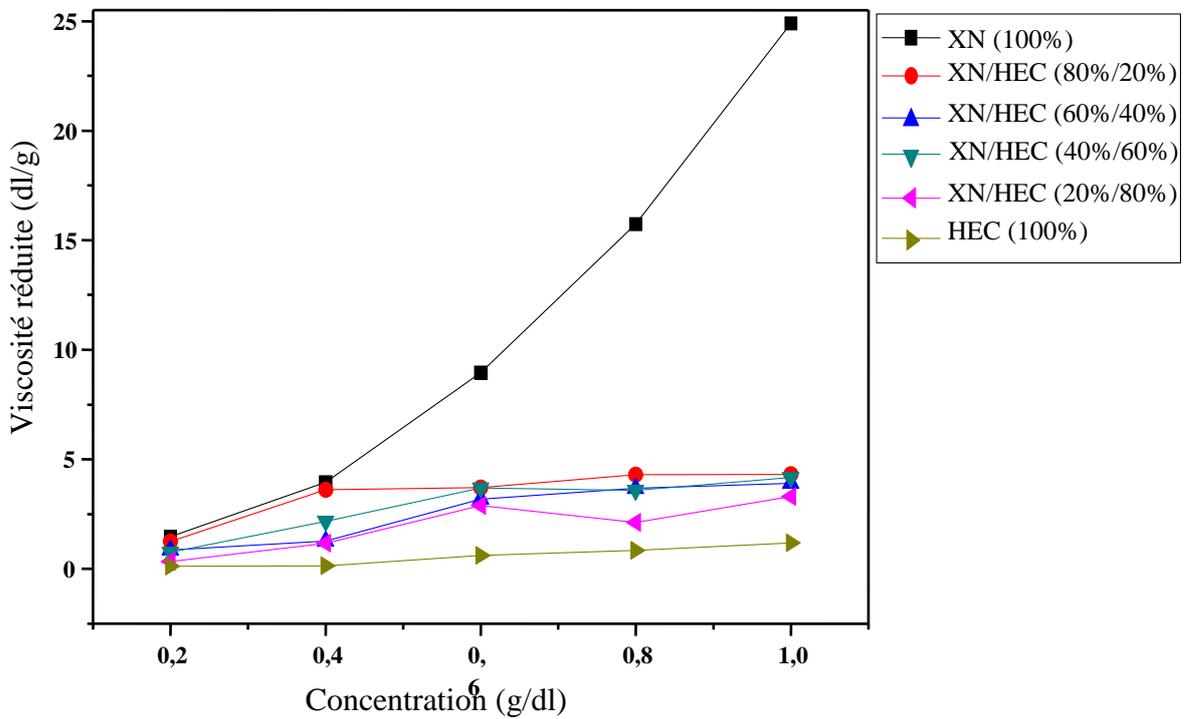


Figure 2. 31: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à 50°C dans l'eau distillée.

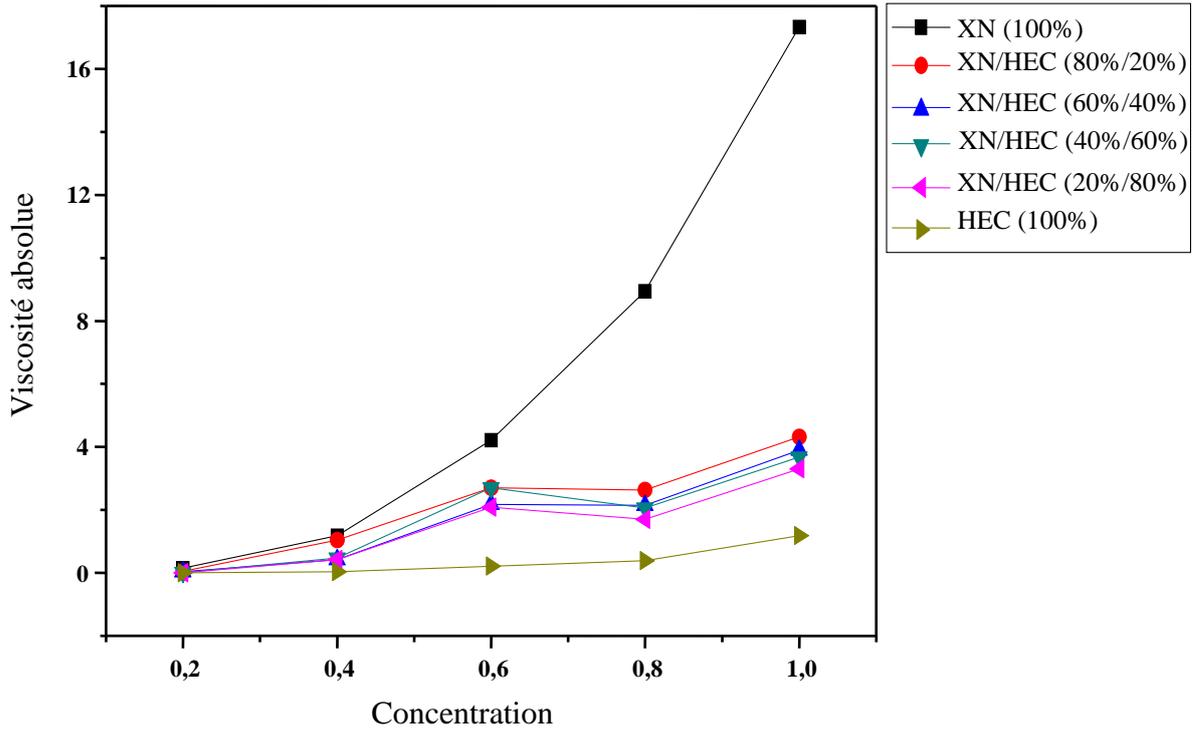


Figure 2. 32: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à 70°C dans l'eau distillée.

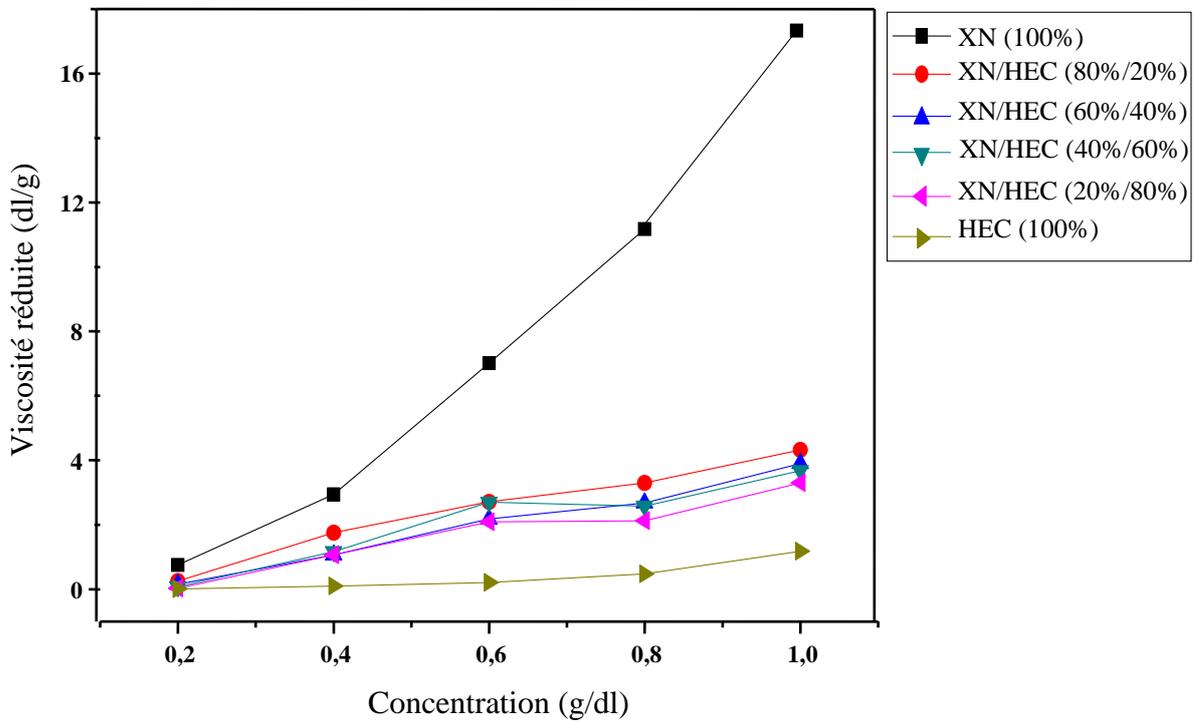


Figure 2. 33: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à 70 °C dans l'eau distillée.

➤ Etude de miscibilité des mélanges (XN/HEC) dans l'eau de gisement à différentes températures

Les courbes d'évolution des viscosités absolue et réduite en fonction de la concentration sont représentées sur les figures 2.34 à 2.39.

Comme indiqué sur les figures l'évolution de la viscosité des différentes solutions suit une allure arbitraire, par exemple à température ambiante les polymères purs présentent des viscosités supérieures à celles des mélanges. Par contre à 50 et 70°C, les viscosités des mélanges ne suivent aucun ordre. On remarque aussi la diminution des viscosités dans l'eau de gisement avec la présence de déviations négatives. Ces déviations négatives des viscosités caractérisent de fortes interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre les deux polymères, par effet de présence des ions mono et bivalents et la forte salinité de l'eau de gisement ; entraînent une réduction importante de la flexibilité des chaînes macromoléculaires, par conséquent une diminution du volume hydrodynamique et une perte de viscosité [40-42]. Les courbes de viscosités réduites montrent une déviation de la linéarité, ce qui indique que ces mélanges ne sont pas miscibles pour les trois températures étudiées.

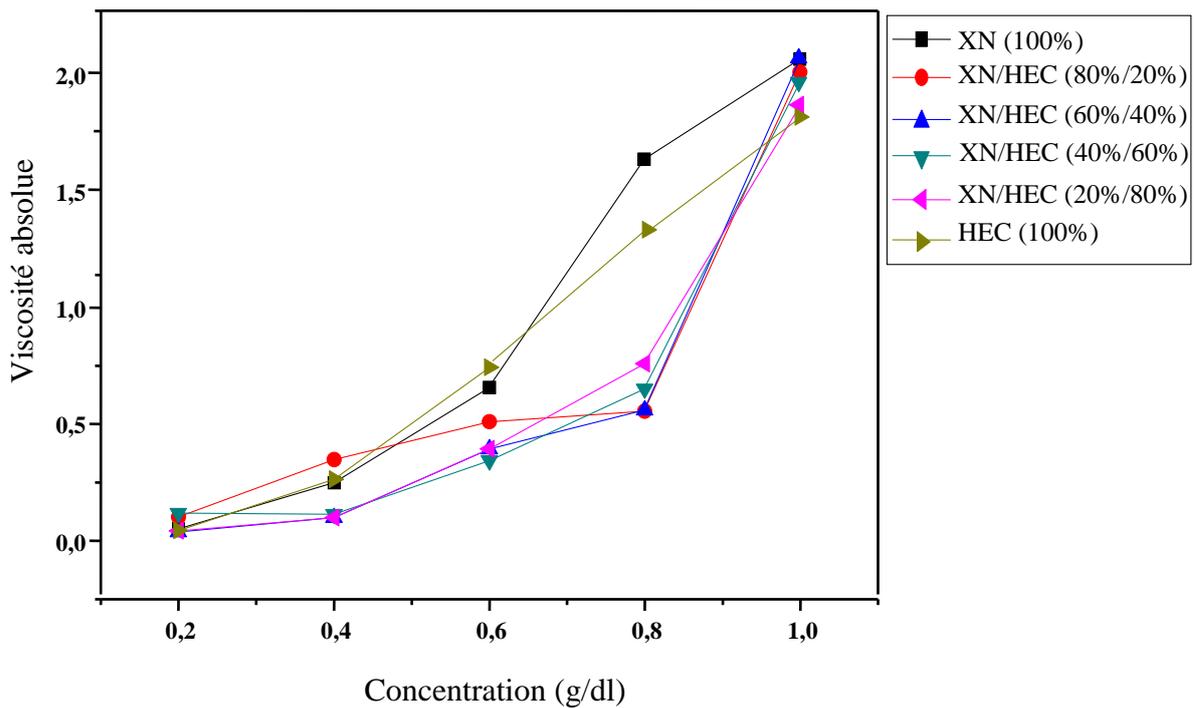


Figure 2. 34: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à température ambiante dans l'eau de gisement.

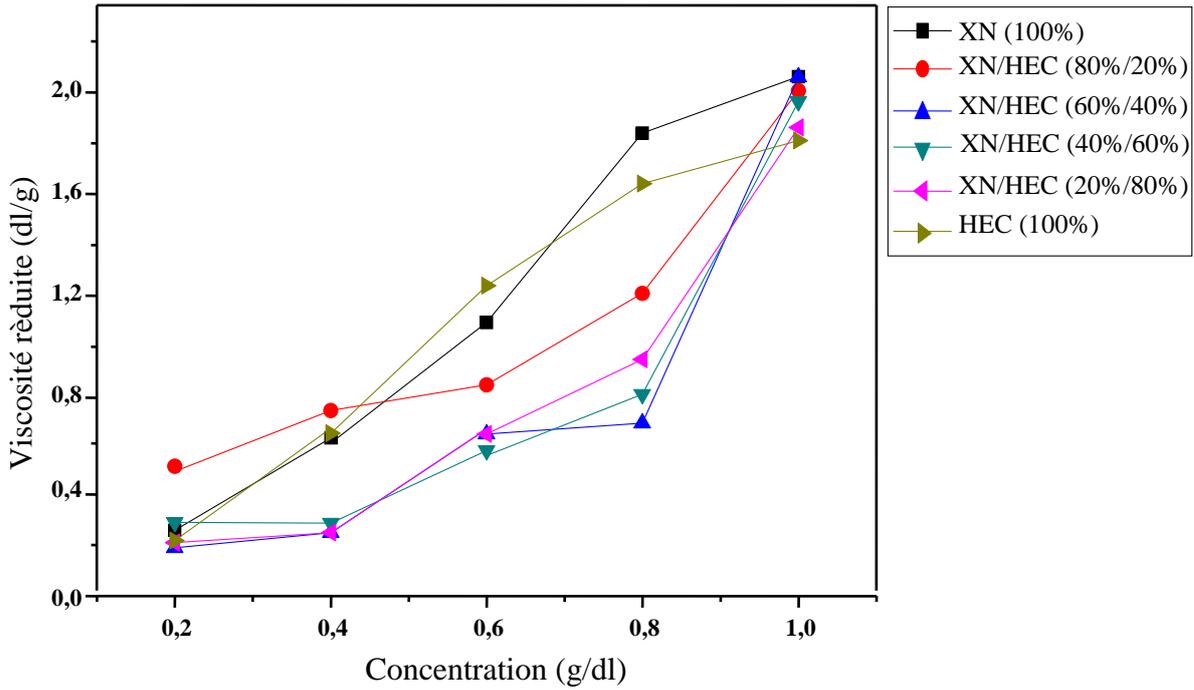


Figure 2. 35: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à température ambiante dans l'eau de gisement.

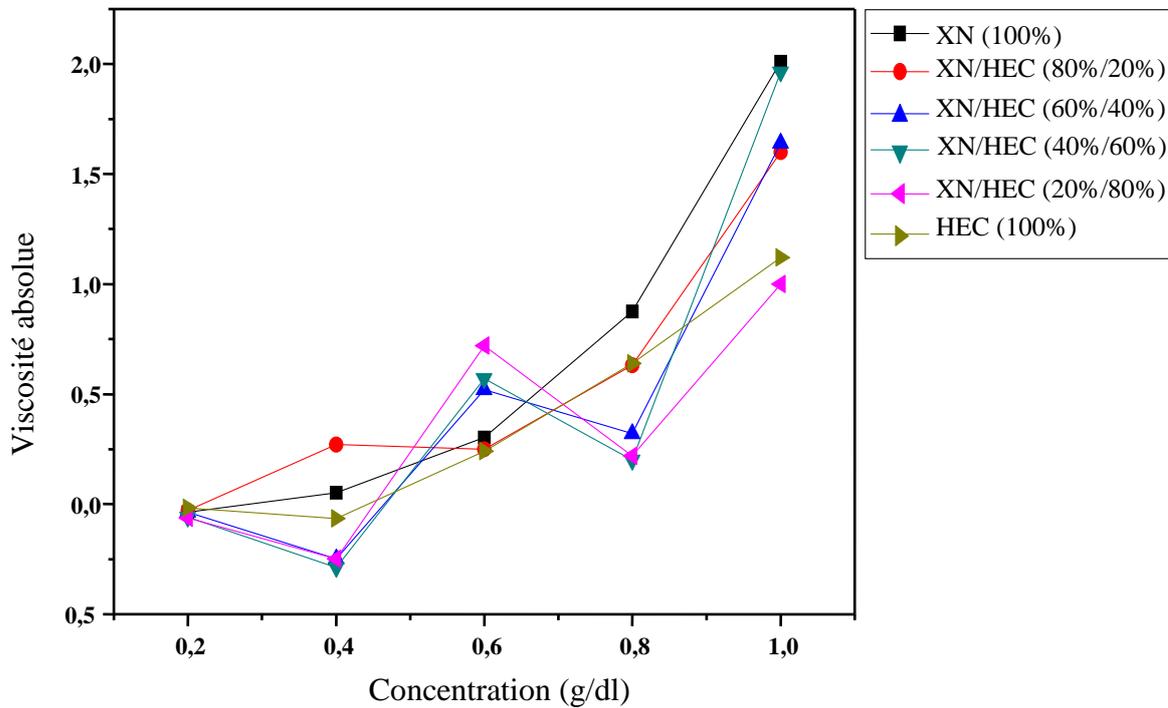


Figure 2. 36: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à 50°C dans l'eau de gisement.

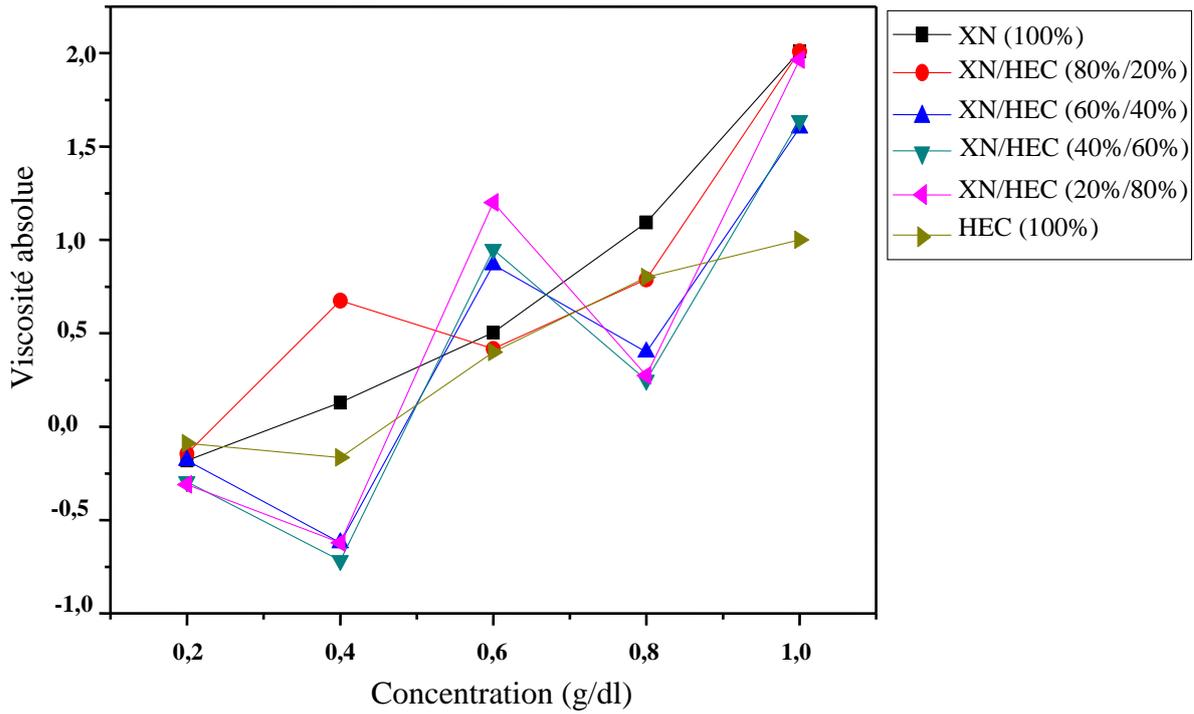


Figure 2. 37: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à 50°C dans l'eau de gisement.

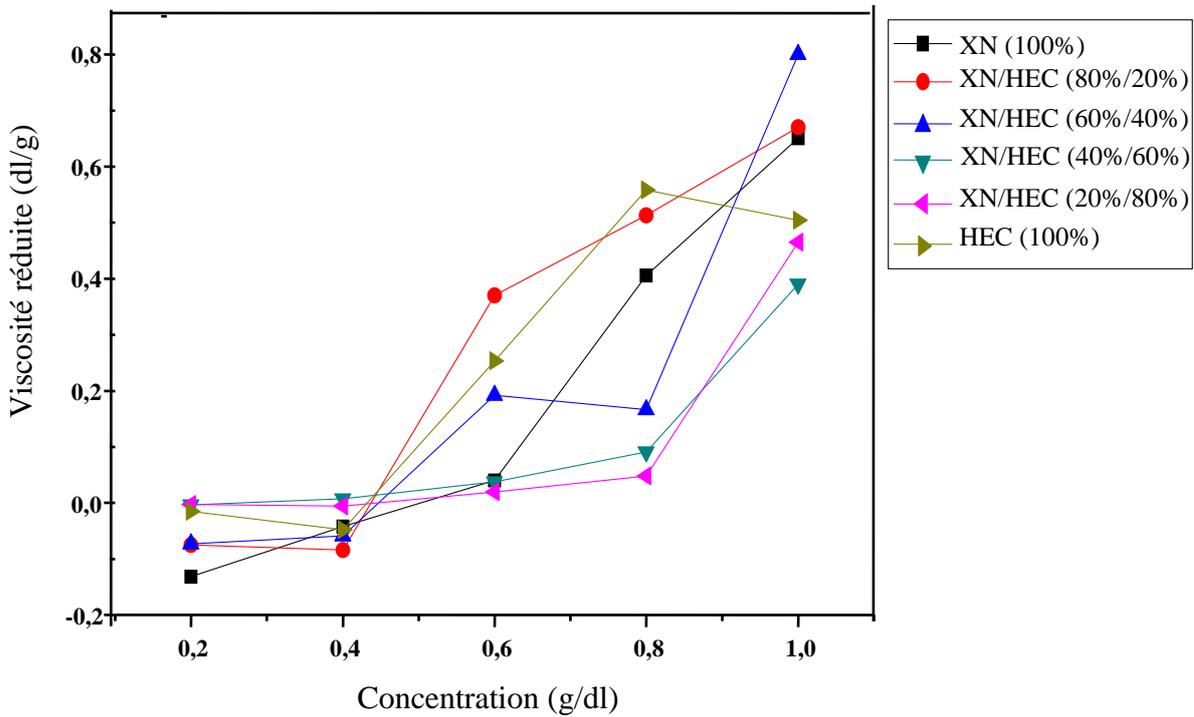


Figure 2. 38: viscosité absolue des mélanges XN/HEC à 70°C dans l'eau de gisement.

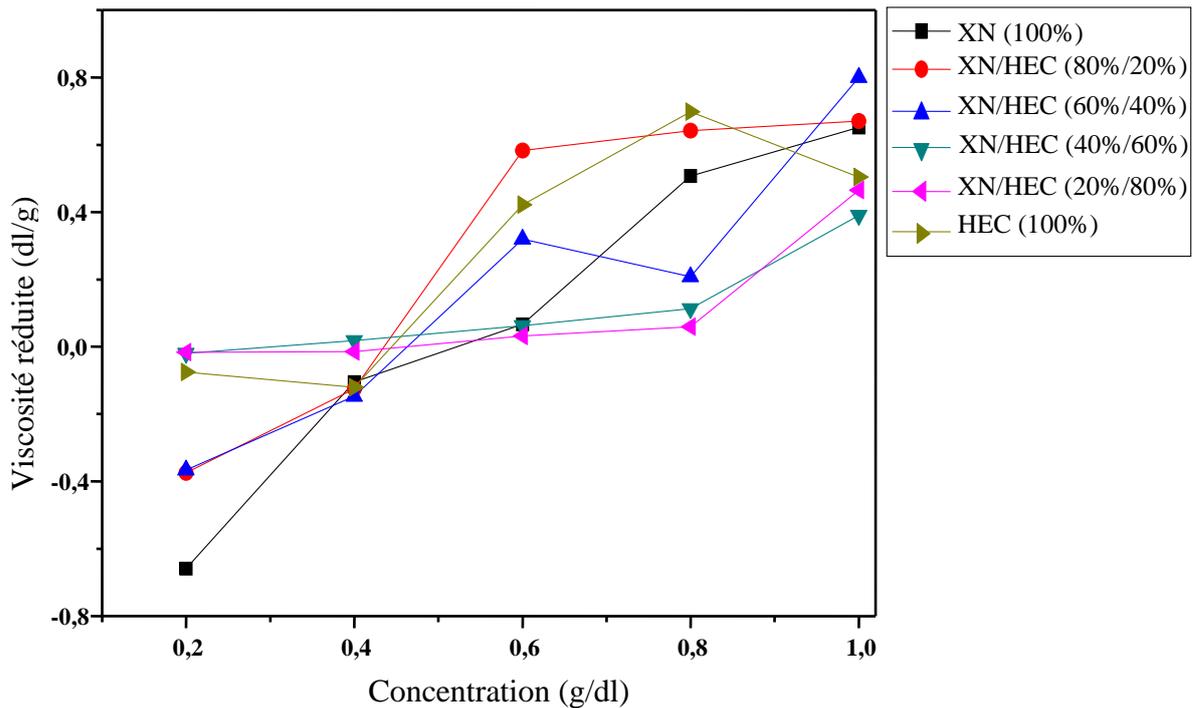


Figure 2. 39: viscosité réduite des mélanges XN/HEC à 70°C dans l'eau de gisement.

III.3.1.4.2 Paramètres d'interaction de Chee et Sun appliqués aux mélanges XN/HEC

➤ Paramètres d'interaction de Chee et Sun appliqués aux mélanges XN/HEC dans l'eau distillée

Les courbes de viscosité nous permettent de calculer les coefficients d'interaction de système xanthane/HEC/solvant qui sont représentés dans les tableaux 2.11 et 2.12. D'après les valeurs des paramètres montrés sur le tableau, on constate que, les mélanges sont miscibles en toutes proportions à température ambiante, alors à 50°C et 70°C, les mélanges montrent de paramètres de valeurs négatives donc l'incompatibilité de deux polymères. On remarque aussi que la miscibilité diminue lorsque la proportion de HEC dans le mélange augmente.

Dans l'eau distillée les mélanges de deux polysaccharides présentent des interactions attractives, mènent à une augmentation du volume hydrodynamique, donc une augmentation de la viscosité.

Tableau 2. 11: paramètres d'interaction de Shee& Sun du mélange XN/HEC dans l'eau distillée

le mélange	T° amb			50°C			70°C		
	ΔB	μ	α	ΔB	μ	α	ΔB	μ	α
XN 100%									
XN/HEC (80/20)	0,83	10,71	0,32	-1,76	-12,22	-9,62	-1,69	-11,7	-10,38
XN/HEC (60/40)	0,83	10,71	0,26	-1,66	-11,54	-12,43	-1,54	-10,69	-11,1
XN/HEC (40/60)	0,76	9,82	0,013	-0,14	-1,6	-6,37	-1,54	-1,06	-5
XN/HEC (20/80)	0,48	6,17	0,05	-0,86	-5,98	-10,8	-0,7	-4,88	-10,83
HEC 100%									

➤ **Paramètres d'interaction de Chee et Sun appliqués aux mélanges XN/HEC dans l'eau de gisement**

D'après les résultats présentés sur le tableau 2.12, on remarque le signe négatif des paramètres de la plupart des mélanges pour les différentes températures, ce qui signifie l'incompatibilité de ces mélanges dans l'eau de gisement sauf le mélange (80/20) qui donne des valeurs positives à température ambiante. Dans l'eau de gisement les chaînes des macromolécules refusent de s'enrouler et la taille de ces molécules diminue ce qui mène à une diminution du volume hydrodynamique et par conséquent la diminution de la viscosité.

Tableau 2. 12: paramètres d'interaction de Shee et Sun du mélange XN/HEC dans l'eau de gisement

le mélange	T° amb			50°C			70°C		
	ΔB	μ	α	ΔB	μ	α	ΔB	μ	α
XN 100%									
XN/HEC (80/20)	0,26	32,09	2,04	-1,17	-24,23	-13,49	-1,56	-1,18	-7,2
XN/HEC (60/40)	-0,26	-32,09	-6,51	-1,78	-36,9	-16,66	-1,52	-1,1	-6,26
XN/HEC (40/60)	-0,26	-32,09	-6,51	-1,76	-36,9	-16,66	-1,23	2,63	-8
XN/HEC (20/80)	-0,82	-10,23	7,37	-1,78	-9,63	-16,66	-1,05	-2,24	-7,56
HEC 100%									

En résumé, les mélanges de polysaccharides étudiés par la méthode viscosimétrique présentent différents comportements dans les deux solvants utilisés vis-à-vis des constituants du point de vue leurs miscibilités. On peut conclure à partir des résultats obtenus, que les solvants employés ont une grande influence sur la compatibilité des polymères.

Les mélanges préparés à base de xanthane et HEC sont miscibles dans l'eau distillée à basses températures cette miscibilité diminue avec l'augmentation de la température et sont immiscibles dans l'eau de gisement grâce à la présence de force de répulsion entre les deux polymères dans ce solvant.

Par contre les mélanges à base du xanthane et CMC sont miscibles dans l'eau distillée comme dans l'eau de gisement à différentes températures, la miscibilité diminue dans l'eau de gisement par rapport à l'eau distillée grâce à la présence des forces attractives entre les deux polymères.

Cette miscibilité confère une stabilité chimique aux mélanges. Suite à ces résultats on constate qu'il est plus recommandé de travailler avec les mélanges à base de xanthane et CMC à cause de leur éventuelle miscibilité dans les différentes conditions de température, de composition, de concentration, et de salinité, ce qui traduit la stabilité de ce mélange.

III.3.2 Caractérisations des mélanges à base de XN/CMC

Une fois l'étude de compatibilité est effectuée, le mélange qui répond aux critères d'utilisation comme additif dans l'industrie pétrolière sera caractérisé par plusieurs techniques.

III.3.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les mélanges de polymères xanthane et CMC à différentes proportions ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sous forme de films préparés dans l'eau distillée étalées sur des pastilles de KBr.

La figure 2.40 regroupe tous les spectres IR de CMC, de XN et des mélanges XN/CMC à (50\50). Après leurs dépouillements, nous avons observé le suivant :

Le spectre représentatif de la gomme xanthane montre l'apparition de la bande de vibration O-H vers 3436 cm^{-1} , et celle de C-H de groupe alkyl vers 2913 cm^{-1} , la bande de vibration de C-O d'ester apparaît vers 1715 cm^{-1} et celle de C-O d'alcool, vers 1038 cm^{-1} .

Pour le spectre de carboxyméthylcellulose CMC ; une large bande apparaît à 3313 cm^{-1} correspond aux variations de valence des OH. La bande apparaît à 1894 cm^{-1} , correspond à la vibration spécifique des liaisons simples de type C-O-C qui compose les cycles des résidus glucidiques de la chaîne principale. La bande à 1589 cm^{-1} est caractéristique de la vibration asymétrique des groupements carboxyliques (COO^-) portés par les résidus d'acide glucuronique. Le spectre infrarouge de CMC, affiche également une bande à 2910 cm^{-1} caractéristique des vibrations de valence C-H et correspond aux fractions aliphatiques, tandis que les bandes caractéristiques à 1058 et 1014 cm^{-1} sont affectées à C-O-C des unités glucosidiques et $\beta(1-4)$ C-O-C liées respectivement.

La formation de polyelectrolytes complexe a été confirmée par la présence de bandes caractéristiques des deux polysaccharides xanthane et CMC dans le spectre FTIR du mélange XN / CMC à 50/50. Une bande est observée à 3438 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de groupement hydroxyle OH. La bande de vibration de valence du groupement CH, CH₂ déplace légèrement vers 2920 cm^{-1} .

La bande de vibration de valence du groupement C=O de groupe carboxyle apparaisse plus large à 1616 cm^{-1} , la bande à 1065 cm^{-1} correspond à une forte élévation de la liaison C-O, et celle à 1025 cm^{-1} correspond à C-O-C des unités $\beta(1-4)$ C-O-C.

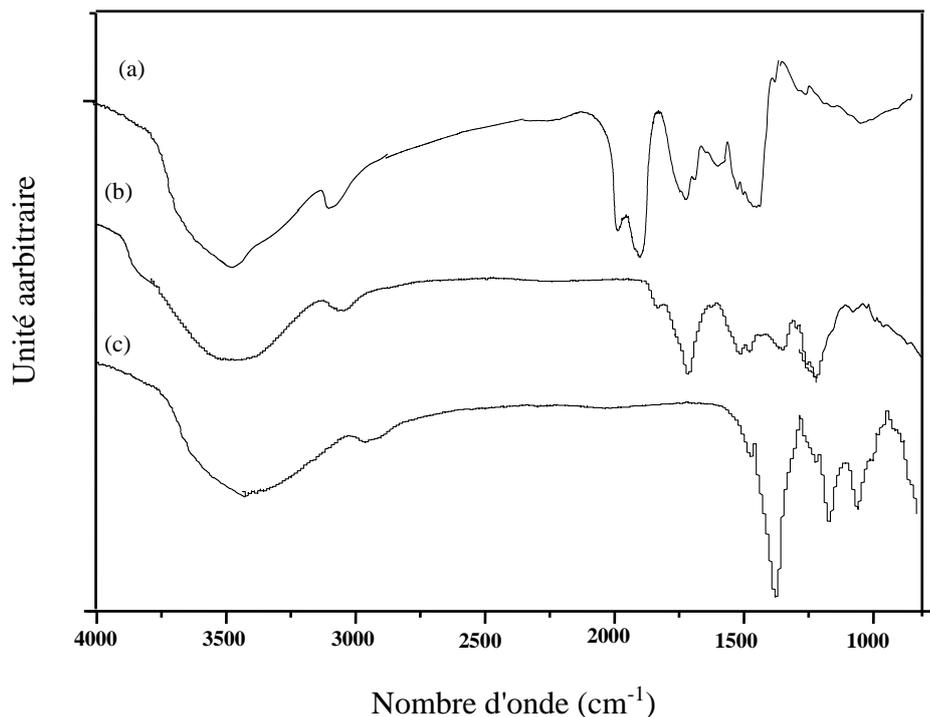


Figure 2. 40: spectre infrarouge du (a) xanthane, (b) CMC, (c) mélange xanthane/CMC à (50/50).

III.3.2.2. Analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) DSC

Nous avons mesuré par la technique de DSC les températures de transition vitreuses de xanthane et CMC, ainsi leurs mélanges pour les proportions (100/0, 80/20, 50/50 20/80 et 0/100), les biopolymères sont caractérisés sous forme de films en utilisant l'appareil Setaram DSC EVO 131, chaque échantillon est chauffé de l'ambient à 300°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous courant d'azote.

La figure 2.41 montre les thermogrammes DSC obtenus pour le XN et CMC purs et de leurs mélanges.

D'après les thermogrammes, on déduit que la température de transition vitreuse du CMC pur est estimée à 140 °C ce qui est en accord avec la littérature [43]. Et la température du changement de conformation du XN apparait à 135°C ; et celles des mélanges XN/CMC montre une légère diminution avec l'augmentation de la teneur en xanthane dans le mélange. Les mélanges montrent des températures entre 135 °C et 140°C ceci peut être dû aux interactions qui existent entre les groupes fonctionnels des deux polymères. Ces résultats montrent la miscibilité des deux polysaccharides où les mélanges présentent des températures de de fusions qui varient entre celle du xanthane et celle de CMC.

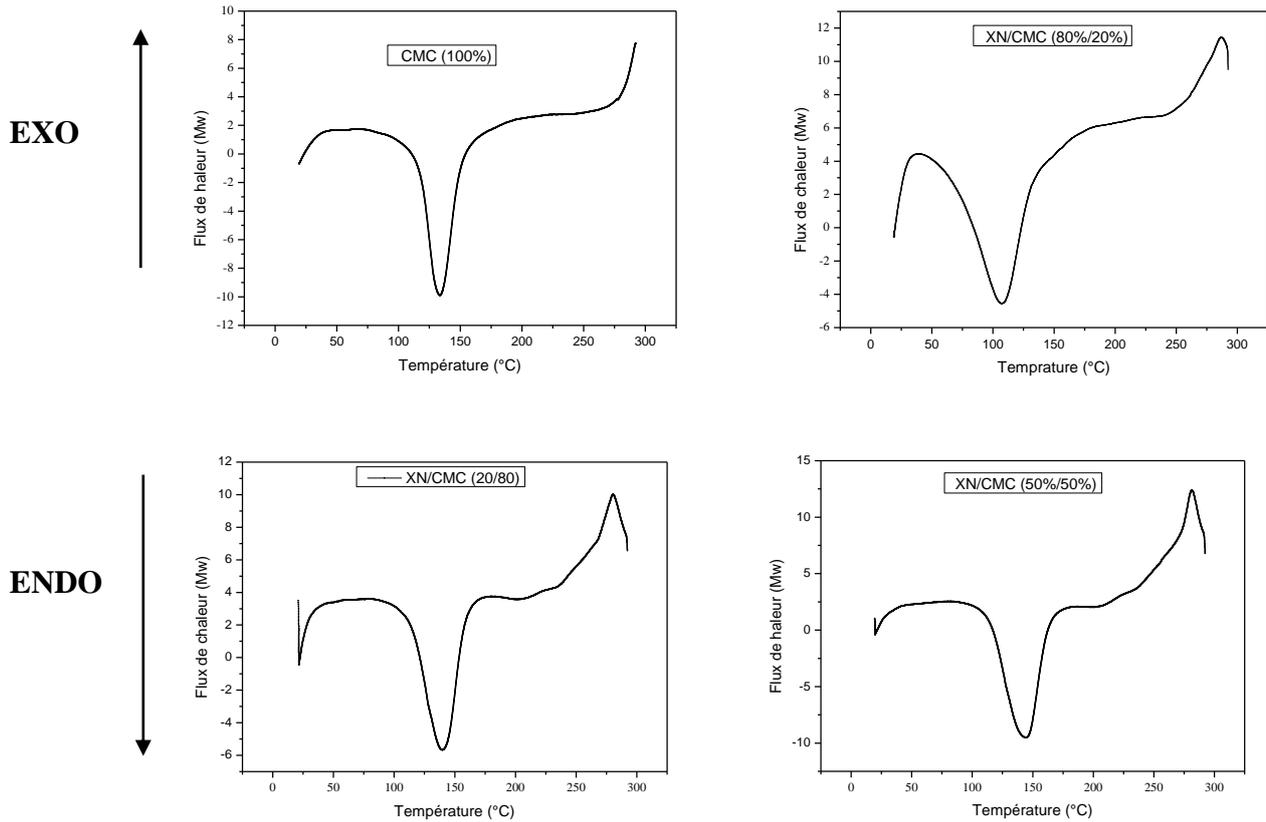


Figure 2. 41: thermogrammes du XN, CMC et de leurs mélanges.

III.3.2.3. Analyse morphologique par microscope électronique à balayage

La microscopie électronique est une méthode directe d'observation de miscibilité, celle qui permet la mesure précise des dimensions des différentes phases ; la morphologie de surface de différents mélanges de la gomme xanthane et CMC a été étudiée en utilisant le microscope électronique à balayage modèle Quanta 650 à filament de tungstène, chaque échantillon a été analysé sous différents grossissements. Les résultats sont montrés sur les images des figures 2.42 et 2.43, ces images montrent l'apparition de deux phases, une phase continue dans laquelle est dispersée une deuxième discontinue, cette morphologie est constituée de matrices et de nodules volumineux de CMC dispersés dans une phase continue du xanthane ce qui montre une miscibilité entre les deux polysaccharides.

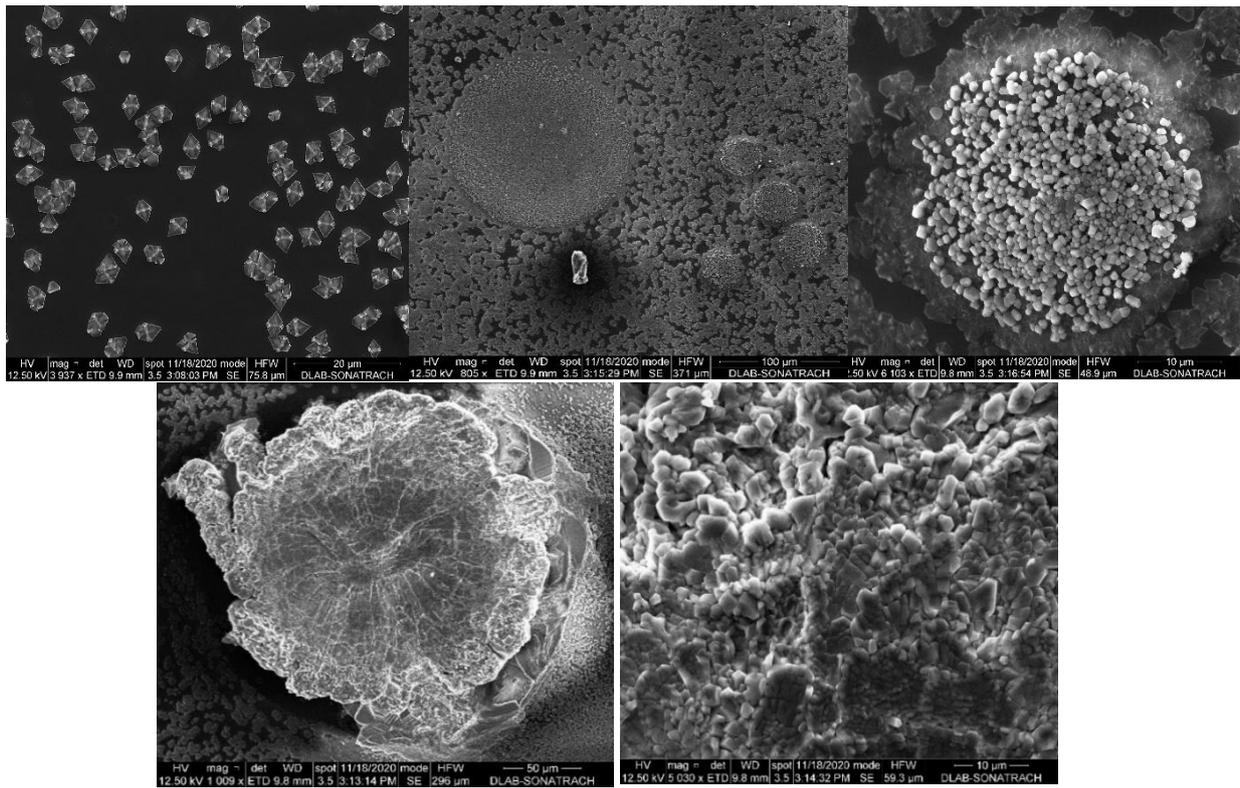
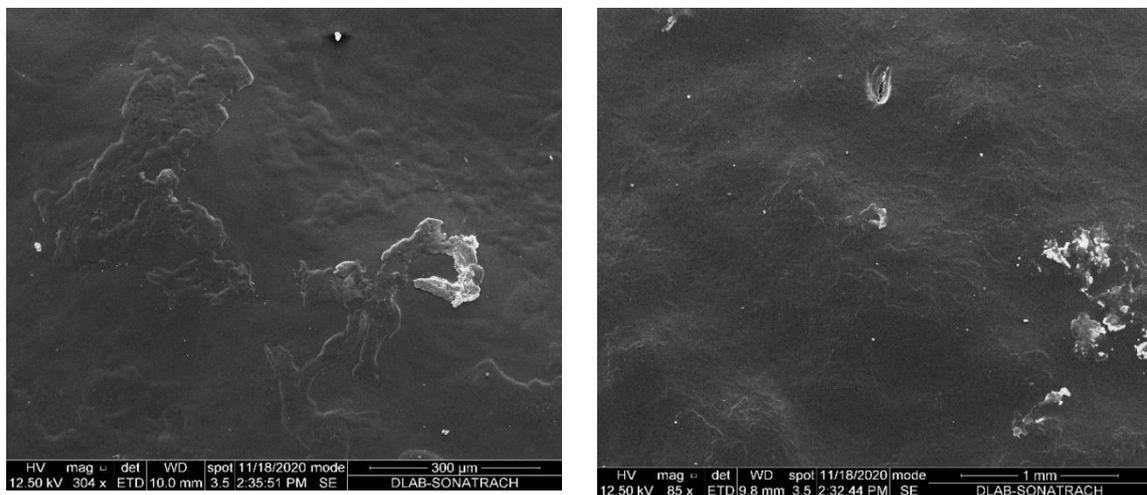
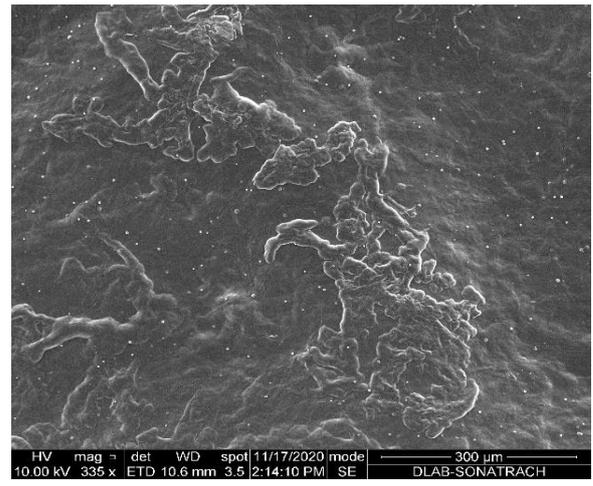
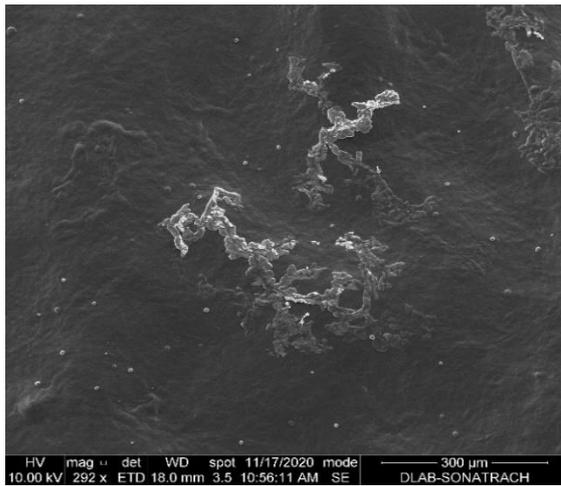


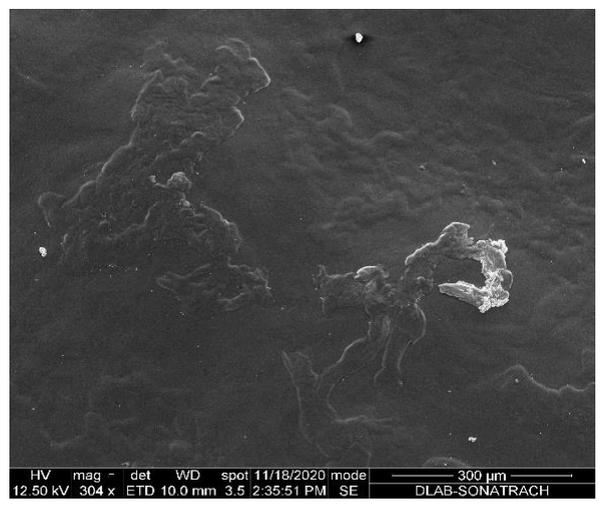
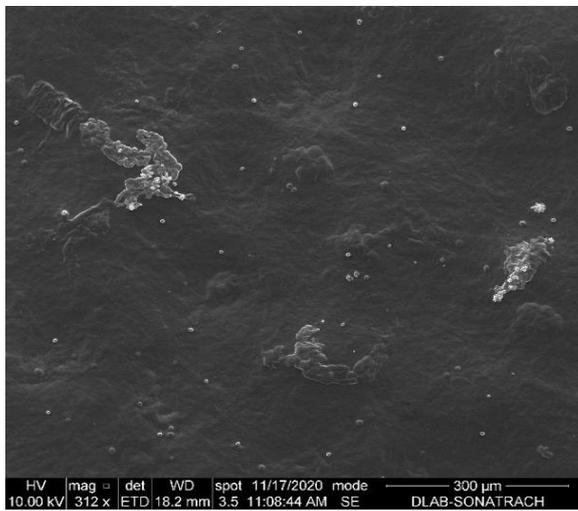
Figure 2.42: image MEB du CMC à différentes résolutions.



(a)



(b)



(c)

Figure 2. 43: image MEB des mélanges XN/CMC à différentes proportions : (a) 80/20, (b) 50/50, (c) 20/80.

III.4. Conclusion

Les polymères modifiés chimiquement se caractérisent par des propriétés en solution bien supérieures à leurs analogues non modifiés. Il existe dans la littérature de très nombreux exemples de polymères d'origine synthétique ou naturelle modifiés chimiquement ; en particulier, les polysaccharides qui sont biocompatibles, issus de ressources abondantes et renouvelables.

Le xanthane est un polysaccharide exocellulaire de masse moléculaire élevée provient de la fermentation du *Xanthomonas campestris*, sa structure est une séquence d'unités monomériques covalentes qui composent la chaîne principale avec des liens covalents qui ne sont pas très flexibles, limitant les chaînes à adopter à certaines orientations seulement, ce qui attribue au polymère une rigidité particulière. Cette rigidité constitue la caractéristique qui le rend utile pour les opérations de la récupération assistée, son pouvoir viscosifiant par rapport aux polyacrylamides est plus faible. Néanmoins, la dégradation biologique limite son utilisation.

L'objectif principale de cette partie du travail est la modification chimique du xanthane en utilisant deux approches expérimentales ; à savoir le greffage par copolymérisation avec l'acrylamide et le mélange avec des dérivés cellulosiques dans le but d'améliorer leurs propriétés afin de les utiliser en récupération assistée du pétrole.

La première étape était la mise au point d'un biopolymère greffé à base de xanthane et de polyacrylamide, la réaction de greffage a été initiée par irradiations micro-onde à des températures qui dépassent les 50°C. La fixation du groupement hydrophobe de l'acrylamide sur les groupements alcools de la chaîne latérale de macromolécule du xanthane s'effectue par une réaction de greffage suivi par une réaction de polymérisation de l'acrylamide ; et vers la fin un copolymère greffé se forme.

La caractérisation de copolymère greffé de xanthane et de l'acrylamide de point de vue de leur structure chimique a été effectuée par spectroscopie FTIR, où nous avons montré l'apparition des nouvelles bandes qui caractérisent des nouvelles liaisons formées dans la molécule de copolymère synthétisé. Ainsi la caractérisation thermique par DSC et ATG confirme que la réaction de greffage donne un copolymère stable. Une autre caractérisation de copolymère formé, qui est la vérification de sa solubilité dans l'eau distillée, l'eau d'injection, et l'eau produite de gisement de TFT a montré sa dissociation complète dans les trois milieux cités précédemment. L'image par microscope électronique à balayage a montrée que le greffage d'acrylamide sur le xanthane engendre un changement de forme et de taille des particules de xanthane, elles deviennent plus grosses.

La deuxième partie du travail est basé sur l'étude des différentes interactions des mélanges à base du xanthane et des dérivés cellulosiques (CMC et HEC), ainsi l'étude de leur miscibilité à différentes proportions en fonction des conditions réelles d'exploitation de gisement de TFT (température, salinité...) par viscosimétrie. Cette dernière est une technique basée sur la mesure expérimentale des viscosités spécifiques, réduites et intrinsèques du système polymère1-polymère2-solvant. Pour évaluer la miscibilité des polymères en solution et quantifier les interactions spécifiques qui s'y développent, nous avons opté sur les approches de Huggins, Chee et Sun.

Les mélanges de polysaccharides étudiés par la méthode viscosimétrique présentent différents comportements dans les deux solvants utilisés (eau distillée et eau de gisement) vis-à-vis des constituants du point de vue leurs miscibilités. Avant de procéder à l'étude de miscibilité. Les propriétés viscosimétrique de chaque polysaccharide sont étudiées séparément dont les résultats tirés de cette étude sont les suivants :

- La viscosité réduite du xanthane augmente avec la concentration et diminue avec la salinité. En présence de sel, l'écrantage des charges portées par le polymère entraîne un effondrement de la chaîne. Cette dernière occupe un volume hydrodynamique moins important en solution par effet écran ou par adsorption, les chainons latéraux se replient sur le squelette principal et la viscosité diminue ;
- La viscosité des solutions de CMC aussi augmente avec la concentration. Lorsque la salinité du milieu augmente, deux comportements sont envisagés : pour les solutions diluées les sels réduisent le volume hydrodynamique des macromolécules et la viscosité des solutions par conséquent diminue, par contre à des concentrations plus élevées, la viscosité augmente avec l'augmentation de la concentration en sel, ce comportement est due à la réduction de la charge et donc des forces répulsives entre les groupes chargés de CMC favorisant la stabilisation de sa structure et la stabilité de l'état d'enchevêtrement ;
- Les solutions de HEC qui présente la viscosité la plus faible parmi les trois polysaccharides, montrent un comportement similaire à celui du xanthane, sauf que sa structure présente une grande sensibilité à la salinité. Ce comportement est lié certainement à la structure de HEC en solution qui adopte une conformation de type pelote statique, par effet d'interaction intramoléculaire de ses groupements lipophiles. En présence de sel la distance intermoléculaire devienne importante ce qui rend les interactions associées négligeables, et par conséquent la diminution de la viscosité.

Les mélanges de polysaccharides sont préparés par dissolution des deux polymères dans un solvant commun à différentes proportions, (80/20, 60/40, 40/60, 20/80), nous avons procédé à une étude comparative des propriétés de ces mélanges en utilisant un viscosimètre capillaire à différentes températures. Ces mesures nous permettront de déterminer les paramètres d'interaction et aussi l'influence du solvant sur les interactions polymère-polymère et polymère-solvant.

A des températures ambiantes, la variation de la viscosité réduite en fonction de la composition en poids des polysaccharides XN/CMC dans les mélanges préparés dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement montrent que les interactions entre les constituants du mélange se caractérisent souvent par des effets de synergie représentés par la formation des complexes ou d'agrégations dans des conditions où les constituants seuls ne les forment pas. A des températures élevées, les fortes interactions développées entre les deux biopolymères qui sont à l'origine de la complexation, entraînent une réduction importante de la flexibilité des chaînes macromoléculaires, par conséquent une diminution du volume hydrodynamique et une perte de viscosité. La diminution de la viscosité est due à la présence des interactions répulsives entre le polymère et le solvant, ces réactions répulsives augmentent l'effet intermoléculaire du volume et diminue ainsi la viscosité.

L'augmentation de la viscosité est due à des interactions attractives qui existent entre les deux polymères, ces interactions diminuent l'effet intermoléculaire du volume hydrodynamique et donc augmente la viscosité. Dans l'eau de gisement a révélé une faible diminution des viscosités des mélanges, ces derniers présentent des viscosités supérieures à celles du xanthane et CMC purs. La faible déviation négative de la courbe de $\eta_{\text{red}}=f(c)$ des mélanges s'interprète par l'existence d'interactions spécifiques affaiblies par les interactions biopolymères-solvant qui sont plus fortes.

Les mélanges à base du xanthane et CMC présentent une miscibilité dans l'eau distillée comme dans l'eau de gisement à différentes températures, cette miscibilité est interprétée par la linéarité des courbes de variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration. La linéarité des courbes $\eta_{\text{red}} = f(c)$ signifie la quasi absence d'interactions spécifiques due en plus de l'effet du solvant aux fortes interactions d'auto-association. Cela est prouvé par les paramètres d'interactions positifs qui s'éloignent de zéro. Les valeurs des paramètres d'interaction viscosimétriques avoisinant le zéro laisse un présage sur la formation d'un certain nombre d'interactions polymère-polymère mais pas suffisamment importante, ces interactions sont de plus en plus importants en fonction de la température et la salinité.

Dans l'eau distillée, les mélanges à base de xanthane et HEC présentent une compatibilité seulement à basse température (t° amb), cette miscibilité diminue avec l'augmentation de la température selon les courbes du Huggins qui présentent une déviation par rapport à la linéarité, les paramètres d'interaction sont négatifs aux températures élevées hormis pour les mélanges à base températures sont positifs. Alors qu'ils présentent une incompatibilité dans l'eau de gisement. L'immiscibilité entre ces deux polysaccharides est peut-être due à la présence de force de répulsion entre les deux polymères dans ce solvant.

L'intensité et la force des interactions spécifiques développées au sein de ces mélanges de ces polymères et leurs miscibilités, dépendent de la nature des chaînes polymériques. A cet effet, les mélanges binaires qui développent la structure la plus stable sont à base de XN et CMC. Ces mélanges ont été sélectionnés pour être caractérisés par les différentes techniques d'analyses usuelles. Les résultats obtenus par les techniques de spectroscopie FTIR, de DSC et de MEB, mettent en évidence la présence d'interactions entre tous les mélanges binaires des systèmes étudiés et leurs miscibilités.

L'étude par spectroscopie FTIR, des mélanges binaires XN/CMC a permis l'obtention de plusieurs spectres. La formation de polyélectrolytes complexe à base de deux biopolymères a été confirmée par la présence de bandes caractéristiques des deux polysaccharides xanthane et CMC dans le spectre FTIR du mélange XN / CMC. Ainsi l'analyse thermique par DSC des différents systèmes montre que la température de changement de conformation transition vitreuse des mélanges se situe entre les températures de changement de conformation des deux polymères XN et CMC, elles présentent la moyenne arithmétique des deux températures (137°C).

Les résultats de microscopie électronique ont montré la miscibilité de ces mélanges en obtenant des phases hétérogènes constituées de matrices et de nodules volumineux de CMC dispersés dans une phase continue du xanthane.

III.5. Références bibliographiques

- [1] A. Kumar., K. Singh., M. Ahuja. Xanthan-g-poly (acrylamide): Microwave-assisted synthesis, characterization and in vitro release behavior. *Carbohydrate Polymers*, pp 261–267, 2009.
- [2] B. Jayashree., K. Virendra., Y.K. Bhardwaj., N.K. Goel., K.A. Dubey., C.V. Chaudhari., S. Sabharwal. Radiation-induced grafting of acrylamide onto guar gum in aqueous medium: Synthesis and characterization of grafted polymer guar-g-acrylamide. *Radiation Physics and Chemistry*, pp 1624-1630, 2007.
- [3] M.S.Ana., M. Hugo., V.M.SilvaPriscila., S.Curti., R.Angela., C.Balaban. Study of the reaction of grafting acrylamide onto xanthan gum. *Carbohydrate Polymers*, vol 90, pp 778-783, 2012.
- [4] F. A. Bassyouni., Sh. M. Abu-Bakr., M. A. Rehim. Evolution of microwave irradiation and its application in green chemistry and biosciences. *Research on Chemical Intermediates*, vol 38, pp 283–322, 2012.
- [5] J. Grenet., B. Legendre. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Réf : P1205 v1. *Technique d'ingénieur*, 2019.
- [6] G. Sena., S. Mishra, U. Jha, S.Pal. Microwave initiated synthesis of polyacrylamide grafted guar gum (GG-g-PAM) characterizations and application as matrix for controlled release of 5-amino salicylic acid. *International Journal of Biological Macromolecule*, vol 47, pp 164-170, 2010.
- [7] V.S. Akhilesh. A DSC study of some biomaterials relevant to pharmaceutical industry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol 112, pp 791–793, 2013.
- [8] J.Zohuriaan., F. Shokrolahi. Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer Testing*, vol 23, pp 575-579, 2004.
- [9] M. Elisa., S.R.Esilva., R. Eider., D. V. Mano., J. C.Machado. Preparation and thermal study of polymers derived from acrylamide. *Polymer Degradation and Stability*, vol 67, pp 491-495, 2000.
- [10] M.S. A. Maia., H.V.M. Silva., P.S. Curti., R.C. Balaban. Study of the reaction of grafting acrylamide onto xanthan gum. *Carbohydrate Polymers*, vol 90, pp 778-783, 2012.
- [11] I. Hiroshi., G. Shuichi., S. Shozaburo. Phase transition of N-substituted acrylamide gels. *Macromolecules*, vol 23, pp 4887-4888, 1990.
- [12] H. Dekui., G. Sai. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose. *Carbohydrate Polymers*, vol 82, PP 39-45, 2010.
- [13] E. Pelletier., C. Viebke., J. Meadows., P.A. Williams. A rheological study of the order - disorder conformational transition of xanthan gum. *Biopolymers*, vol 59, pp 339–346, 2001.
- [14] M.J. Zohuriaan., F. Shokrolahi. Thermal studies on natural and modified gums. *Polymer Testing*, vol 23, pp 575–579, 2004.
- [15] M.E.S.R. Silva, E.R. Dutra, V. Mano, J.C. Machado. Preparation and thermal study of polymers derived from acrylamide. *Polymer Degradation and Stability*, vol 67, pp 491-495, 2000.
- [16] C.Regina., M. de Paula., J. Feitosa. Graft copolymerisation of acrylamide onto cashew gum. *European Polymer Journal*, vol 43, pp 2620-2629, 2007.
- [17] T. Liu., H.You., Q. Chen. Heterogeneous Photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)–SiO₂ catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, vol 162, pp 860-865, 2008.

- [18] V. Krstonošić., M. Milanović., L. Dokić. Application of different techniques in the determination of xanthan gum-SDS and xanthan gum-Tween 80 interaction. *Food Hydrocolloids*, vol 87, pp 108-118, 2019.
- [19] I. Chang., J. Im., A. K. Prasadhi., G. C. Cho. Effects of Xanthan gum biopolymer on soil strengthening. *Construction and Building Materials*, vol 74, pp 65-72, 2015.
- [20] Q. Chen., X. Mei., G. Han., P. Ling., B. Guo., Y. Guo., H. Shao., G. Wang., Z. Cui., Y. Bai., F. Xu. Xanthan gum protects rabbit articular chondrocytes against sodium nitroprusside-induced apoptosis in vitro. *Carbohydrate Polymers*, vol 131, pp 363-369, 2015.
- [21] B. Wang., L.J. Wang., D. Li., N. Özkan., S. J. Li., Z.H. Mao. Rheological properties of waxy maize starch and xanthan gum mixtures in the presence of sucrose. *Carbohydrate Polymers*, vol 77, pp 472-481, 2009.
- [22] R. D. Hagenmaier., P. E. Shaw. Moisture permeability of edible films made with fatty acid and (hydroxypropyl)methylcellulose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 38, pp 1799-1803, 1990.
- [23] Y. Lu., L. An., Z. G. Wang. Intrinsic Viscosity of Polymers: General Theory Based on a Partially Permeable Sphere Model. *Macromolecules*, vol 46, pp 5731–5740, 2013.
- [24] N. Aidé., C. Lemus., A. Castro-Hernández. Intrinsic viscosity of poly(N-vinylcaprolactam) with varying the architecture. *Journal of Polymer Research*, vol 27, 2020.
- [25] M. A. Masuelli. Mark-Houwink. Parameters for Aqueous-Soluble Polymers and Biopolymers at Various Temperatures. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, vol 2, pp 37-40, 2014.
- [26] E. Fallah., J. Parisa., N. F. Varaminian. The synergism of the binary and ternary solutions of polyethylene glycol, polyacrylamide and Hydroxyethyl cellulose to methane hydrate kinetic inhibitor. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol 29, pp 15-20, 2016.
- [27] M. Milas., M. Rinaudo., B. Tinland. The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions. *Polymer Bulletin*, vol 14, pp 157–164, 1985.
- [28] T.H. Tove., S.K. Bjørn., T.S. Olav., S. Bjørn., E. Christensena. Conformation dependent depolymerisation kinetics of polysaccharides studied by viscosity measurements. *Carbohydrate Polymers*, vol 24, pp 265-275, 2013.
- [29] S. L. Young., C.F. Shoemaker. Measurement of shear dependent intrinsic viscosities of carboxymethyl cellulose and xanthan gum suspensions. *Journal of applied polymer*, vol 42, pp 2405-2408, 1991.
- [30] A. Mehrdad., M. Taleb-Abbasi. Viscometric behavior of hydroxyethyl cellulose in aqueous solutions of some imidazolium ionic liquids. *Cellulose*, vol 26, pp 7685–7693, 2020.
- [31] H. Elmgren., S. Norrby. The effect of hydroxyl ion concentration and ionic strength on the intrinsic viscosity of hydroxyethyl cellulose at high velocity gradients. *Macromolecule Chemistry and Physics*, vol 123, pp 265-273, 1969.
- [32] F. Sancet., G. Goldman., M. Buciak., J.M. Varela., O. D'Accorso., N. Fascio., M. Manzano., M. V. Luong. Molecular structure characterization and interaction of a polymer blend of xanthan gum-polyacrylamide to improve mobility-control on a mature polymer flood, SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, OGWA 2018.
- [33] K. J. Borchardt. Viscosity Behavior and Oil Recovery Properties of Interacting Polymers. *Water-Soluble Polymers. ACS Symposium Series*, vol 467, pp 446-465, 1991.

- [34] X. Hong Yang ; Wei Ling Zhu. Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. *Cellulose*, vol 14, pp 409-417, 2007.
- [35] A. Benchabane., K. Bekkour. Rheological properties of carboxymethylcellulose (CMC) solutions. *Colloid and polymer science*, vol 286, pp 1173-1180, 2008.
- [36] Y. Bai., X. Shang., Z. Wang., X. Zhao. Experimental Study on Hydrophobically Associating Hydroxyethyl Cellulose Flooding System for Enhanced Oil Recovery. *Energy Fuels*, vol 32, pp 6713–6725, 2018.
- [37] J. Wang., P. Somasundaran. Mechanisms of ethyl(hydroxyethyl) cellulose-solid interaction: influence of hydrophobic modification. *Journal of Colloid Interface Science*, vol 293, pp 322-332, 2006.
- [38] A. O. John., O. F. Joel., F. O. Chukwuma. Valuating the Effect of Temperature and Polymer Concentration on Properties of Xanthan Gravel Pack Fluid. Society of Petroleum Engineers. SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, 2-4 August, Lagos, Nigeria, 2016.
- [39] C. Gao. Application of a novel biopolymer to enhance oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, vol 6, pp749–753, 2016.
- [40] L. Jiran., M. Shoaib., M. Rehan., Hashmet., A. M. AlSumaiti., M. S. Alhassan. Application of Biopolymer to Improve Oil Recovery in High Temperature High Salinity Carbonate Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, 9-12 November 2015, Abu Dhabi, UAE.
- [41] W. Tongdeesontorn., L. J. Mauer., S. Wongruong., P. Sriburi., P. Rachtanapun. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. *Chemistry Central Journal*, vol 5, 2011.
- [42] M. Edali., M. N. Esmail., G. H. Vatistas. Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 79, pp 1787-1801, 2001.
- [43] M. T. Ghannam., M. N. Esmail. Rheological properties of carboxymethyl cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 64, pp 289-301, 1998.

IV. Partie II : étude du comportement rhéologique de polymères synthétisés par modification chimique du xanthane

Dans le but de tester l'efficacité des nouveaux produits synthétisés dans les procédés de récupération assistée du pétrole, nous avons étudié l'évolution de leurs comportements rhéologiques dans les conditions d'exploitation des puits de la région de TFT (température, salinité, présence des ions...).

La caractérisation rhéologique des différents produits (xanthane, xanthane greffé, CMC et les mélanges XN/CMC) en mode statique a été effectuée à l'aide d'un viscosimètre VT 550, avec la géométrie couette (NV), de hauteur 60 mm, de rayon intérieur 85 mm, d'entrefer 1 mm dont l'intervalle de la vitesse de cisaillement [10^{-1} - 500 s^{-1}], cet interval couvre les valeurs de taux de cisaillement comprises entre 1 et 15 s^{-1} admises à l'écart du puits de forage du réservoir étudié. En effet, le taux de cisaillement moyen du puits d'injection a été normalisé à $1-20 \text{ s}^{-1}$, pour la plupart des réservoirs [1,2].

La préparation des solutions a été réalisée en utilisant l'eau déminéralisée, l'eau d'injection et l'eau de gisement de TFT. Le polymère est dissout sous agitation magnétique durant 24 heures, ensuite, il est laissé au repos sous la géométrie de mesure durant 10 minutes avant d'effectuer la mesure.

Concernant l'étude en écoulement permanent, le type de sollicitation employé consiste à appliquer une rampe montante continue. Le protocole de mesure, est déterminé pour tout essai d'écoulement permanent de la manière suivante [3,4] :

- Pré-cisaillement à une vitesse de cisaillement constante 10 s^{-1} , pendant 2 min afin d'homogénéiser le fluide sous la géométrie, suivi d'un repos de 10 min avant d'entamer le test rhéologique. Ce protocole de pré-cisaillement, est préféré à contrainte constante, pour assurer une vitesse faible, qui peut être contrôlée, quelle que soit la viscosité de la solution de polymère.
- Application d'une rampe montante de contrainte de cisaillement.

Nous examinerons successivement les caractéristiques rhéologiques des deux polymères, selon les étapes suivantes :

- L'évolution des caractéristiques d'écoulement en fonction de la concentration à 0,5% (m/v), 1% (m/v) et 2 % (m/v).
- L'évolution des caractéristiques d'écoulement en fonction de la température : à 25°C , 45°C et 65°C ;
- L'évolution des caractéristiques d'écoulement en fonction de la salinité et la présence des ions mono et bivalents,

Dans le but de compléter cette étude rhéologique et afin d'étudier la viscoélasticité des polymères, des tests rhéologiques en mode dynamique ont été réalisés sur des solutions de polymères à 1 % de concentration, les polymères sont préparés dans l'eau distillée, l'eau d'injection et dans l'eau de gisement, les mesures sont réalisées en utilisant le rhéomètre AR-2000 (TA Instrument), en mesurant les modules de conservation (ou module élastique) G' (Pa) et de perte (ou module visqueux) G'' (Pa) par application des déformations faibles de sorte que la linéarité entre la contrainte et la déformation soit respectée [5].

Pour le cisaillement oscillatoire dynamique, les essais ont été effectués dans le régime viscoélastique linéaire sur une fréquence de 0,1 à 100 rad/s à 25 °C et une contrainte oscillante constante.

Avant les expériences de balayage de fréquence, un test préliminaire de balayage de contrainte a été effectué pour fixer le domaine viscoélastique linéaire des solutions de polymères.

IV.1 Etude de comportement rhéologique des solutions du xanthane

IV.1.1 Etude de comportement rhéologique des solutions du xanthane en mode statique

➤ Étude de comportement rhéologique du xanthane en fonction de la concentration

La figure 2.44 représente la variation de la viscosité apparente des solutions du xanthane en fonction de la concentration.

Toutes les solutions montrent un écoulement non newtonien. La viscosité diminue avec le taux de cisaillement (cisaillement amincissant) et augmente avec la concentration en polymère. Ce genre de comportement reflète l'influence du cisaillement sur l'enchevêtrement des chaînes de polysaccharides qui dépendent en premier lieu, du degré d'association des molécules et donc du régime de concentration en polymère dans lequel on se place. Les molécules de haut poids moléculaire du xanthane forment des agrégats complexes par des liaisons hydrogènes. En raison de ces réseaux fortement ordonnés, les solutions de xanthane montrent une viscosité élevée à faibles taux de cisaillement, mais aux plus grands taux, on remarque une diminution de la viscosité, qui est dû à la désagrégation du réseau et à l'alignement des différentes macromolécules dans la direction du cisaillement [5-7].

Toutes les courbes présentent un plateau newtonien à faible cisaillement, caractérisé par la viscosité newtonienne η_0 . A partir d'une certaine vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}_c$, dite vitesse de cisaillement critique, on atteint le régime de rhéofluidifiant. Ce régime obéit à une loi de puissance de type $\eta = k \dot{\gamma}^n$ avec n l'indice d'écoulement $n \leq 1$. On observe également, à haute vitesse de cisaillement, la présence d'un second plateau newtonien, de viscosité η_∞ , dont la valeur est proche de celle du solvant utilisé. On constate que le comportement du xanthane dépend très fortement de sa concentration en solution. Le même comportement est observé dans l'eau d'injection et dans l'eau de gisement [8].

Une caractéristique importante est remarquée lors de cette étude qui est, la présence d'une contrainte seuil (τ_0) qui représente l'effort exigé pour commencer l'écoulement [9-10]. Ce comportement est probablement dû à la formation d'un gel de structure faible par agrégation des molécules du xanthane en contact avec le solvant, ceci seulement à des taux de cisaillement relativement faibles [11,12]. Les valeurs de la contrainte critique (τ_0) mesurés pour les différentes concentrations et différents milieux sont représentés sur la courbe 2.45. Comme il est montré le seuil d'écoulement dépend de la concentration ainsi que de la salinité (tableau 2.13).

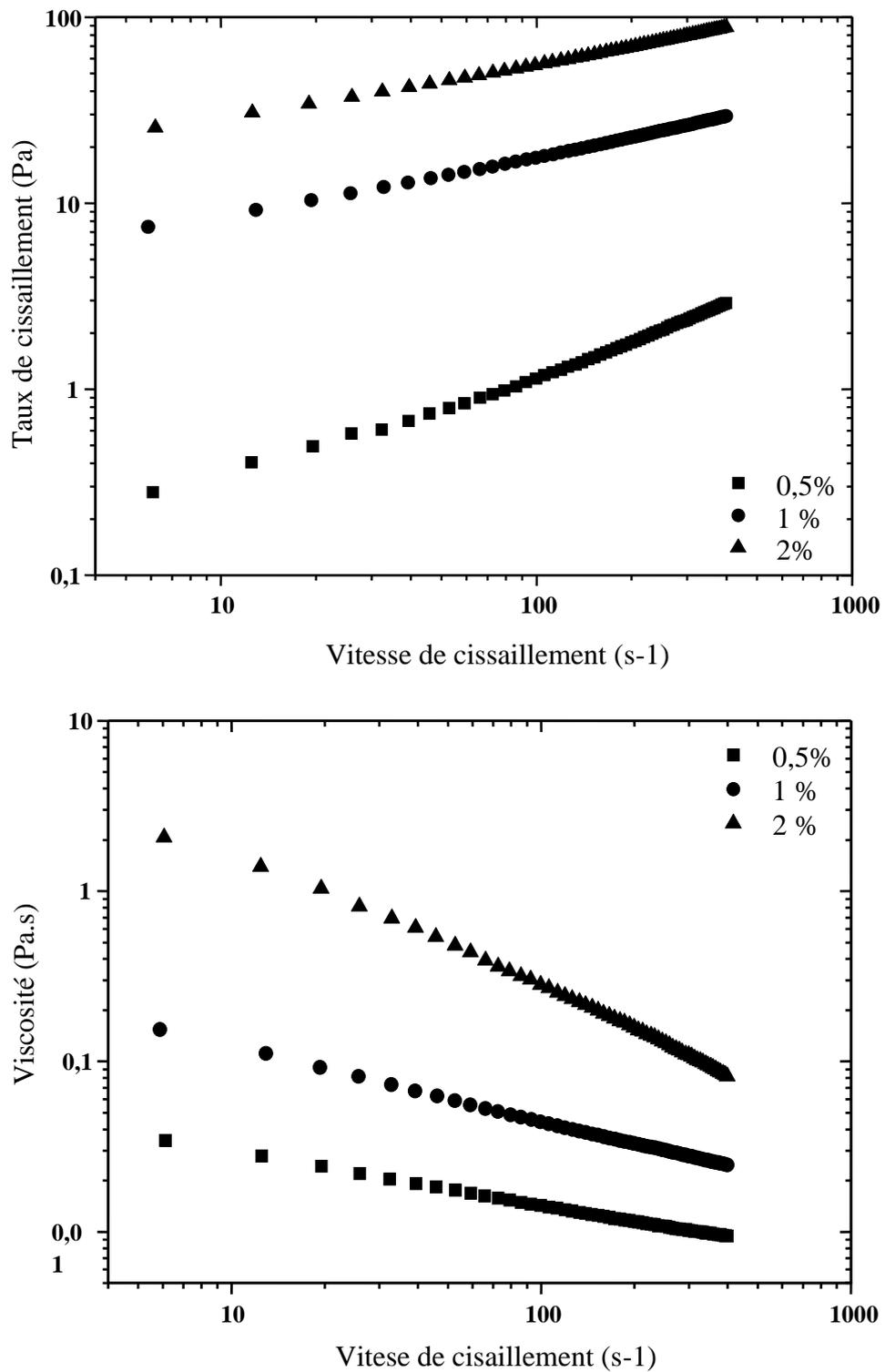


Figure 2. 44: courbes d'écoulement et de viscosité du xanthane pour différentes concentrations dans l'eau distillée.

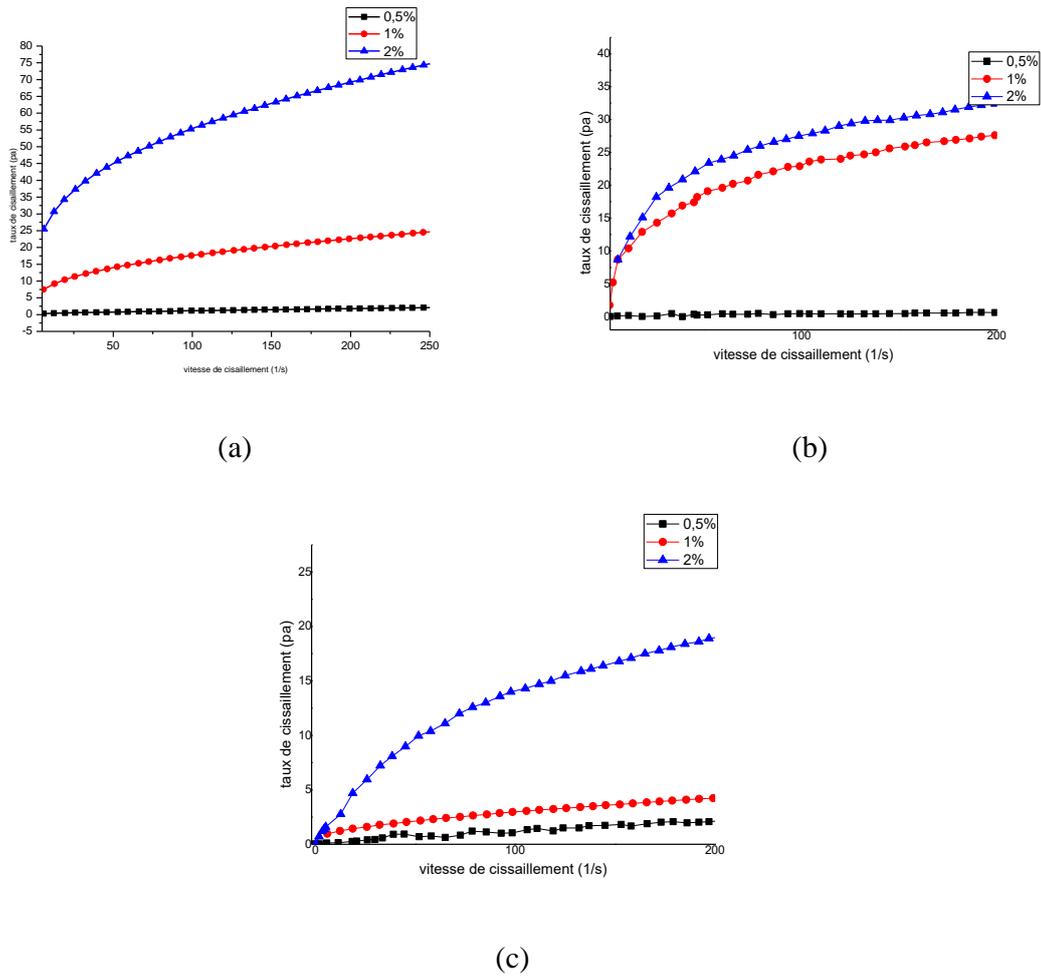


Figure 2. 45: seuil d'écoulement des solutions du xanthane dans l'eau distillée (a) l'eau d'injection (b) et dans l'eau de gisement (c).

Tableau 2. 13: seuil d'écoulement des solutions du xanthane dans différents milieu

Concentration (%)	Seuil d'écoulement (pa)		
	ED	EI	EG
0.5	0, 069	0,01	0,03
1	0, 25	0,025	0,089
2	3,14	0, 52	0,6

➤ Étude de comportement rhéologique du xanthane en fonction de la température

Le deuxième paramètre qui influe significativement les propriétés rhéologiques des solutions de xanthane est bien que la température. Nous avons effectué des essais à trois températures (25, 45, et 65) dans chaque milieu (ED, EI, et EG).

Lorsque la température augmente de 25 à 45°C, une diminution importante de la viscosité des solutions de xanthane est remarquée dans l'eau distillée (figure 2.46), tandis que l'augmentation de la température de 45 à 65°C, favorise une faible diminution de la viscosité. On peut observer le même effet de la température sur la viscosité des suspensions de xanthane dans l'eau d'injection et dans l'eau de gisement, comme il est représenté sur les figures 2.47, et 2.48. Ce comportement est lié à la conformation (ordre désordre) présentée par les molécules de xanthane en solution, et qui dépend de la température et de la salinité. En générale, la diminution de la viscosité des solutions de xanthane sous l'effet de la température est résultée principalement des trois causes suivantes [13,14] :

- La transition de la solution d'un équilibre à un autre, suite à l'énergie nécessaire produite par la chaleur pour surmonter la barrière de l'énergie potentielle ;
- La dégradation des polysaccharides ;
- Changement de conformation des polysaccharides en solution.

A température ambiante (25°C) dans un milieu non salin (eau distillée) ou peu salin (eau d'injection), le xanthane présente une conformation ordonnée et rigide, ceci est confirmé par la viscosité importante mesurée à cette température, lorsque la température croît (>40°C), la molécule commence à s'étendre, et la structure devient désordonnée grâce à l'éloignement des chaînons latérales du polymère, et par conséquent la diminution de la viscosité. On peut conclure que la molécule de xanthane passe d'un état natif vers un état dénaturé sur l'intervalle de température [25, 45°C].

Par ailleurs dans l'eau de gisement, les solutions du xanthane présentent un comportement qui est similaire à celui présenté dans l'eau distillée et dans l'eau d'injection ; ce comportement est due dans certains cas à la formation des micro-gels qui est liée à la masse moléculaire élevée de la molécule de xanthane, et dans d'autres cas à l'existence des associations moléculaire observées à salinité élevée, ceci était relié à la teneur en groupe pyruvate, donc la salinité de l'eau de formation pousse la température de changement de conformation à des températures supérieure [15,16].

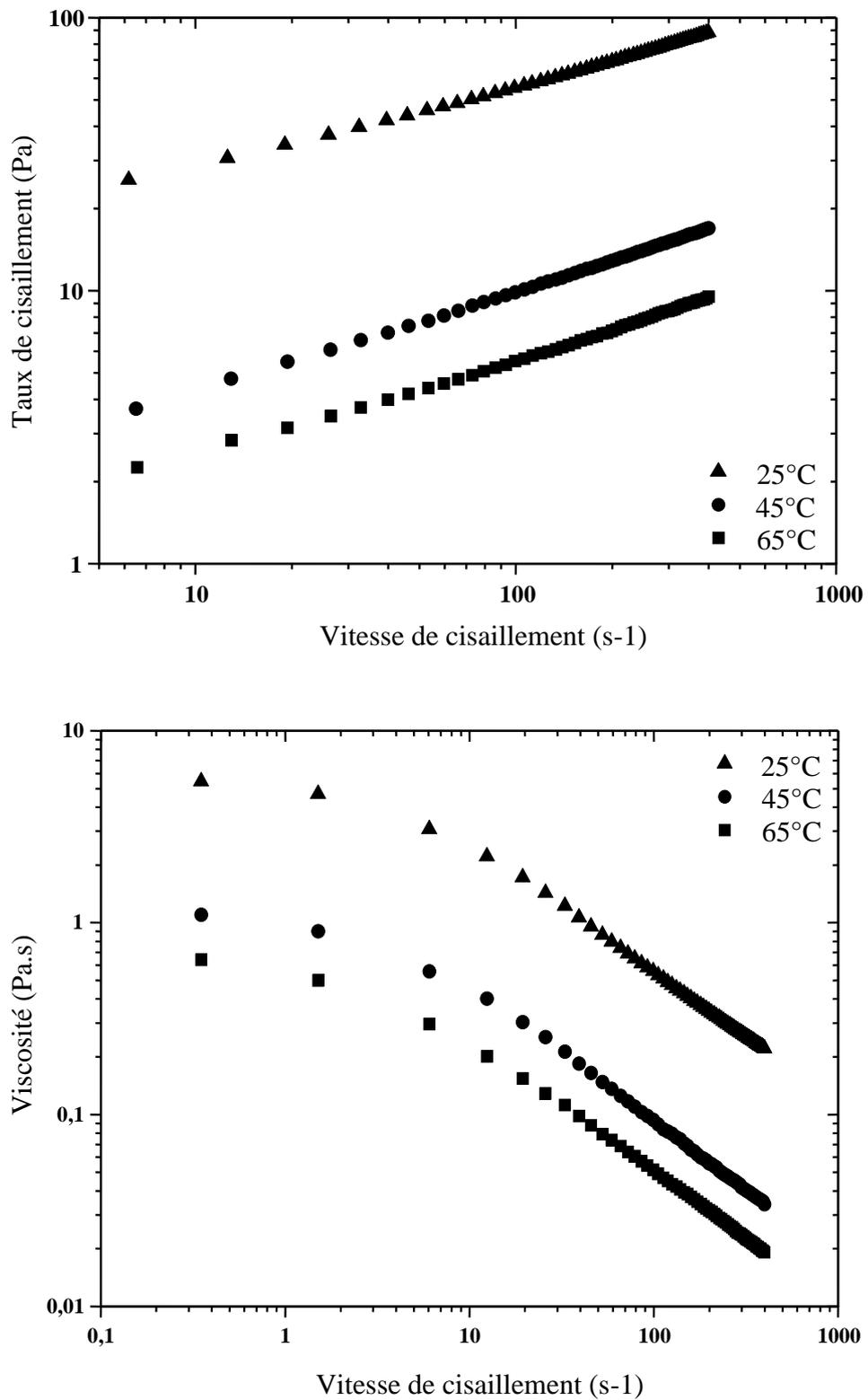


Figure 2. 46: courbe d'écoulement et de viscosité du xanthane dans l'eau distillée à différentes températures.

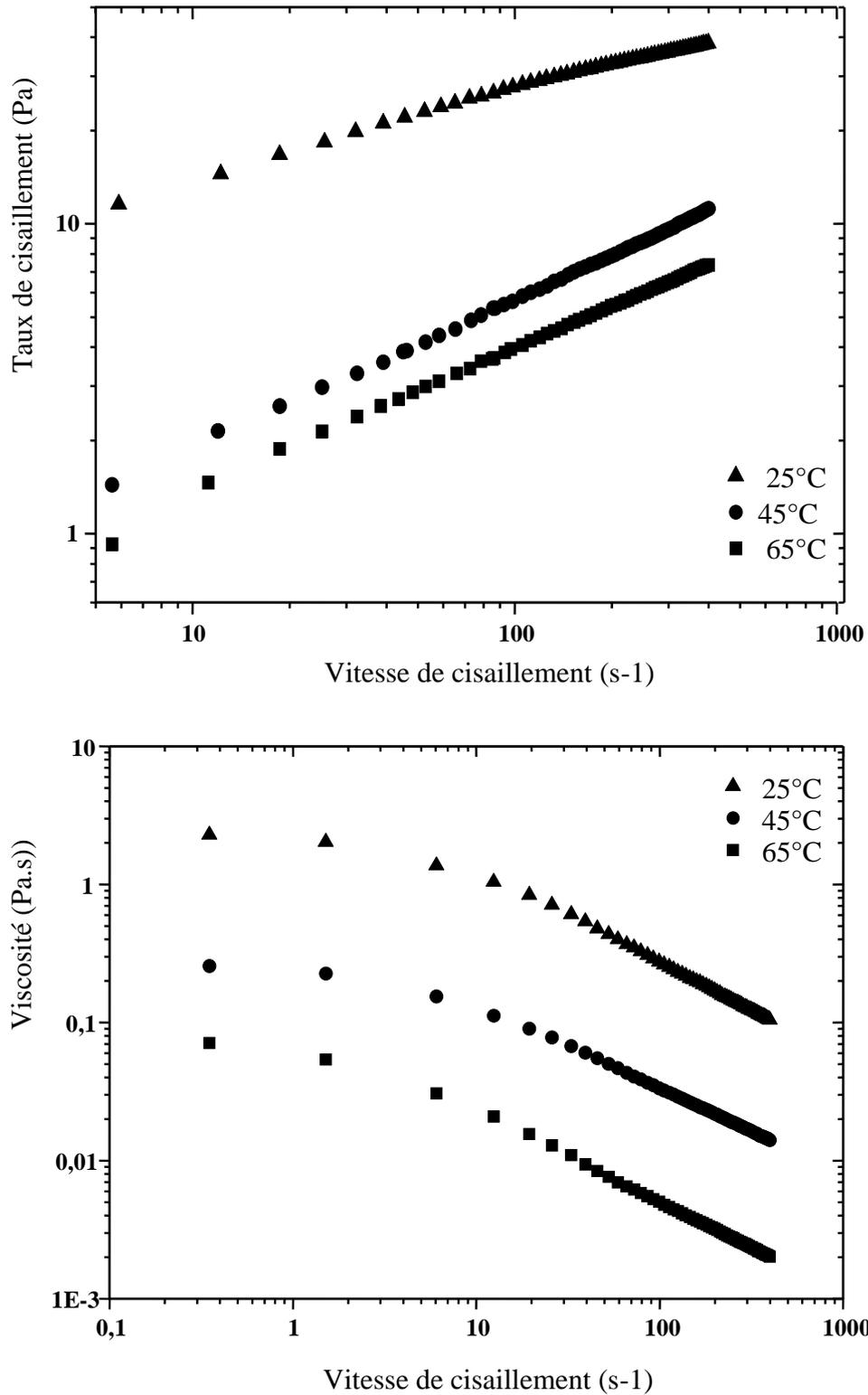


Figure 2. 47: courbe d'écoulement et de viscosité du xanthane dans l'eau d'injection à différentes températures.

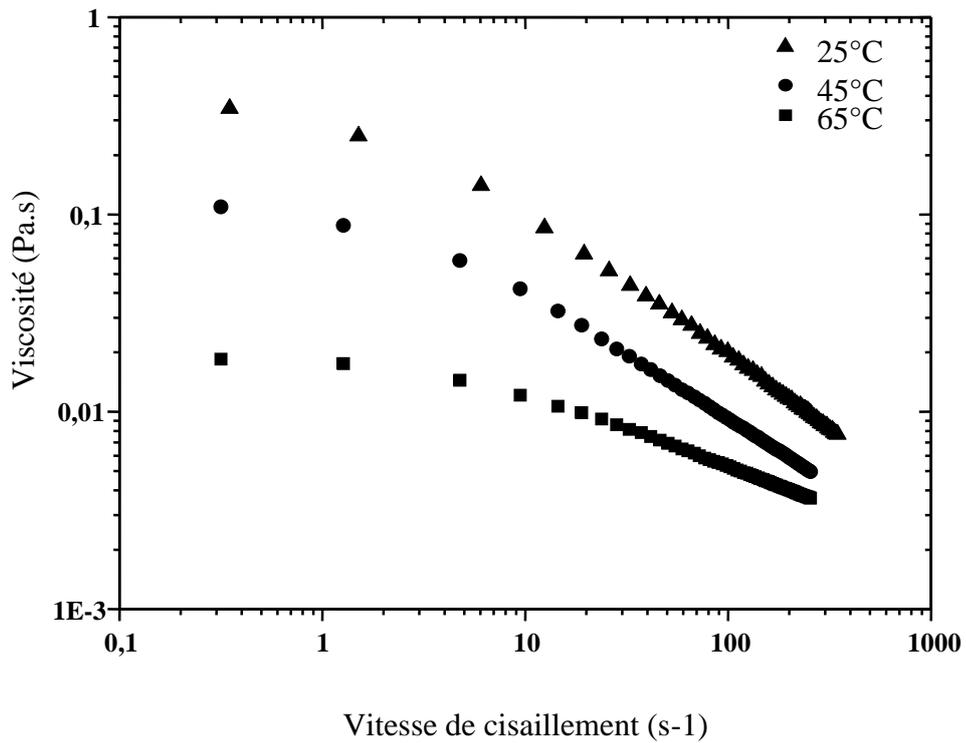
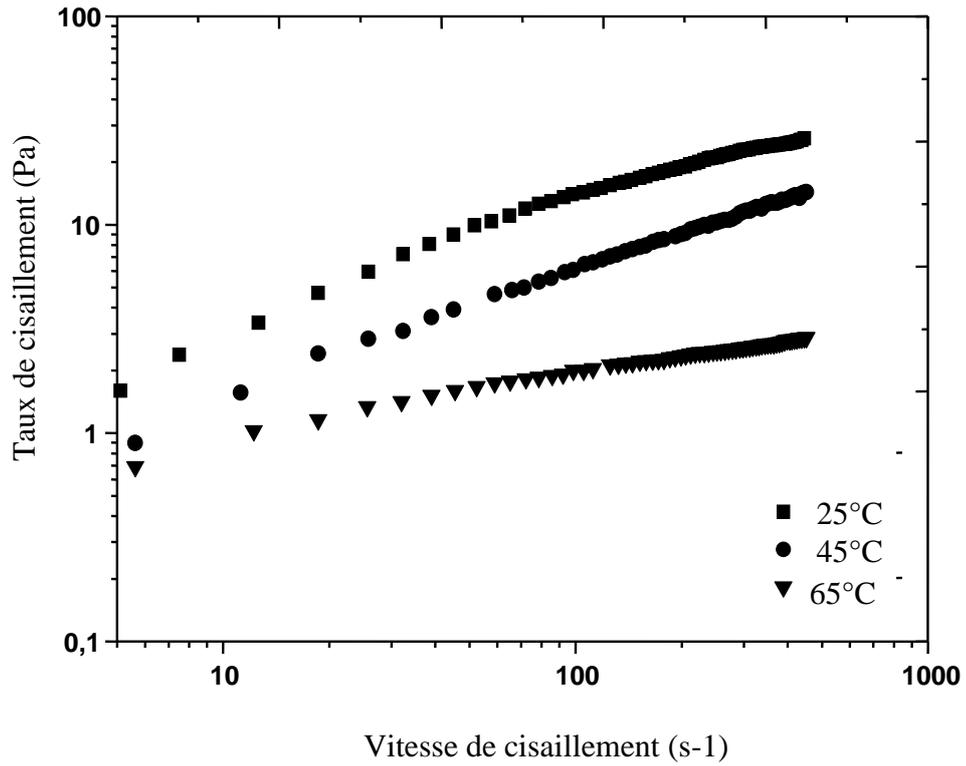


Figure 2. 48: courbe d'écoulement et de viscosité du xanthane dans l'eau de gisement à différentes températures.

➤ **Etude de comportement rhéologique du xanthane en fonction de la salinité**

Les suspensions de xanthane sont sensibles à la salinité et à la présence des ions mono et bivalents. A cet effet le comportement rhéologique des suspensions du xanthane est étudié dans un milieu caractérisé par sa forte salinité et par la présence des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ ; dont les résultats sont représentés sur la figure 2.49.

D'après ces résultats, on remarque que les solutions présentent une meilleure viscosité dans l'eau distillée, cette viscosité diminue légèrement dans l'eau d'injection, cependant cette dernière ne montre pas une différence appréciable dans les propriétés rhéologiques des suspensions de xanthane, bien que la viscosité la plus faible est mesurée dans l'eau de gisement, cette eau referme de grandes quantités en ions bivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et monovalents (Na^+ , K^+) qui neutralisent les charges négatives de xanthane et par conséquent le comportement de cette dernière change induisant au changement de sa structure moléculaire dans le milieu [17-22].

Les fortes viscosités observées en absence de sel sont dues à l'effet polyelectrolytes de la chaîne, les charges de xanthane ne sont pas écartées, et la macromolécule est globalement plus étendue. La présence de sels induit une diminution du volume occupé par la pelote macromoléculaire, car les répulsions électrostatiques sont moins importantes, les charges électrostatiques du motif de xanthane (groupement pyruvique, et glucuronique) sont écartées, les chaînes latérales se replient et s'alignent le long du squelette principale ce qui provoque une diminution de la viscosité, parallèlement le repliement des chaînes latérales permet au squelette principal de deux macromolécules voisines de se rapprocher, et d'interagir plus fortement. En effet, les interactions créées entre les chaînes principales sont plus intenses [23,24].

La force ionique du milieu ainsi que la température ou encore la conformation des chaînes en solution ont un impact sur le comportement en écoulement du xanthane. Selon le régime de concentration du polymère, l'effet de la force ionique n'est pas le même. En effet, en régime dilué ou semi dilué non enchevêtré, la viscosité diminue avec l'augmentation de la concentration en sel. Comme vu précédemment, ce phénomène peut s'expliquer par l'écrantage des charges négatives qui entraîne une réduction du volume hydrodynamique. A partir d'une certaine concentration en sel, l'écrantage des charges est total et le comportement en écoulement n'évolue plus. Néanmoins, dans le régime semi dilué enchevêtré [25-27].

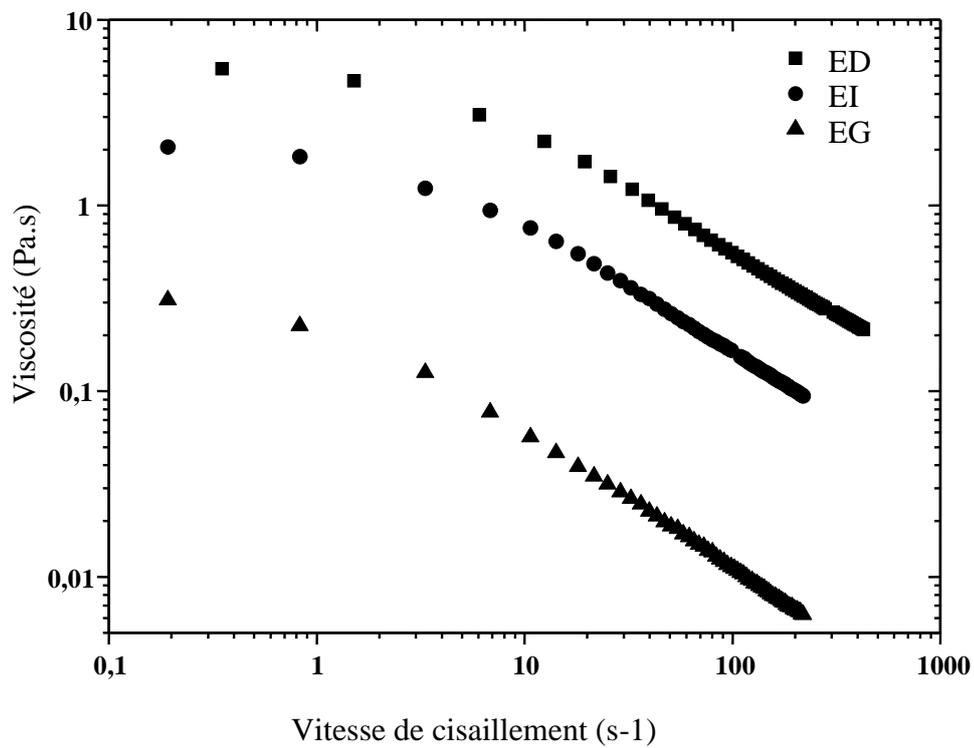
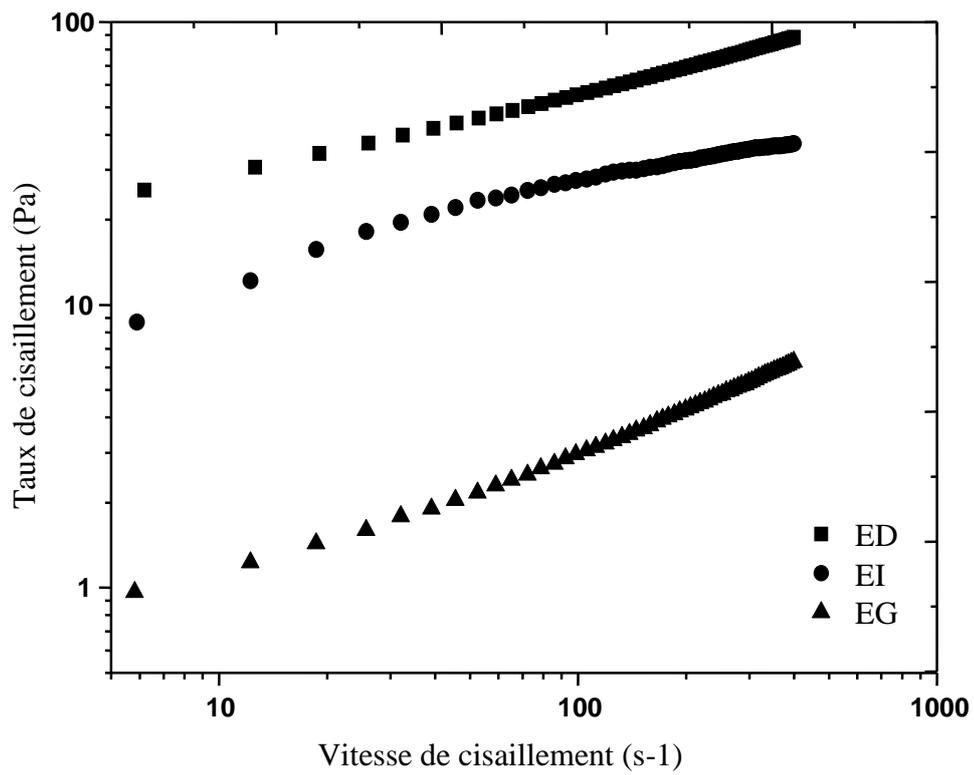


Figure 2. 49: courbes d'écoulement et de viscosité du xanthane dans trois milieux ; eau distillée, eau d'injection et eau de gisement.

IV .1.2 Etude de comportement rhéologique du xanthane en mode dynamique

Pour suivre l'évolution des propriétés viscoélastiques du xanthane, on applique une déformation sinusoïdale à une solution préparée dans l'eau distillée, eau d'injection et dans l'eau de gisement.

En restant dans le régime linéaire et on observe les variations de G' , G'' avec la fréquence. L'amplitude de déformation γ_0 est toujours constante, elle est fixée à 1 % et la fréquence des oscillations varie de 0,01 à 1 Hz (la vitesse angulaire $\omega = 2\pi f$).

La figure 2.50 montre l'évolution de G' , G'' en fonction de la fréquence des solutions du xanthane à 1% dans les différents milieux.

Dans l'eau distillée, Les solutions de xanthane présentent un comportement de type solide avec G' supérieur à G'' sur toute la gamme de fréquence appliquée, bien qu'ils sont faiblement dépendants de la fréquence. Les modules G' et G'' augmentent avec la fréquence balayée jusqu'à un plateau maximum. Ceci montre que la solution apparaît plus élastique. En plus, on observe qu'à faibles fréquences, l'évolution de deux modules est avérée plus faible que leur variation à des fortes fréquences [28,29]. Une autre caractéristique dynamique est le rapport viscoélastique ou l'angle de phase (σ) ($\tan \sigma = G'/G''$) varie de 0,6 à 0,03 dans les basses fréquences, ce qui indique que le comportement élastique domine le comportement visqueux.

Dans l'eau d'injection et l'eau de gisement, les solutions de xanthane se comportent comme des polymères viscoélastiques enchevêtrés ; les modules G'' , G' deviennent plus dépendants de la fréquence. À basse fréquence (zone terminale) G' est inférieur à G'' , par la suite avec une fréquence croissante, la valeur de G' devient plus grande que celle de G'' ce qui montre l'intersection des deux modules G' et G'' . Les solutions de polymères deviennent progressivement plus élastiques avec une augmentation de la salinité. Le passage du caractère visqueux au caractère élastique dominant se produit à une fréquence de 15,79 rad/s pour les solutions polymères dans l'EI et de 5,27 rad/s pour les solutions dans EG. La baisse de la fréquence de croisement en présence de sels a déjà été observée pour le xanthane par de Rochefort [30].

Les sels crantent les charges du polymère et réduit le volume hydrodynamique des chaînes. Mais par ailleurs, l'écrantage des charges favorise la formation de séquences ordonnées et permet aux squelettes des macromolécules de se rapprocher et d'interagir plus fortement. La connexion de ces séquences ordonnées prévaut sur la baisse de volume hydrodynamique ce qui se traduit par la décroissance de G'' et de G' .

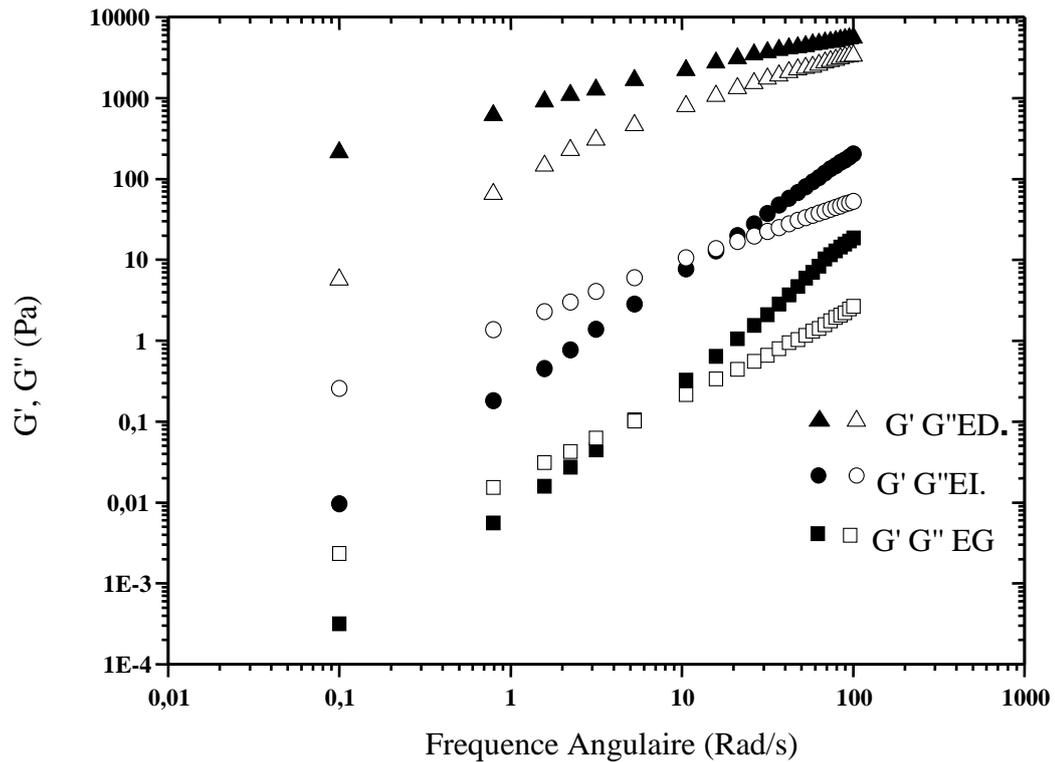


Figure 2. 50: évolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence pour des solutions de xanthane à 1% dans l'eau distillée, eau d'injection et eau de gisement.

La tangente de l'angle de pertes δ , qui est égale au rapport du module de pertes et du module de stockage, est toujours très inférieure à 1 sur toute la gamme de fréquence et quelle que soit la concentration en sel. Cela confirme les propriétés de type « gel physique » des solutions de xanthane à 1 %. On observe également sous les deux représentations de la figure 2.51, une diminution de $\text{tg}\delta$ avec la fréquence dans l'eau de gisement, alors qu'elle diminue légèrement dans l'eau distillée ce qui est traduit par la rigidité et la structuration du milieu.

Aux faibles fréquences les valeurs de $\text{tg}\delta$ sont plus importantes dans l'eau de gisement que dans l'eau distillée ; avec l'augmentation de la fréquence $\text{tg}\delta$ devient plus importantes dans l'eau distillée. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus pour G' et G'' car $\text{tg}\delta$ est directement corrélée à ces deux modules.

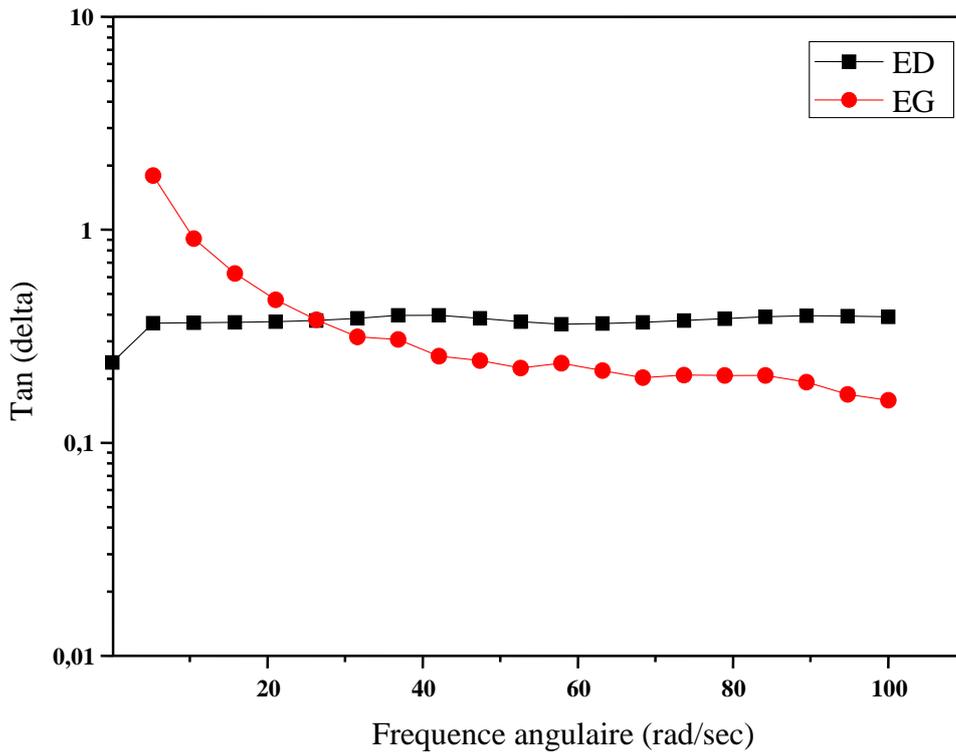


Figure 2. 51: évolution de $tg \delta$ en fonction de la fréquence dans l’eau distillée et dans l’eau de gisement pour les solutions du xanthane.

IV.1.3 Modélisation de comportement rhéologique des suspensions du xanthane

La modélisation du comportement de la viscosité apparente sous cisaillement a pour but de déterminer les différents paramètres du modèle et leur évolution avec l’augmentation de la fraction volumique des particules dans le milieu. Par la suite l’interprétation de ces résultats nous permet une description qualitative de la structure du matériau sous cisaillement.

Les modèles rhéologiques d’Ostwald, d’Herschel-Bulkley et de Cross sont les plus utilisés pour interpréter le comportement des polysaccharides notamment le xanthane [31-35]. Ces modèles associent la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement.

➤ **Le modèle d’Ostwald de Waele (Loi de puissance)**

Le modèle de loi de puissance permet de caractériser les fluides ayant un comportement rhéoépaississant et rhéofluidifiant. Le modèle d’Ostwald de Waele (loi de puissance) caractérisé par l’équation

$$\eta = K\gamma^{n-1} \dots\dots\dots \text{Equation (2.5)}$$

Ce modèle fait intervenir que deux paramètres τ et γ , dont la détermination est aisée mais elle n’est valable que dans un domaine de gradient de vitesse de cisaillement limité où les courbes d’écoulement sont linéaires en coordonnées logarithmiques [35,36].

Le paramètre K est appelé consistance du fluide, et l'exposant n indice de structure (ou bien indice d'écoulement). Cependant il est important de remarquer que le paramètre K n'a pas de réelle correspondance physique car sa dimension est directement liée à la valeur de l'exposant n [37].

On peut également ajouter à cette loi de puissance une dépendance avec la température afin de prendre en compte la modification des propriétés physique du fluide par l'évolution de la température du milieu considéré, car la consistance K est en général fortement thermo-dépendante.

Pour $n > 1$: le fluide a un comportement rhéoépaississant

Pour $0 < n < 1$: le fluide a un comportement rhéofluidifiant

Pour $n = 1$: le fluide a un comportement newtonien.

• **Application de modèle d'Ostwald de Waele sur les solutions de xanthane :**

Les paramètres du modèle d'Ostwald de Waele appliqué sur les solutions de xanthane mesurés à partir de données expérimentales sont représentés sur le tableau (2.14).

Les valeurs de l'exposant du modèle en loi de puissance n ($0 < n < 1$) montrent le caractère rhéofluidifiant des solutions de xanthane, n est proche de 1 pour des solutions faiblement rhéofluidifiantes à faible concentrations, et diminue quand le fluide devient plus fortement rhéofluidifiant aux plus grande concentrations.

Tableau 2. 14: paramètres du modèle en loi de puissance pour des solutions de xanthane à différentes concentrations

Milieu	Paramètres du modèle								
	ED			EI			EG		
Concentrations	k	n	R ²	k	n	R ²	k	n	R ²
0,50%	0,057	0,69	0,9996	0,016	0,69	0,9997	0,028	0,81	0,9993
1%	0,31	0,67	0,9997	0,37	0,63	0,9998	0,127	0,73	0,9997
2%	2,98	0,42	0,9998	8,29	0,52	0,9998	1,66	0,53	0,9992

➤ **Le model de Herschel-Bulkle**

La loi de Herschel-Bulkley est très similaire à la loi d'Ostwald de Waele sauf que ce modèle prend en compte la présence du seuil de contrainte et du comportement rhéofluidifiant. Cette loi est donnée par l'équation :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \dots\dots\dots \text{Equation (2.6)}$$

τ est la contrainte de cisaillement

τ_0 représente la contrainte seuil

γ taux de cisaillement

K et n sont les paramètres caractéristiques de l'équation, K représente l'indice de consistance et n l'indice d'écoulement. Cette loi est un modèle légèrement plus compliqué que les autres modèles, cependant elle est plus proche du comportement rhéologique réel de la majorité des fluides de forage [38,39].

• **Application du modèle d'Herschel Bulkley sur les solutions du xanthane**

Les paramètres du modèle sont représentés sur le tableau 2.15

Tableau 2. 15 : paramètres du modèle d'Herschel bulkly pour des solutions de xanthane à différentes concentrations

Milieu	Paramètres du modèle											
	ED				EI				EG			
Concentrations	$\tau_0(\text{pa})$	k	n	R ²	$\tau_0(\text{pa})$	k	n	R ²	$\tau_0(\text{pa})$	k	n	R ²
0,50%	0.069	0.047	0,72	0.9998	0.014	0.012	0.72	0.9996	0,03	0,52	0,71	0,9993
1%	0,25	0,27	0,69	0.9998	0.025	0.032	0.70	0.9998	0,089	0,58	0,66	0,9993
2%	3.14	1.85	0,47	0.9996	0.24	1.86	0.52	0.9998	0,6	0,63	0,62	0,9998

Les solutions du xanthane sont caractérisées par une contrainte critique du cisaillement (taux critique), cette contrainte augmente avec la concentration. Les résultats montrent que la constante de persistance k augmente avec la concentration, alors que l'exposant n diminue, ce qui montre encore une fois le caractère rhéofluidifiant des solutions du xanthane qui dépend de la concentration.

➤ **Le model de Cross**

Le modèle rhéologique de Cross est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire le comportement rhéologique des polysaccharides. L'équation de cross exprime la viscosité en fonction de taux de cisaillement.

Les courbes expérimentales ont été ajustées à l'aide du modèle de Cross selon l'équation suivante [40].

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{[1 + (\alpha_c \cdot \dot{\gamma})^m]} \dots\dots\dots \text{Equation (2.7)}$$

η_0 et η_{∞} sont les viscosités à cisaillement nulle et à l'infinie respectivement, α_c et m sont des constantes. Ce modèle empirique prend en compte l'existence de deux plateaux newtoniens, l'un à faible vitesse de cisaillement, l'autre à forte vitesse.

Entre ces deux plateaux, la partie rhéofluidifiante est décrite par une équation proche d'une loi de puissance. Comme le modèle prend en compte l'existence d'un deuxième plateau newtonien, il s'écarte des valeurs expérimentales (qui ne présentent pas de second plateau) à cisaillement élevée.

La valeur de la viscosité au deuxième plateau est très faible. En imposant au modèle ($\eta_{\infty} = 0$), l'ajustement dévie aussi des données expérimentales à cisaillement élevée, dans le sens des plus faibles viscosités cette fois.

- **Application du modèle de cross sur les solutions du xanthane**

Les paramètres qui caractérisent ce modèle sont représentés sur le tableau 2.16.

Tableau 2. 16: paramètres de modèle de cross pour des solutions de xanthane à différentes concentrations

		Paramètres du modèle													
Milieu	ED					EI					EG				
Concentrations	$\eta_0(\text{pa.s})$	$\eta_{\infty}(\text{pa.s})$	$\alpha_{c(s)}$	m	R^2	η_0	$\eta_{\infty}(\text{pa.s})$	α_c	m	R^2	$\eta_0(\text{pa.s})$	$\eta_{\infty}(\text{pa.s})$	$\alpha_{c(s)}$	m	R^2
0,50%	0,124	0,0099	0,086	0,79	0,999	0,88	0,003	0,36	0,97	0,999	0,066	0,0011	0,71	1,18	0,999
1%	1,46	0,056	0,079	1,3	0,997	1,04	0,013	0,14	1,71	0,976	0,082	0,0017	0,43	2,11	0,972
2%	5,85	0,077	0,146	0,89	0,999	2,44	0,019	0,116	0,86	0,999	0,4	0,0014	0,37	0,84	0,998

D'après les résultats des paramètres du modèle, on remarque que les viscosités à cisaillement nul η_0 et à l'infini η_{∞} ainsi que le temps caractéristique α_c augmentent avec la concentration de xanthane (de 0,5 à 2 %). La variation de la viscosité à cisaillement nul η_0 et du cisaillement caractéristique α_c en fonction de la concentration de xanthane montre un changement de pentes pour les mêmes concentrations de xanthane ($\sim 0,5$ et ~ 1 %). Ce changement (η et α_c en fonction de la concentration de xanthane) peut être lié directement à un changement de la structure interne qui se produit (première concentration d'enchevêtrement critique) autour de 0,5% (c^*) et une deuxième autour de 1% (C^{**}).

IV.2 Etude de comportement rhéologique des solutions du xanthane greffé

IV.2.1 Etude de comportement rhéologique des solutions du xanthane greffé en mode statique.

➤ **Propriétés rhéologiques du xanthane greffé à différentes puissances du micro-onde**

D'après les rhéogrammes présentés sur la figure 2.52, on remarque que la solution de XN-g-PAM préparé à 750W présente la viscosité la plus importante, cette dernière diminue en diminuant la puissance de micro-onde. L'augmentation de la puissance améliore les résultats de greffage. A une puissance de 750 watt le greffage donne une efficacité de 94%, elle est de 58% pour 500 watt et 41% pour 350 watt. La puissance de micro-onde avait une influence sur les propriétés de copolymère formé [41].

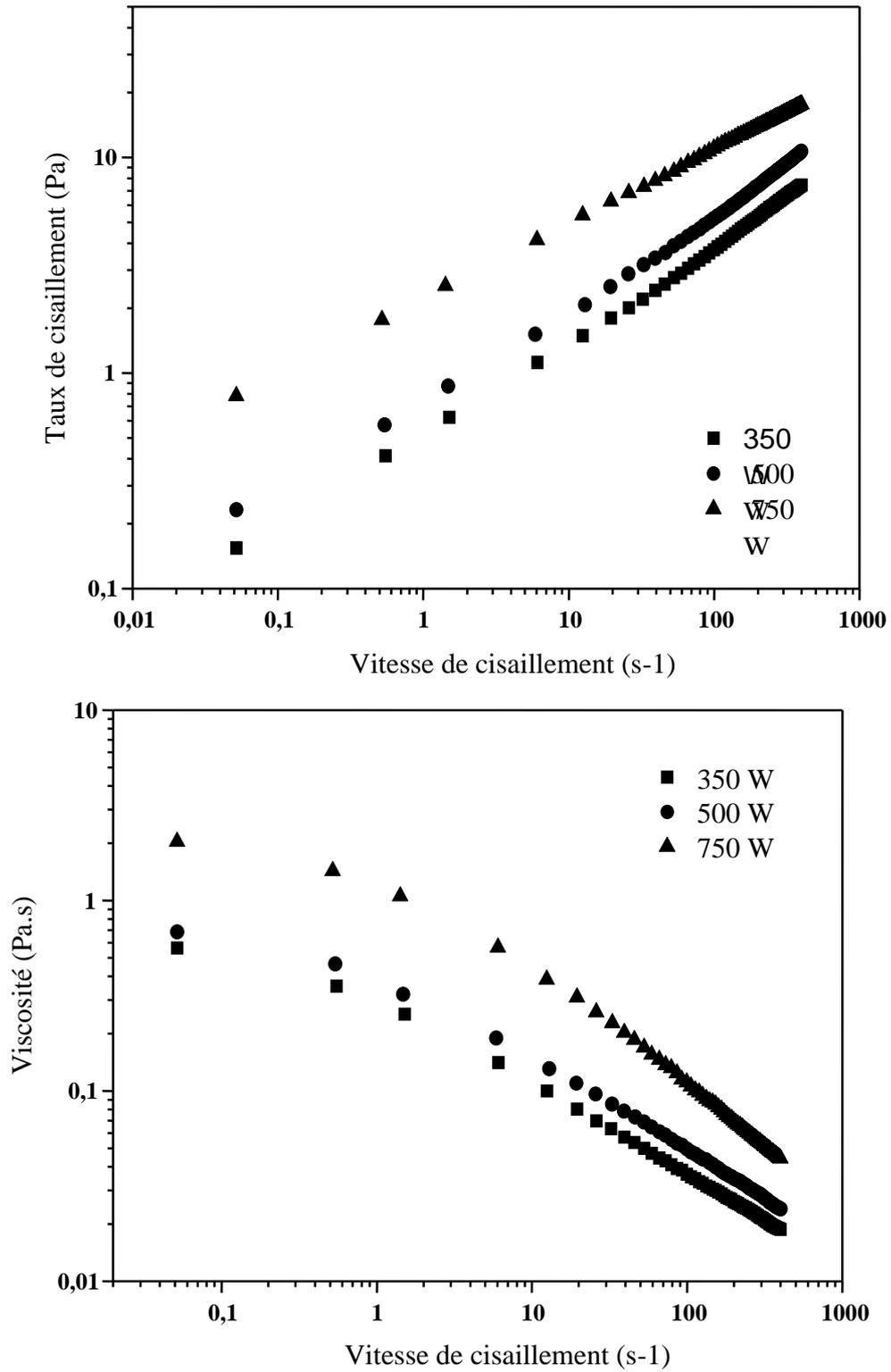


Figure 2. 52: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions XN-g-PAM préparés à différentes puissances de la micro-onde.

➤ **Evolutions des propriétés d'écoulement du X-g-PAM en fonction de la concentration**

La figure 2.53 montre la variation des propriétés rhéologiques des suspensions de copolymère xanthane-g-polyacrylamide préparées dans l'eau distillée en fonction du taux de cisaillement pour des concentrations sélectionnées.

D'après ces résultats on constate qu'à faibles concentrations la viscosité n'est pas beaucoup modifiée par l'ajout de polymère dans l'eau, elle reste proche de la viscosité de l'eau, et varie peu avec le cisaillement, tandis que pour des concentrations plus élevées, la viscosité aux cisaillements faibles est élevée, elle décroît lorsque le cisaillement devient plus important (caractère rhéofluidifiant).

Les solutions de xanthane greffé ont gardé pratiquement le même comportement rhéologique que celui du xanthane non greffé. La viscosité apparente diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. Ce genre de comportement reflète l'influence du cisaillement sur l'enchevêtrement des chaînes de copolymère. Au-dessus d'un certain seuil, le cisaillement tend à séparer les chaînes de polymère et par conséquent la viscosité diminue jusqu'à une valeur minimale soit atteinte. Ce comportement est qualifié de rhéofluidifiant mais avec un plateau newtonien à cisaillement élevé

On peut tirer comme conclusion que lorsqu'on augmente la concentration la viscosité aussi augmente avec le cisaillement, il est possible de modifier le caractère rhéofluidifiant des solutions, on passe d'un fluide faiblement rhéofluidifiant à faible concentration, à un fluide fortement rhéofluidifiant à forte concentration

D'après les rhéogrammes des suspensions de xanthane-polyacrylamide obtenus, on remarque l'absence de la contrainte seuil (négligeable) pour les concentrations de 0.5 et 1%, Ce qui nous montre qu'il n'y a pas formation de gel dans les solutions, et que le copolymère se dissout complètement dans l'eau sans formation de gel.

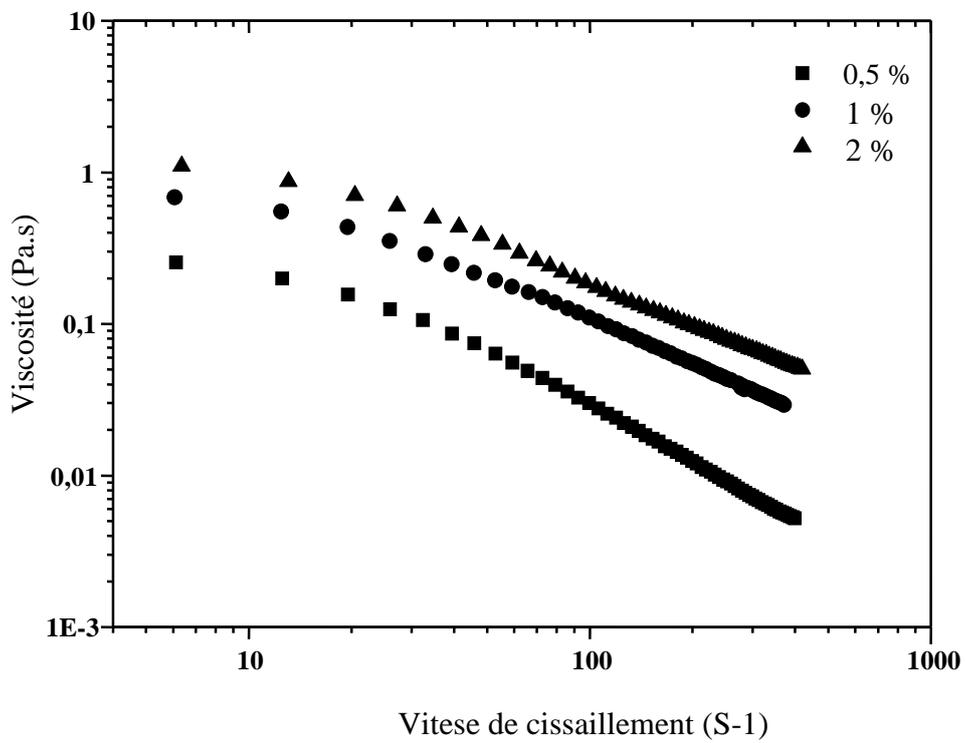
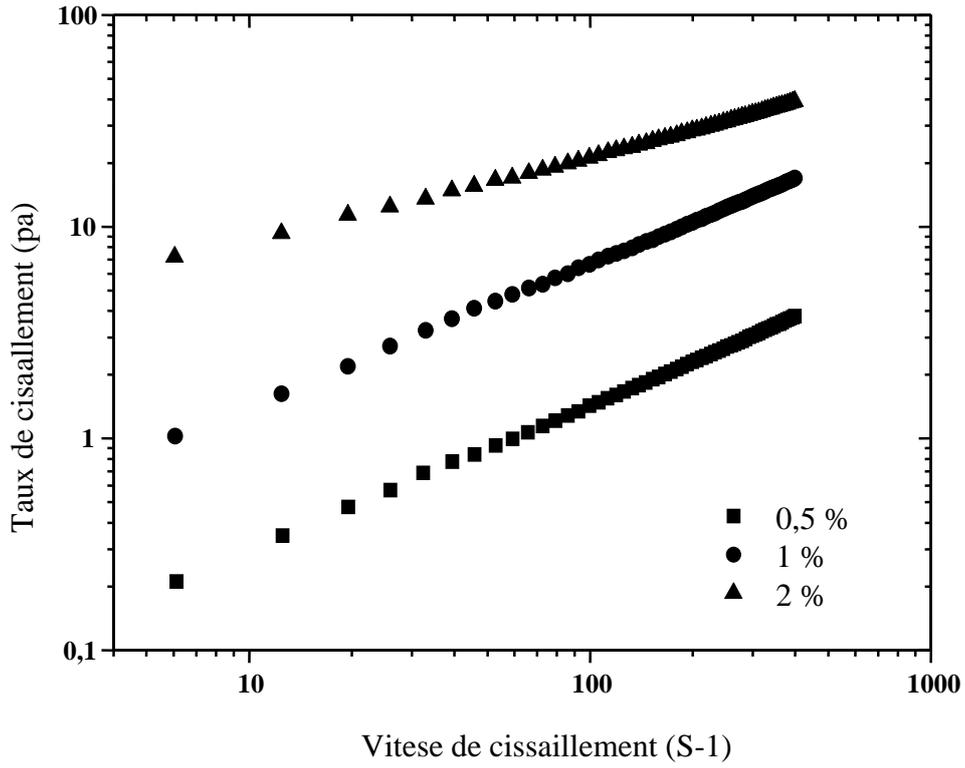


Figure 2. 53: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions XN-g-PAM en fonction de concentration dans l'eau distillée.

➤ **Evolution des propriétés rhéologiques du xanthane greffé en fonction de la température**

Les courbes enregistrées sur les figures 2.54, 2.55 et 2.56, montrent que la viscosité des solutions diminue sous l'effet de l'élévation de la température. Cette diminution peut être liée soit à la transition de la solution d'un équilibre à un autre, soit à la dégradation ou au changement de conformation des polymères en solution [42], la baisse de la viscosité des solutions résulterait de l'élévation de la température qui augmente les mouvements de dissipation d'énergie des molécules, entraînant une diminution des interactions intermoléculaires et par conséquent de l'énergie d'activation d'écoulement. D'une manière générale, une valeur plus élevée d'énergie d'activation (E_a) signifie un changement plus rapide de la viscosité avec la température [43,44].

La même remarque est observée dans l'eau d'injection et dans l'eau de gisement, la viscosité décroît avec l'augmentation de la température, dans chaque milieu. On remarque que les pertes de viscosité dans l'eau distillée dues à l'élévation de la température sont extrêmement élevées. Ainsi, les solutions de polymères conservent environ 18 % de leur viscosité initiale lorsque la température passe à 45 °C. À la température de 65 °C, la perte de viscosité atteint plus de 90 %. Pour les solutions dans l'eau d'injection, la dégradation due à la température est plus critique pour la solution de xanthane, il ne détient que 10 % de sa viscosité initiale, tandis que la solution de xanthane greffée conserve plus de 45 % de 25 à 45°C. À 65 °C, la viscosité de la solution de xanthane est presque complètement perdue alors que le xanthane greffé conserve toujours plus de 35 %.

Dans l'eau de gisement, lorsque la température augmente de 45 à 65 °C, toutes les valeurs de viscosité du xanthane greffé sont plus élevées que celles du xanthane et les pertes de viscosité sont plus contrôlées par le copolymère greffé. Ce qui suggère que le copolymère greffé est plus résistant à la dégradation thermique.

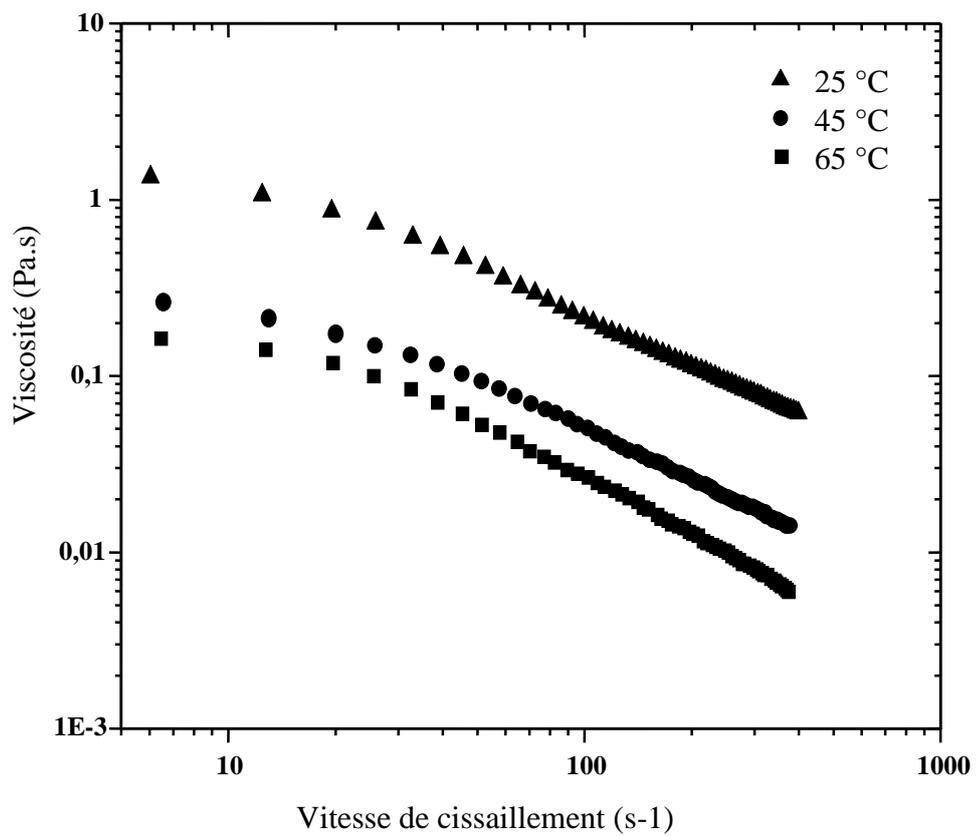
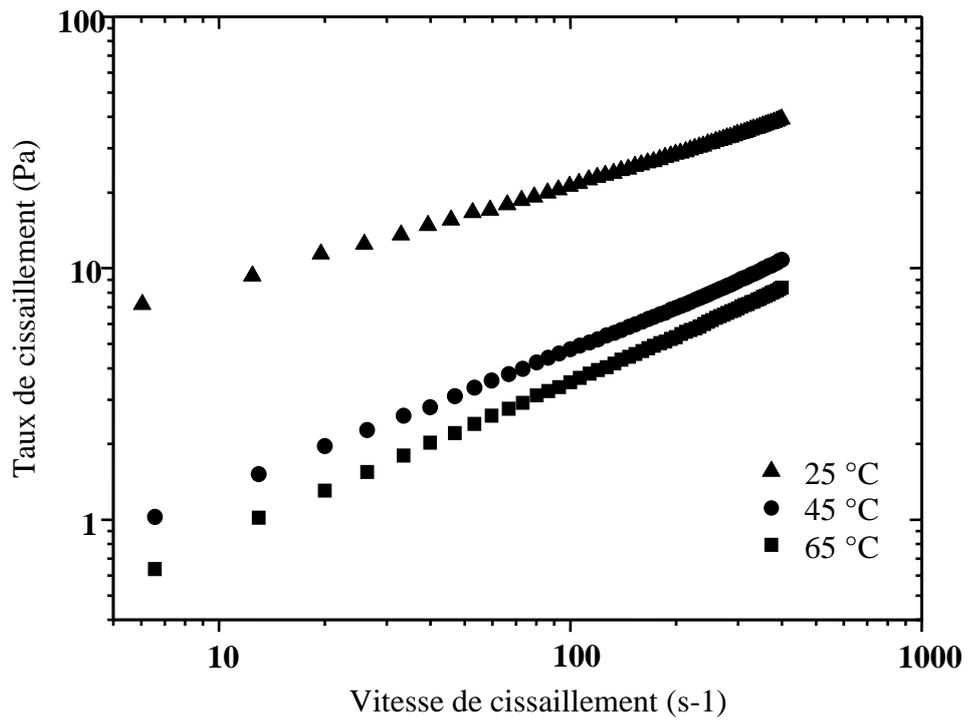


Figure 2. 54: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions XN-g-PAM en fonction de la température dans l'eau distillée.

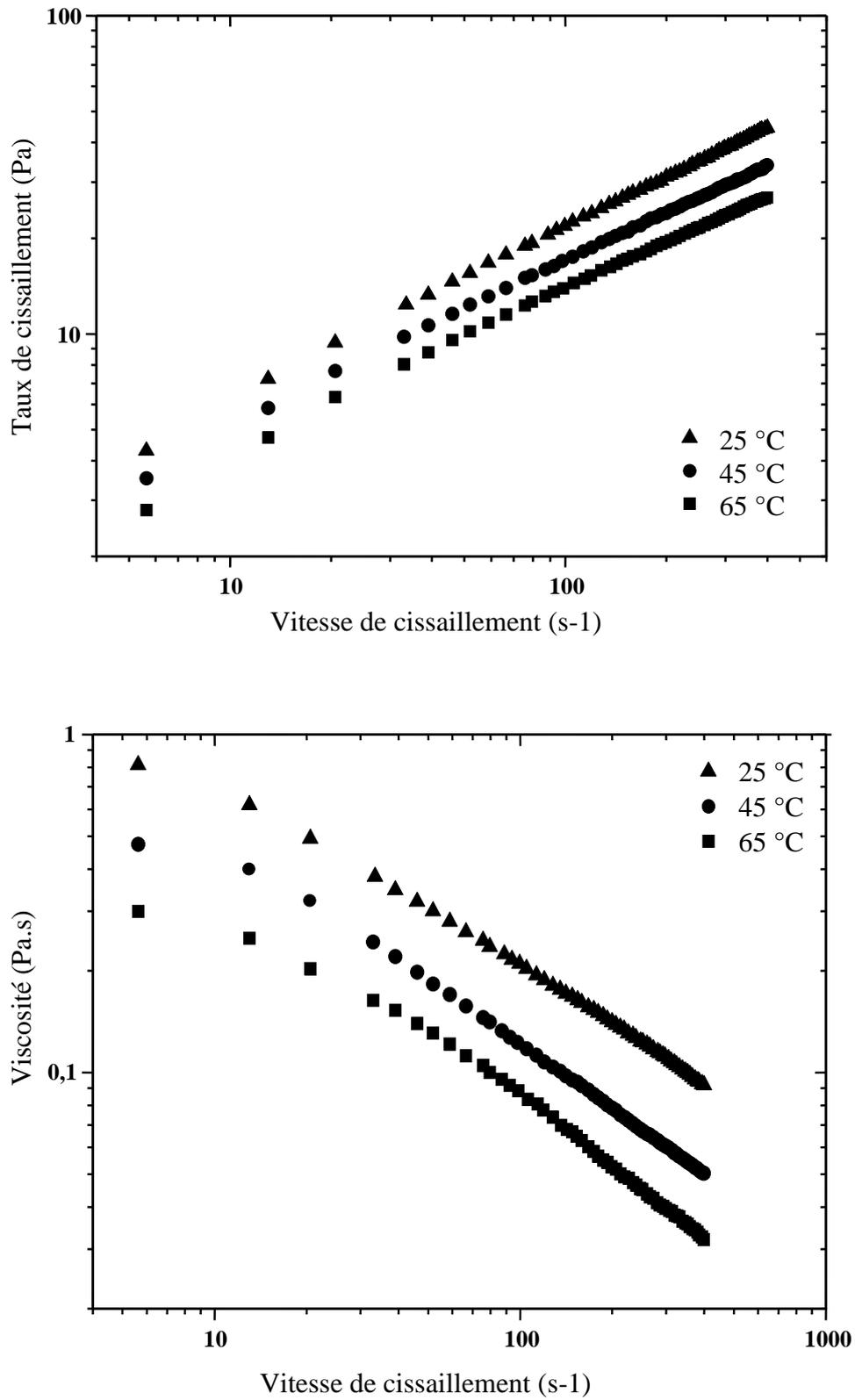


Figure 2. 55: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions XN-g-PAM en fonction de la température dans l'eau d'injection.

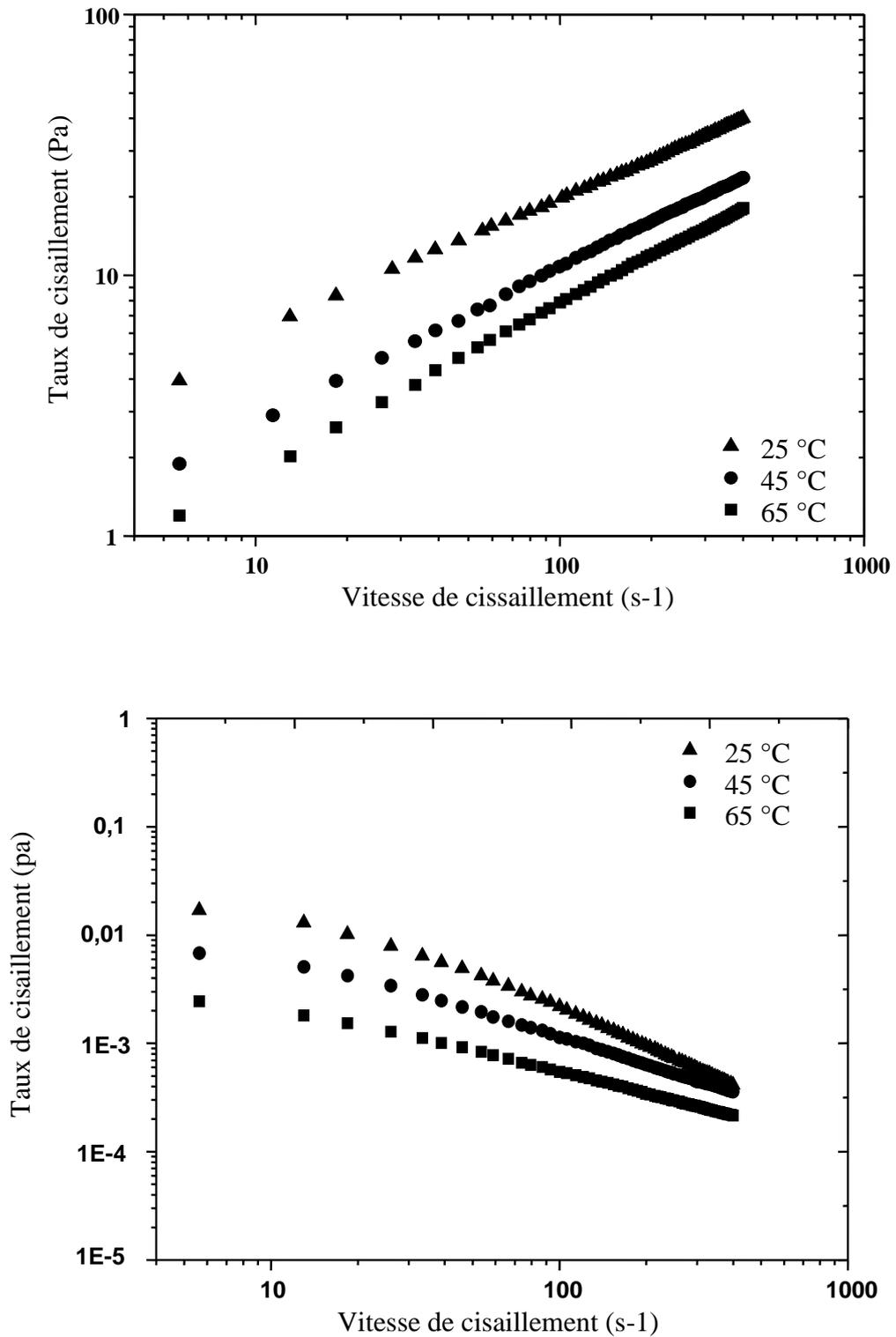


Figure 2. 56: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions XN-g-PAM en fonction de la température dans l'eau de gisement.

➤ **Evolution des propriétés rhéologiques du copolymère greffé en fonction de la salinité**

Pour étudier l'influence de la présence de sels et la présence des ions mono et bivalents sur le comportement rhéologique des suspensions de XN-g-PAM, nous avons regroupé les résultats obtenus pour les suspensions de xanthane greffé dans l'eau distillée, l'eau d'injection et dans l'eau de gisement prélevées de champ de TFT sur la figure 2.57.

D'après les résultats obtenus on remarque que les solutions présentent une meilleure viscosité dans l'eau distillée, cette viscosité diminue légèrement dans l'eau d'injection et dans l'eau de gisement, cependant cette dernière ne montre pas une différence appréciable avec l'eau d'injection ceci est remarqué à des taux de cisaillement faibles. Cependant aux taux de cisaillement élevés la viscosité pratiquement ne change pas entre les trois milieux. La salinité de l'eau de gisement caractérisée par sa forte teneur en ions bivalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et monovalents (Na^+ , K^+) qui neutralisent les charges négatives de xanthane est influent sur la stabilité du polyacrylamide [45-47].

Le changement de comportement de XN-g-PAM entre les trois milieux est dû au changement de structure des molécules de copolymère greffé. En absence de sel, les charges de macromolécule sont globalement plus étendues, mais en milieu alcalin, quelques sites chargés du xanthane sont neutralisés ce qui provoque une répulsion entre les molécules ; mais la présence de polyacrylamide augmente le volume hydrodynamique ce qui engendre l'augmentation de la viscosité.

Lorsque la salinité augmente encore, tous les sites chargés du xanthane sont neutralisés et les chaînes se replient, le repliement des chaînes latérales permet au squelette principal de deux macromolécules voisines de se rapprocher, et d'interagir plus fortement. En effet, les interactions créées entre les chaînes principales sont plus intenses que celles créées entre chaînes principales et chaînes latérales, partant de ce fait le copolymère garde une structure stable et une viscosité relativement inchangeable [48,49].

Ce comportement signifie la stabilité de la structure du xanthane greffée en présence de sels par rapport à son analogue non modifié.

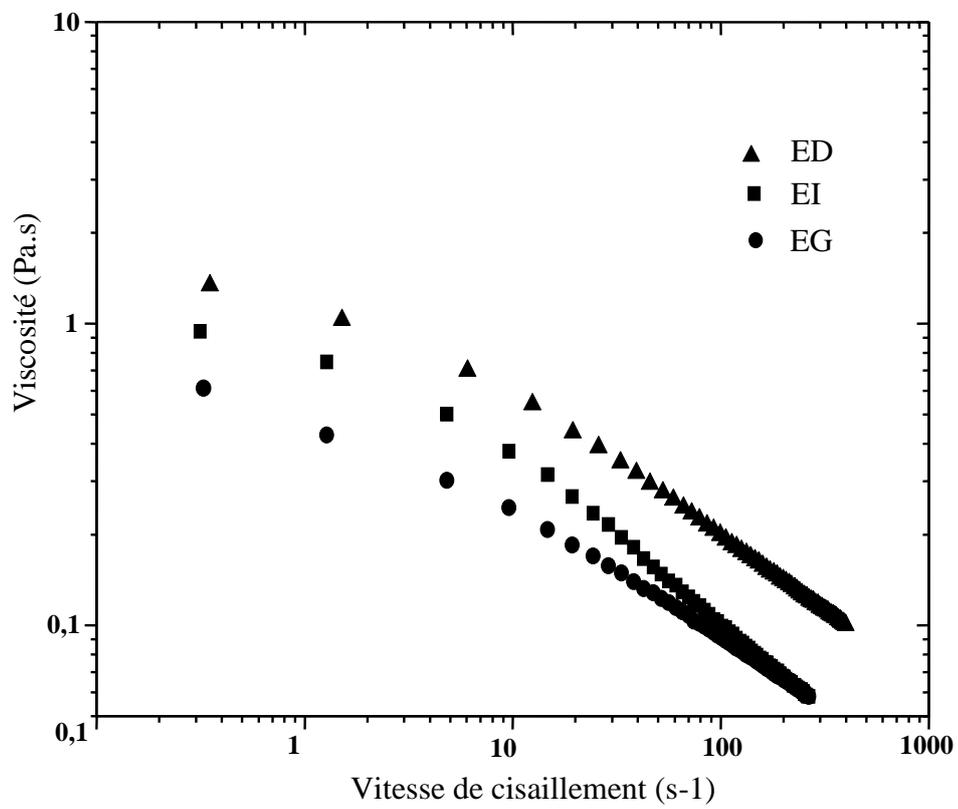
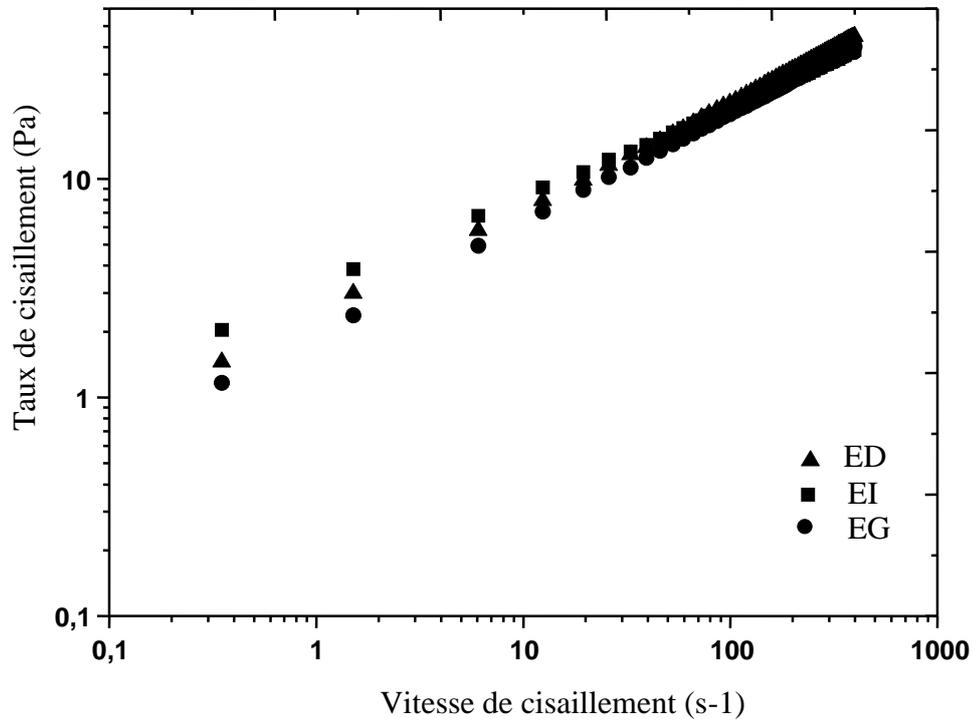


Figure 2. 57: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions X-g-PAM dans différents milieux à 25°C.

IV .2.2 Rhéologie de copolymère greffé xanthane-g-polyacrylamide en mode dynamique

L'étude de comportement rhéologique de copolymère obtenu par greffage et copolymérisation de xanthane et d'acrylamide est un moyen pour étudier les modifications apportées aux deux polymères.

Les courbes de variation des modules viscoélastiques G' et G'' en fonction de la déformation pour des fréquences angulaires de 0,1 à 100 rad. s^{-1} sont présentées en figure 2.58. Rappelons que toutes ces mesures G' et G'' ont été effectuées à 25°C.

Comme observé sur la figure, le comportement est typique d'un polysaccharide à caractère rhéofluidifiant. On observe à des faibles fréquences que les deux modules sont presque identiques dans l'eau d'injection et dans l'eau de gisement (comportement newtonien). Au-delà de, le module élastique G' est supérieur au module visqueux G'' sur le reste de la gamme de fréquences. Dans ce cas le comportement élastique domine le comportement visqueux, et la structure de copolymère montre une certaine rigidité. Pour toutes les solutions polymères, G' et G'' sont dépendant de la fréquence. À des fréquences très basses (dans la zone terminale), ils s'écoulent sous forme de liquides très visqueux. Le passage au caractère élastique se produit à une fréquence de croisement de 10,53 rad/s pour les solutions de polymère dans l'eau distillée, 5,27 rad/s dans EI et 3,15 rad/s dans EG.

Lorsque la fréquence augmente, le module élastique augmente d'une manière remarquable, alors que la variation du module visqueux G'' est faible. La même remarque est observée sur l'évolution des deux modules de copolymère greffée dans l'eau de gisement avec une légère diminution.

La tangente de l'angle de pertes δ , qui est égale au rapport du module de pertes et du module de stockage, est supérieure à 1 sur tout l'intervalle de fréquence dans l'eau distillée, ensuite elle se diminue sur tout le reste de l'intervalle. Alors dans l'eau de gisement toutes les valeurs de $\tan \delta$ sont toujours inférieures à 1 avec une diminution rapide de $\tan \delta$ engendré par la stabilité de G'' dans cette eau de gisement.

Par rapport au xanthane, les propriétés élastiques du xanthan-g-polyacrylamide ont été considérablement améliorées dans les milieux salins ; cette amélioration est évidemment due à la contribution la flexibilité de la chaîne du polyacrylamide.

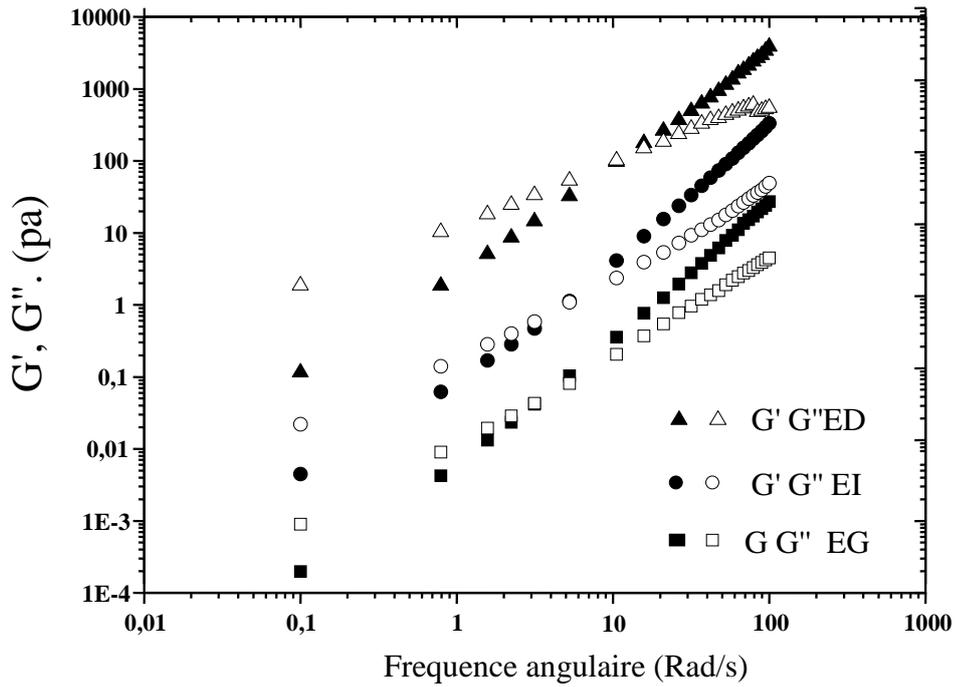


Figure 2. 58: évolution des modules élastique G' et visqueux G'' du XN-g-PAM en fonction de la fréquence dans l'eau distillée, eau de gisement et eau d'injection.

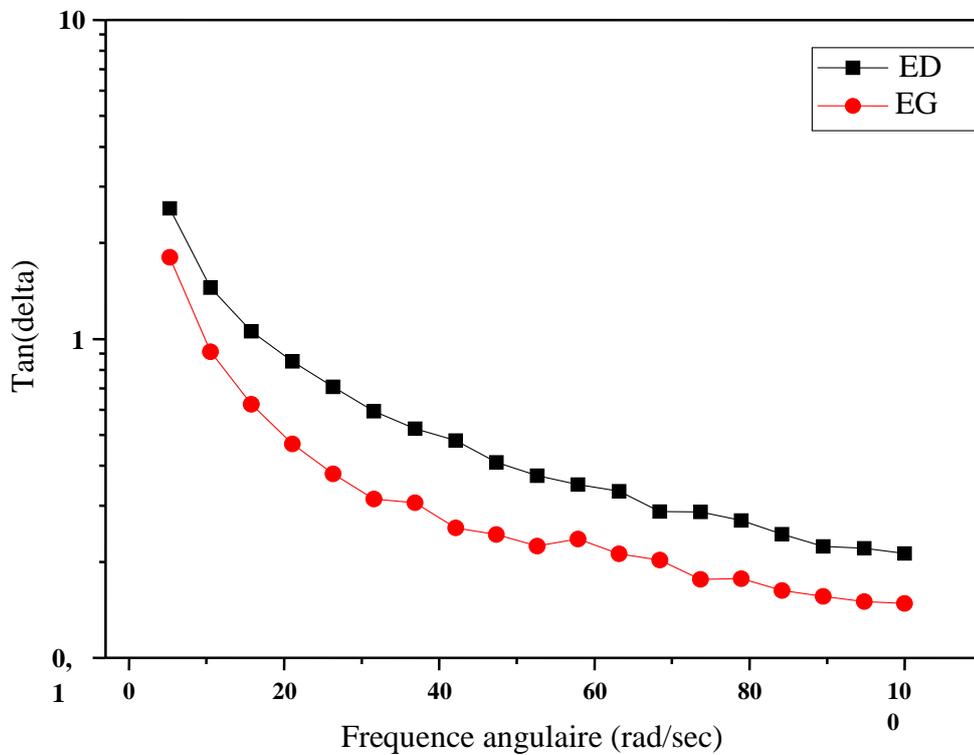


Figure 2. 59: évolution de $\text{tg } \delta$ en fonction de la fréquence dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement pour des solutions de XN-g-PAM.

VI.2.3 Modélisation du comportement rhéologique des suspensions du xanthane greffé

Les solutions de copolymère présentent un écoulement non newtonien de type rhéofluidifiant, et pour modéliser le comportement rhéologique des solutions de ce copolymère, plusieurs modèles sont proposés, le modèle de Herschel-Bulkley, le modèle d'Ostwald de Waele et le modèle de Cross. Nous essayons d'appliquer ces modèles rhéologiques et de sélectionner celui qui convient le plus.

➤ **Application du modèle en loi de puissance**

Les paramètres de ce modèle sont représentés sur le tableau 2.17

Tableau 2. 17:paramètres k et n du modèle en loi de puissance pour des solutions de xanthane-polyacrylamide à différentes concentrations.

Milieu	Paramètres du modèle								
	ED			EI			EG		
Concentrations	k	n	R2	k	n	R2	k	n	R2
0,50%	0,056	0,7	0,9997	0,015	0,79	0,9996	0,028	0,69	0,9997
1%	0,73	0,57	0,9994	1,66	0,67	0,9997	0,15	0,64	0,9998
2%	2,63	0,42	0,9997	1,96	0,51	0,9998	1,66	0,52	0,9998

Les valeurs de n ($0 < n < 1$) montrent le caractère rhéofluidifiant des suspensions de copolymère, l'indice n et k dépendent de la concentration, l'augmentation de cette dernière renforce l'enchevêtrement des chaînes et gêne d'avantage l'écoulement de fluide, cette difficulté de mouvement des chaînes polymériques assure le caractère rhéofluidifiant caractérisé par la décroissance de l'indice d'écoulement n en fonction de la concentration en polymère. D'autre part l'augmentation de la concentration en polymère de 0.5 à 2% a fait évoluer le système d'un état dilué à un état concentré, c'est-à-dire que la solution passe d'un état faiblement rhéofluidifiant pour les faibles concentrations à un état fortement rhéofluidifiant à hautes concentrations.

➤ **Application du modèle d'Herschel Bulkley**

Les paramètres du modèle d'Herschel Bulkley sont déterminés à partir des courbes d'écoulement et de viscosité du xanthane greffé mesurés à différentes concentrations.

Tableau 2. 18: paramètres de modèle d'herschel bulkley pour des solutions de xanthane-polyacrylamide à différentes concentrations

Milieu	Paramètres du modèle											
	ED				EI				EG			
Concentrations	τ_0 (pa)	k	n	R ²	τ_0 (pa)	k	n	R ²	τ_0 (pa)	k	n	R ²
0,50%	0,068	0,047	0,72	0,999	0,015	0,02	0,7	0,9996	0,02	0,01	0,72	0,9995
1%	0,25	1,16	0,52	0,999	0,025	0,035	0,62	0,9997	0,097	0,11	0,69	0,9998
2%	0,112	1,571	0,44	0,999	0,24	1,9	0,51	0,9998	0,44	1,5	0,52	0,9994

D'après les résultats regroupés dans le tableau ci-dessus, on remarque que la contrainte critique est très faible, elle est négligeable à faible concentration, les valeurs de n diminuent avec la concentration et celles de k augmentent. La diminution du coefficient de rhéofluidification « n » est souvent dû à la distance inter particule alors que l'augmentation de la consistance « k » est due aux charges électriques.

➤ **Application du modèle du cross**

Les paramètres de modèle de Cross (η_∞ , η_0 , α et m) estimés à partir des courbes d'écoulement sont représentés sur le tableau suivant

Tableau 2. 19: paramètres de modèle de cross pour des solutions de xanthane-polyacrylamide à différentes concentrations

Milieu	Paramètres du modèle														
	ED					EI					EG				
Concentrations	$\eta_0(\text{pa.s})$	$\eta_\infty(\text{pa.s})$	$\alpha_{c(s)}$	m	R^2	$\eta_0(\text{pa.s})$	$\eta_\infty(\text{pa.s})$	$\alpha_{c(s)}$	m	R^2	$\eta_0(\text{pa.s})$	$\eta_\infty(\text{pa.s})$	$\alpha_{c(s)}$	m	R^2
0,50%	0,089	0,004	1,38	0,5	0,999	0,044	0,003	0,57	0,8	0,998	0,011	0,001	0,25	0,59	0,999
1%	0,547	0,0081	0,94	0,57	0,999	0,15	0,0062	0,49	0,67	0,993	0,36	0,0061	0,45	0,57	0,999
2%	2,016	0,015	0,227	0,69	0,999	1,67	0,012	0,297	0,6	0,999	1,18	0,012	0,239	0,56	0,999

L'exposant α_c diminue lorsque la concentration des solutions augmente de 0,5 % à 2%. Cette diminution rend compte d'un caractère rhéofluidifiant plus marqué à forte concentration ; la solution coule plus tôt et sa viscosité apparente augmente de façon remarquable. Les résultats montrent clairement deux points d'inflexion, le premier est aux environ 0,5%, qui caractérise la concentration critique de solutions du xanthane greffé, ou les solutions passe d'un régime dilué à un régime semi-dilué. Le deuxième point est de l'ordre de 1%, celui la correspond à la deuxième concentration critiques ou l'on passe d'un régime semi-dilué au régime concentré.

➤ **Comparaison de résultats de modélisation et interprétation.**

En traitant les résultats, on remarque que, les coefficients de corrélation sont compris entre 0.9992 et 0.9999 dans la majorité des cas. Les meilleures corrélations sont obtenues pour les modèles, d'Oswald de Waele, Cross et Herschel Bulkley respectivement pour le xanthane greffé, et pour le xanthane les modèles de cross et Herschel Bulkley sont les plus convient. On peut conclure que les trois modèles décrivent d'une manière précise le comportement des solutions du xanthane natif et greffé.

Tableau 2. 20: Coefficients de corrélation des modèles appliqués

Modèles	Xanthane	Xanthane-g-PAM
OTSWALD	0,9992-0,9998	0,9994-0,9998
HERSCHEL BULKLEY	0,9993-0,9998	0,9991-0,9998
CROSS	0,9997-0,9998	0,9936-0,9999

IV.3. Etude de comportement rhéologique des solutions de CMC et des mélanges XN/CMC

IV.3.1 Etude de comportement rhéologique des solutions de CMC

➤ **Etude de comportement rhéologique des solutions de CMC en fonction de la concentration**

Sur la figure 2.60 sont présentées les courbes d'écoulement de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes concentrations de CMC.

Examinons ces courbes on déduit que, le comportement rhéologique des solutions de CMC est sensible à la concentration. Pour les faibles concentrations, le comportement est quasiment newtonien, ou l'on note une viscosité constante sur presque tout l'intervalle de cisaillement. Ce comportement rhéologique est lié certainement à la structure de CMC dans la solution. Sur le plan physico-chimique, le CMC adopte une conformation de type pelote statique, par effet d'interactions intramoléculaires de ces groupements, les distances inter macromoléculaires sont si importantes, en régime dilué et les interactions associées sont nulles. Par ce fait, la structure ne subit pas de modification notable sous cisaillement variable. Ainsi la viscosité qui résulte de la résistance à l'écoulement de ces solutions reste constante [50-52]. Mais aux fortes concentrations, le comportement rhéologique devient non newtonien de type rhéofluidifiant, auquel cas, la viscosité apparente diminue avec l'augmentation du cisaillement et augmente avec la concentration. Dans cette situation, les distances inter-macromoléculaires se réduisent et les interactions associatives se font sentir, le régime deviendra forcément semi-dilué, avec formation des agrégats qui font augmenter la viscosité aux faibles cisaillements et se désagrègent, sous fort cisaillement faisant chuter par la même viscosité [53-56]. On remarque aussi l'absence de contrainte seuil sur l'intervalle de concentrations étudiée.

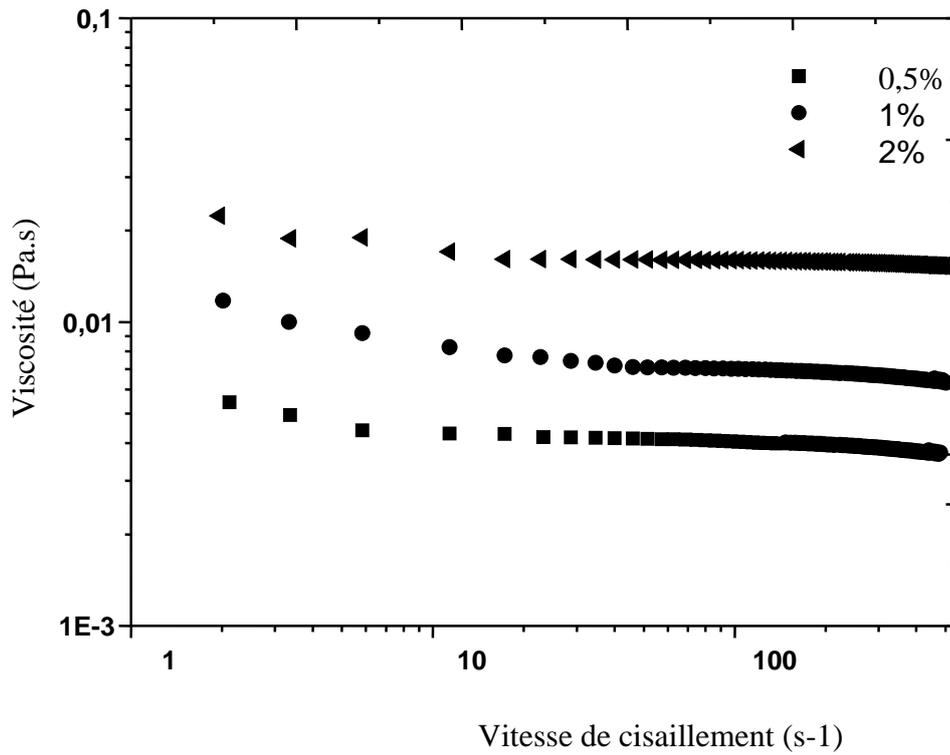
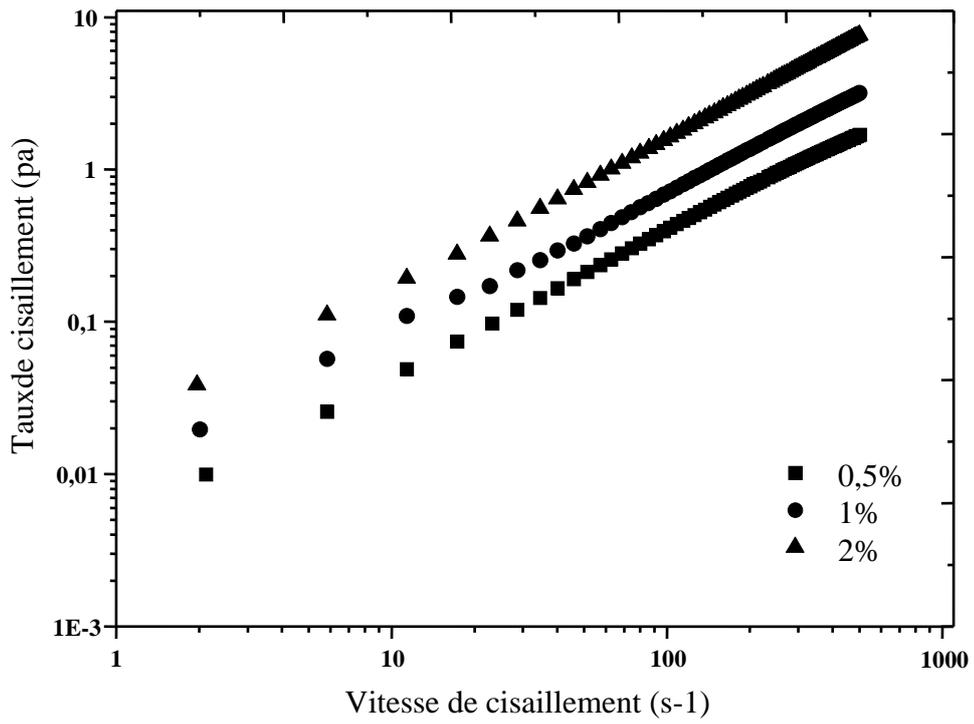


Figure 2. 60: courbe d'écoulement et de viscosité des suspensions de CMC en fonction de la concentration dans l'eau distillée.

➤ **Etude de comportement rhéologique des solutions de CMC en fonction de la température**

Afin d'étudier l'effet de la température sur le comportement rhéologique de CMC, nous avons étudiés l'évolution des contraintes de cisaillement et des viscosités des solutions de CMC à 1% (m/v) en fonction des températures suivantes 25, 45, et 65 °C, ces essais sont réalisés dans l'eau distillée et dans l'eau produite de TFT.

Les figures 2.62, et 2.63 nous montrent la variation de la viscosité apparente du CMC en fonction du gradient de vitesse à des différentes températures.

A partir de la figure 2.62, nous remarquons que la viscosité diminue progressivement dans l'eau distillée lors de chauffage de 25°C à 45°C et de 45°C à 65°C, et par conséquent son comportement rhéofluidifiant disparaît à haute température. Plus le cisaillement est important plus le nombre de segments augmente, jusqu'à ce que les chaînes du CMC rétrécissent et prennent la forme d'une pelote statique. Ce comportement est peut-être dû à l'augmentation de l'activité thermique des molécules qui cause l'augmentation du volume libre ce qui mène à la diminution des interactions inter et intramoléculaires et une diminution de la viscosité [57-59]. La température influence le comportement des solutions de CMC en favorisant les interactions hydrophobes et covalentes à hautes températures et les ponts d'hydrogènes à basses températures.

Contrairement à l'eau distillée, les solutions de CMC se comportent différemment dans l'eau de gisement. Les propriétés rhéologiques diminuent en passant du 25 à 45 °C. Mais lorsqu'on augmente la température du 45 à 65 °C, la viscosité diminue légèrement aux faibles taux de cisaillement, et reste constante aux forts taux de cisaillement. Ceci est en accord avec les travaux réalisés par : Antunes et al, Bahlouli et al, Bodvik et al, qui ont montrés l'existence d'une température critique comprise entre 40 et 60°C, où la structure du CMC change et devient plus difficile à s'écouler [60-63] comme il est montré sur la figure 2.61

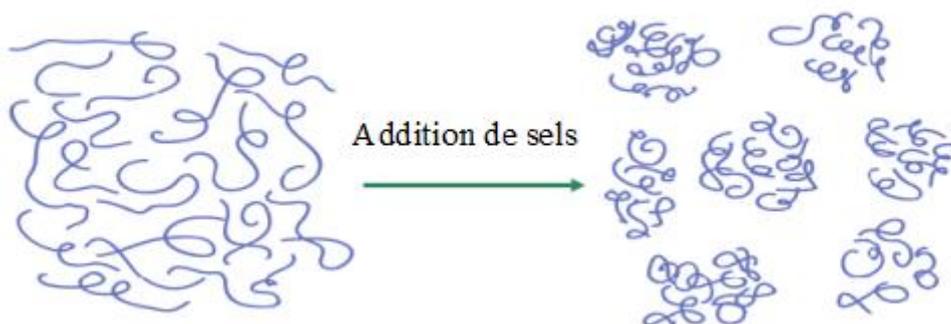


Figure 2. 61: conformation de CMC en absence et en présence de sels.

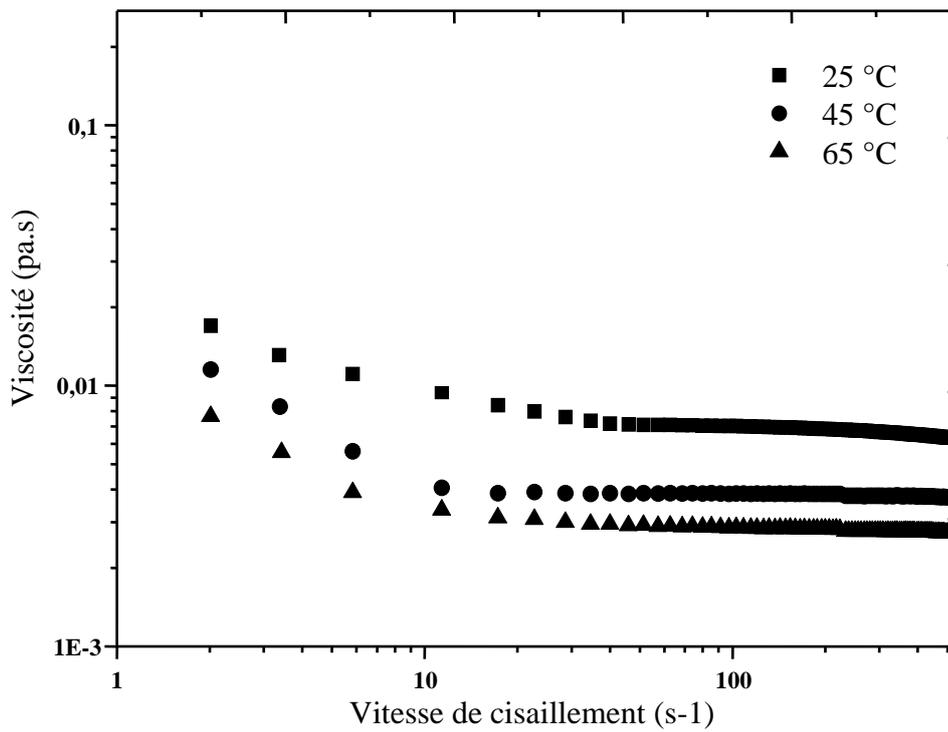
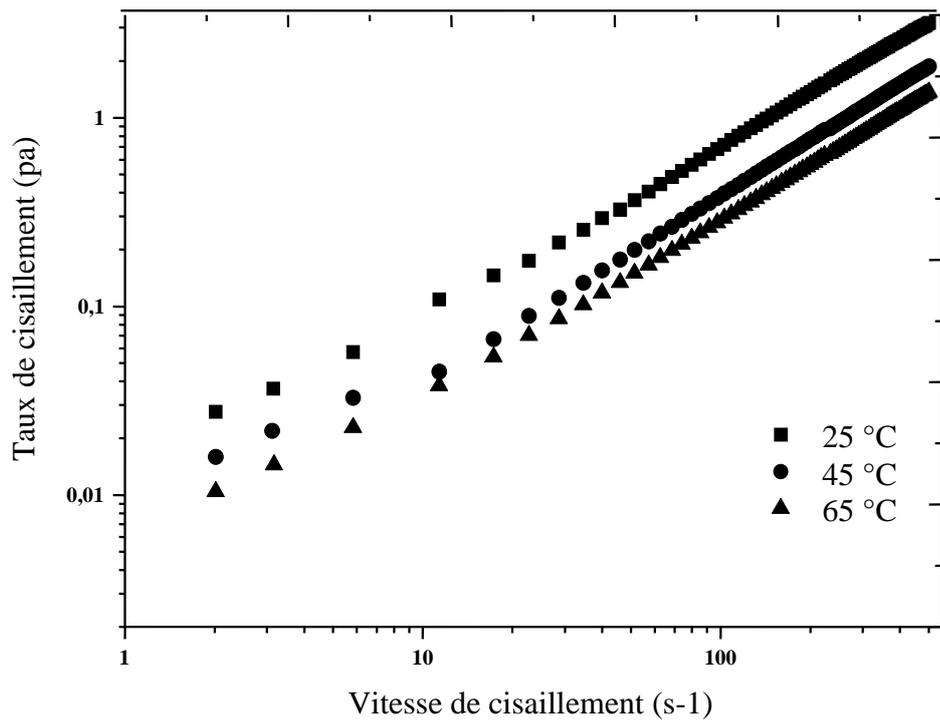


Figure 2. 62: courbes d'écoulement et de viscosité de CMC à 1% dans l'eau distillée à différentes températures.

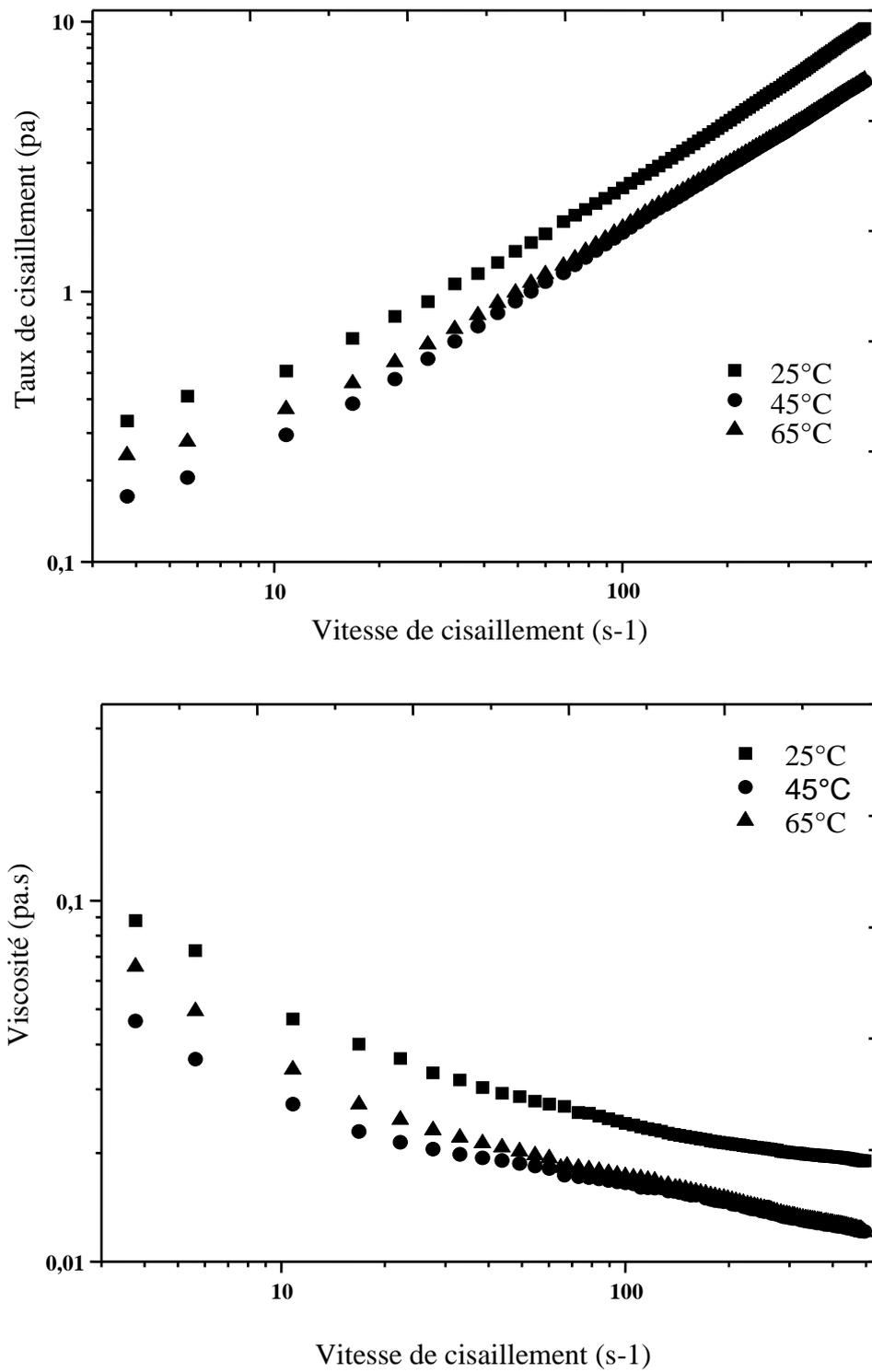


Figure 2. 63: courbes d'écoulement et de viscosité de CMC à 1% dans l'eau de gisement à différentes températures.

➤ **Etude de comportement rhéologique des solutions de CMC en fonction de la salinité**

Pour évaluer l'influence de la salinité sur les solutions de CMC, les figures 2.64, 2.65 et 2.66 montrent l'évolution des propriétés rhéologiques de CMC dans l'eau distillée comme témoin et dans l'eau de gisement caractérisées par une salinité élevée et des fortes teneurs en ions mono et bivalents. Deux comportements principaux ressortent de ces courbes d'écoulement :

- ✓ L'effet du sel sur la viscosité de CMC dépend de la concentration en polymère. À de faibles concentrations, la présence des sels particulièrement le CaCl_2 , les sels monovalents comme le chlorure de sodium (NaCl) induisent une diminution de la viscosité. À des concentrations plus élevées (régime semi-dilué et concentré) cependant, la viscosité augmente avec l'augmentation de la concentration en sel due à la réduction de la charge et donc des forces répulsives entre les groupes chargés de CMC, favorisant la stabilisation de sa structure et la stabilité de l'état d'enchevêtrement [64-68].
- ✓ Pour les faibles températures (25°C), la présence des sels en grandes concentrations augmente la viscosité de la solution de CMC. En augmentant la température à 45°C , l'effet de sels sur la viscosité diminue, on remarque une légère diminution entre la viscosité apparente dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement. À 65°C , toujours la viscosité des solutions de CMC est plus importante dans l'eau de gisement que dans l'eau distillée.

Ce comportement est lié à la structure chimique des solutions de CMC, ces dernières présentent une certaine sensibilité pour de faibles quantités en sels, ce qui est traduit par la diminution de sa viscosité, au-delà de certaines concentrations en sels la viscosité des solutions de CMC augmente, et comme l'eau de gisement utilisée dans notre étude est caractérisée par une salinité très élevée, elle favorise des changements conformationnelle et morphologique des chaînes de CMC qui s'alignent et forment des agrégats globulaires.

Les résultats de cette étude ont confirmé que le comportement rhéologique de la solution de CMC présente des bonnes propriétés rhéologiques dans les milieux à salinité élevée [69-71].

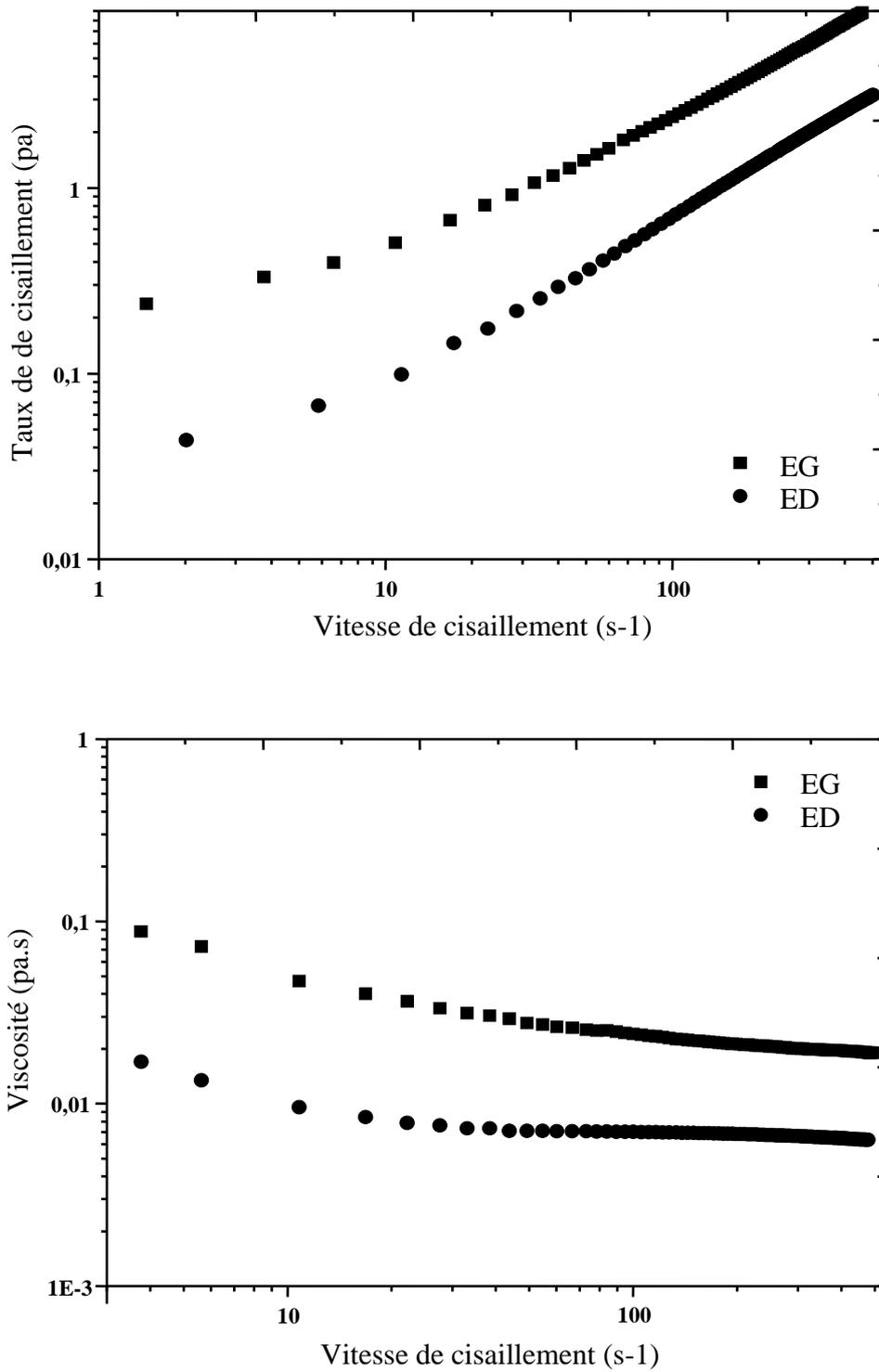


Figure 2. 64: courbe d'écoulement et de viscosité de CMC 1% dans l'eau de gisement et dans l'eau distillée à 25 °C.

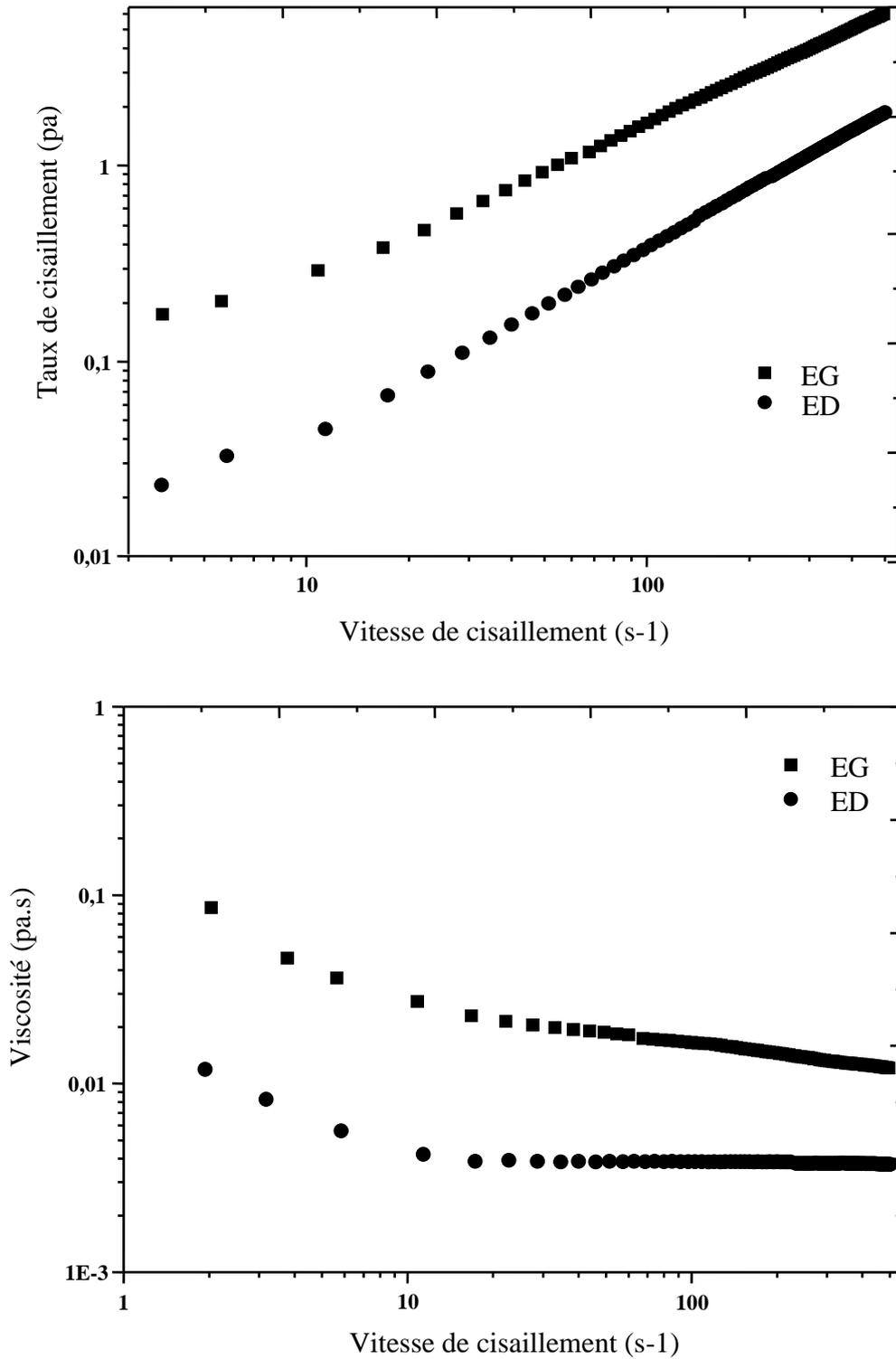


Figure 2. 65: courbe d'écoulement et de viscosité de CMC 1% dans l'eau de gisement et dans l'eau distillée à 45 °C.

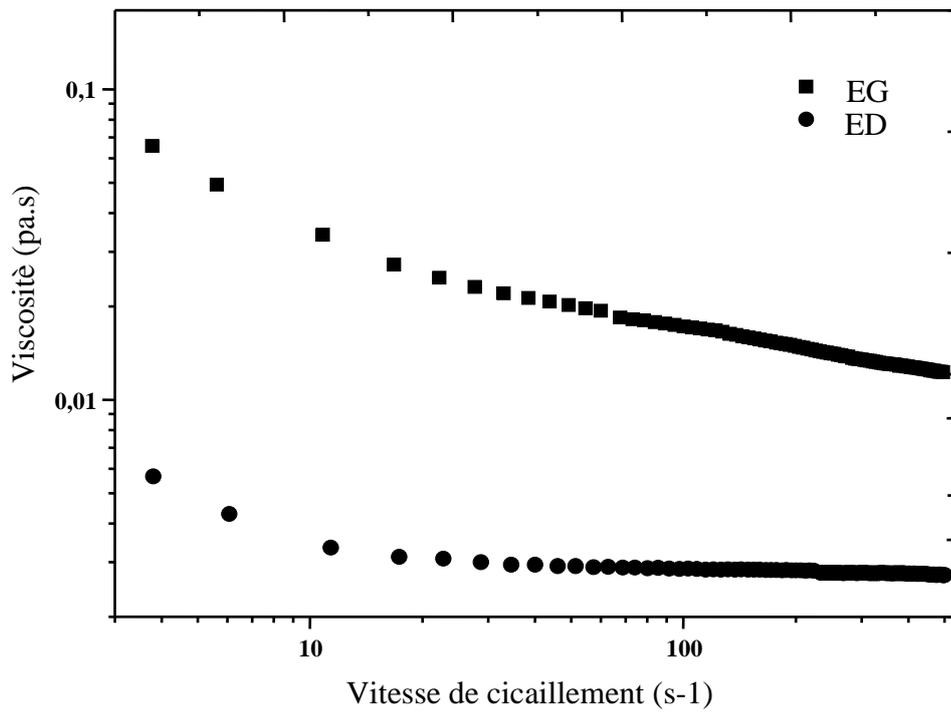
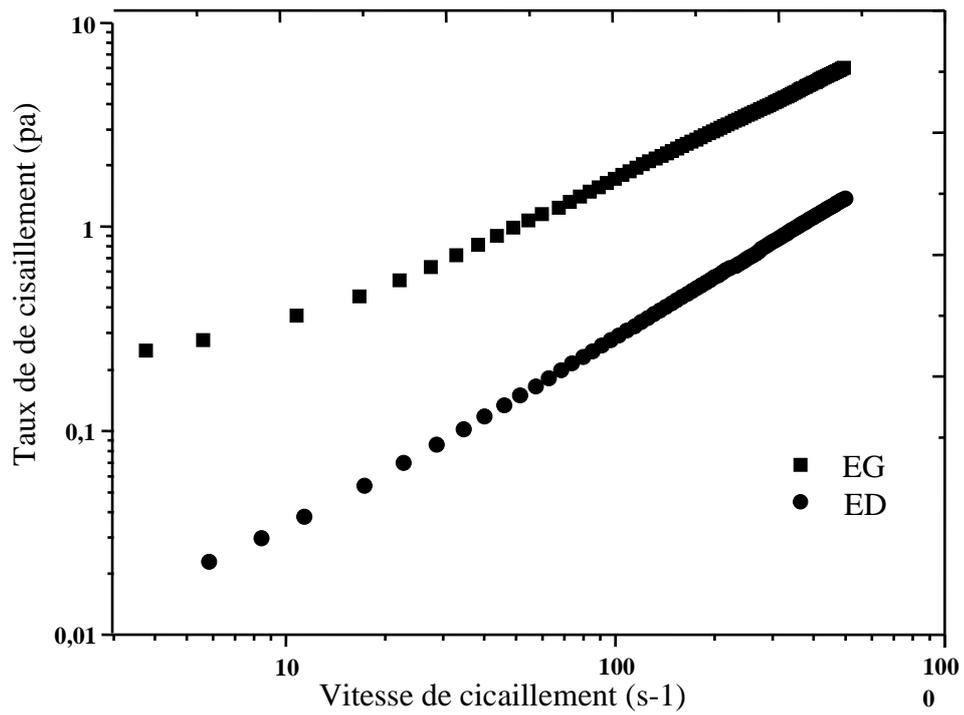


Figure 2. 66: courbe d'écoulement et de viscosité de CMC 1% dans l'eau de gisement et dans l'eau distillée à 65 °C.

IV.4.2 Modélisations rhéologiques des solutions de CMC

Pour modéliser le comportement rhéologique des solutions de CMC, les chercheurs utilisent souvent le modèle de Cross [72-74]. Partant de ce fait on applique les lois rhéologiques usuelles suivantes : Herschel-Bulkley, Ostwald et Cross sur les solutions de CMC afin de choisir le modèle rhéologique le plus adéquat pour les solutions de CMC préparées dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement.

➤ **Modèle d'Ostwald-de Waele**

Ce modèle à deux paramètres corrèle le comportement d'écoulement des solutions de CMC pour les grandes gammes de cisaillement. En utilisant les données expérimentales des courbes d'écoulement des solutions du CMC à diverses concentrations, on peut déterminer les paramètres du modèle sur les solutions du CMC pour différentes concentrations, comme mentionnées sur le tableau 2.21.

Tableau 2. 21: paramètres k et n du modèle en loi de puissance pour des solutions de CMC à différentes concentrations

Milieu	ED			EG		
	k	n	R ²	k	n	R ²
0,50%	0,0074	0,999	0,9991	0,046	0,85	0,9998
1%	0,0099	0,92	0,9991	0,367	0,61	0,9998
2%	0,018	0,87	0,9991	0,52	0,49	0,9998

Les résultats montrent que le comportement de CMC à faibles concentrations est quasiment newtonien, il correspond à celui de l'eau (n proche de 1). L'augmentation de la concentration en polymère renforce l'enchevêtrement des chaînes et gêne davantage l'écoulement du fluide. Cette difficulté de mouvement des chaînes polymériques assure un comportement rhéofluidifiant caractérisé par une décroissance de l'indice d'écoulement (n) en fonction de la concentration en polymère. D'autre part, l'augmentation de la concentration en CMC de 0,5 à 2% fait évoluer le système d'un état dilué à un état concentré [75,76] ; le rendant plus compact et par conséquent, plus consistant. Dans l'eau de gisement, on remarque que l'indice d'écoulement n diminue avec l'augmentation de la concentration, ce qui signifie le passage de régime faiblement rhéofluidifiant à faible concentration au régime fortement rhéofluidifiant à grande concentration ; les valeurs de n mesurées dans ce cas sont inférieures à celles mesurées dans l'eau distillée ce qui signifie que les solutions de CMC montrent un caractère plus rhéofluidifiant dans l'eau de gisement que dans l'eau distillée.

Bien que la loi de puissance permette de résoudre un bon nombre de problèmes d'écoulement de fluides non-Newtoniens, et d'après les courbes d'écoulement dont nous disposons, cette loi ne convient pas.

Elle décrit très mal le comportement à faible taux de cisaillement, et les paramètres k et n , n'ont pas d'interprétation claire, à 0,5% l'indice d'écoulement est très proche de 1 qui correspond à celui de l'eau ce qui est pratiquement injuste.

➤ **Modèle d'Herschel Bulkley**

Les paramètres du modèle sont rassemblés dans le tableau suivant

Tableau 2. 22: paramètres du modèle d'Herschel Bulkley pour des solutions de CMC à différentes concentrations

Milieu	ED				EG			
Concentrations	τ_0 (pa)	k	n	R^2	τ_0 (pa)	k	n	R^2
0,50%	-0,0076	0,0015	0,98	0,9898	-0,006	0,05	0,63	0,989
1%	-0,09	0,018	0,94	0,9935	-0,2	0,28	0,57	0,993
2%	-0,047	0,114	0,81	0,9978	-0,47	1,14	0,47	0,997

D'après ces résultats, le modèle d'Herschel Bulkley est écarté car il montre des contraintes critiques négatives, ce qui est physiquement inacceptable.

➤ **Modèle de Cross**

Le modèle de Cross défini par les paramètres : η_0 est la viscosité à cisaillement nul ; η_∞ est la viscosité à cisaillement infini ; α_c est le temps caractéristique de relaxation du fluide et m est un paramètre sans dimension, mesurant la rapidité de la décroissance de la viscosité dans la zone de fluidification. Une valeur de zéro (0) pour l'indice « m » indique que le comportement est newtonien. Les valeurs expérimentales de ces paramètres sont insérées dans le tableau 2.23

Tableau 2. 23: paramètres du modèle de Cross pour des solutions de CMC à différentes concentrations

Milieu	ED					EG				
Concentrations	η_0 (pa.s)	η_∞ (pa.s)	α_c (s)	m	R^2	η_0 (pa.s)	η_∞ (pa.s)	α_c (s)	m	R^2
0,50%	0,0014	0,0056	0,15	1,01	0,9997	0,0093	0,0032	0,45	0,39	0,998
1%	0,0105	0,0065	0,44	0,86	0,9993	0,051	0,019	0,68	0,49	0,993
2%	0,0572	0,0151	0,48	0,68	0,997	0,174	0,097	0,57	0,49	0,997

On remarque que les viscosités à cisaillement nul η_0 , et à l'infini η_∞ ainsi que le temps caractéristique α_c augmentent avec la concentration de CMC (de 0,5 à 2%), alors que l'indice m est indépendant de la concentration.

Ce résultat peut être expliqué du fait que l'augmentation de la concentration de CMC favorise des interactions intermoléculaires locales existant entre les chaînes polymériques des solutions de CMC, ceci déclenche le phénomène d'enchevêtrement (figure 2.67) qui favorise la formation d'un réseau polymérique qui s'agglomère avec l'augmentation de la concentration.

Ce réseau fait augmenter la consistance des solutions de CMC dont le comportement rhéologique devient de plus en plus rhéofluidifiant. Il apparaît clairement le changement du comportement rhéologique, à des concentrations de CMC (~1 %), qui représente la concentration critique d'enchevêtrement (C^*) de CMC pour laquelle l'indice de structure m devient inférieur à 1, synonyme du début de comportement rhéofluidifiant [77,78].

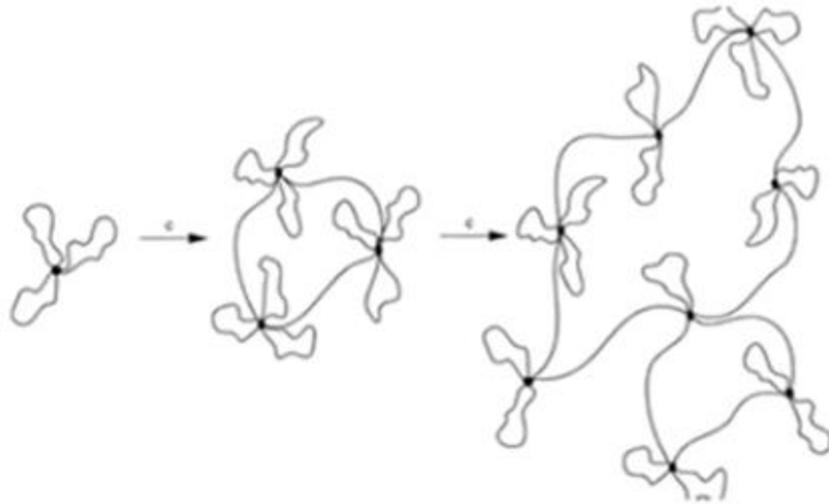


Figure 2. 67: phénomène d'enchevêtrement d'un polymère avec augmentation de la concentration

Le modèle de Cross paraît être le plus adapté à ce type de variation de comportement rhéologique. Le coefficient de détermination R^2 de toutes les courbes prédictives par le modèle, a été trouvé supérieur à 99%. Aussi, nous venons de montrer que l'application du modèle de cross donne accès à des informations très utiles telle que la concentration critique. A noter que ce modèle ne permet pas de reproduire le comportement des solutions de CMC sur la gamme de faibles taux de cisaillement.

Après le choix du modèle mathématique qui décrit mieux le comportement rhéologique des solutions du CMC dans la gamme de cisaillement étudiée, on étudiera l'influence de quelques paramètres, à savoir de la température, la salinité et la présence des sels mono et bivalent sur le comportement rhéologique des mélanges XN et CMC.

IV.4.3 Etude de comportement rhéologique des suspensions du mélange XN/CMC

La méthode rhéologique est l'une des techniques les plus utilisées pour la détermination de la viscosité apparente des mélanges de polysaccharide, ainsi pour examiner les interactions polymère-solvant-polymère. Les interactions entre les macromolécules de CMC et celles du XN dans les solvants provoquent des changements structuraux de la solution, il peut être supposé qu'ils seront sensibles à l'influence de gradient de cisaillement sur les mesures rhéologiques.

Lors de ce test, on étudie la variation de la viscosité et le taux de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation des solutions des mélanges du xanthane et de CMC pour différentes proportions (80/20, 50/50, 20/80) à une concentration de 1% (m/v) dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement, et ceci pour les températures suivantes (25, 45 et 65°C). Les résultats sont représentés sous forme de graphique donnant la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement.

Les solutions à 1% (m/v) ont été préparées en mélangeant une quantité d'échantillon avec de l'eau distillée et/ou de l'eau de gisement tout en agitant en continu pendant des heures à température ambiante jusqu'à la dissolution complète.

Rappelons que, le comportement d'écoulement d'une solution de XN se divise en 3 zones correspondant à la zone newtonienne aux faibles vitesses de cisaillement suivie par la zone pseudoplastique et finalement la zone newtonienne à hautes vitesses de cisaillement. Ce comportement origine de l'association intermoléculaire des chaînes de XN. Aux faibles vitesses de cisaillement, la dissociation est plus faible que l'association résultant en un état d'enchevêtrement des chaînes de XN, ce qui donne donc une viscosité élevée et constante. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, la dissociation devient plus rapide que l'association résultant en une chute rapide de la viscosité. À des hautes vitesses de cisaillement l'enchevêtrement des chaînes est complètement défait et aucune dissociation ou association ne s'est passé, résultant une valeur de viscosité faible et constante.

Le caractère rhéofluidifiant des solutions peut être contrôlé par la concentration des solutions. Les lois rhéologiques de puissance, d'Herschel et Cross modélisent de manière satisfaisante le comportement rhéologique du xanthane [79,80].

Et que, les solutions du CMC sont caractérisées par un comportement qui tend vers le comportement newtonien pour les faibles concentrations, et un comportement rhéofluidifiant pour les plus grandes concentrations, le comportement rhéofluidifiant peut être contrôlé par la concentration des solutions. Les solutions de CMC présentent une résistance importante aux températures et salinités élevées.

La loi rhéologique de Cross modélise de manière satisfaisante le comportement rhéologique des solutions de CMC [81-82].

➤ **Etude de comportement rhéologique des suspensions du mélange XN/CMC dans l'eau distillée à différentes températures**

Les courbes de viscosité et d'écoulement des différents mélanges XN/CMC dans l'eau distillée à différentes températures sont représentées sur les figures 2.68, 2.69 et 2.70.

Les résultats ont démontré que toutes les solutions des mélanges montraient un comportement non newtonien dans lequel la viscosité apparente changeait avec le taux de cisaillement et diminue avec l'augmentation de cisaillement. Au regard de l'allure des courbes d'écoulement des différentes courbes on peut conclure ce qui suit :

- Aux très faibles cisaillements ($0,01$ à 100 s^{-1}), la viscosité est quasiment constante, elle correspond à la région newtonienne ; dans cette région les macromolécules des polymères sont soumis partiellement aux interactions d'attractions notamment de Van Der Waals, d'hydrogène et répulsives de cisaillement. La résultante de ces interactions est nulle et donc ces macromolécules sont dans un état d'équilibre dynamique, ou la cinétique d'agrégation et de désagrégation est nulle la viscosité dans ce cas est constante.
- Dans le domaine de cisaillement moyen (100 à 300 s^{-1}), la viscosité apparente diminue en fonction de vitesse de cisaillement, dans ce domaine les forces de répulsion de cisaillement deviennent importantes si bien que les macromolécules se dispersent et s'alignent partiellement suivant le sens d'écoulement affaiblissant par la même leur résistance à cet écoulement, dans ce cas le fluide est rhéofluidifiant.
- Aux forts cisaillements ($>300 \text{ s}^{-1}$), les macromolécules sont complètement dispersées et orientés suivant l'écoulement et leur résistance devienne constant, ce domaine associé à la deuxième région newtonienne.
- La viscosité des solutions de différents mélanges présente une synergie prononcée dans l'eau distillée. A faible température ; le xanthane présente la plus grande viscosité et le CMC la plus faible ; alors que celle des mélanges se situe entre les deux. Il apparait par ailleurs que la viscosité augmente avec l'augmentation de la quantité du xanthane dans le mélange, ce qui est normal, vu les propriétés viscosifiantes du xanthane en milieu aqueux à température ambiante, c'est le comportement idéal des mélanges de polymères. Par contre l'ajout du CMC aux solutions du xanthane abaisse la viscosité apparente, et engendre un déplacement vers le comportement newtonien.
- Les solutions des mélanges sont très influencées par le changement de la température de milieu. Cependant à des températures plus élevées, (45 et 65°C), la viscosité apparente de toutes les solutions diminue. Les solutions du xanthane sont plus sensibles à la température par rapport au CMC et même par rapport aux mélanges qui montrent des viscosités plus importantes que celle des solutions du xanthane (le mélange 80/20) et de CMC (figures 2.69 et 2.70). Donc, l'augmentant la température des solutions engendre une diminution de synergie entre les mélanges de polymères [83-85].

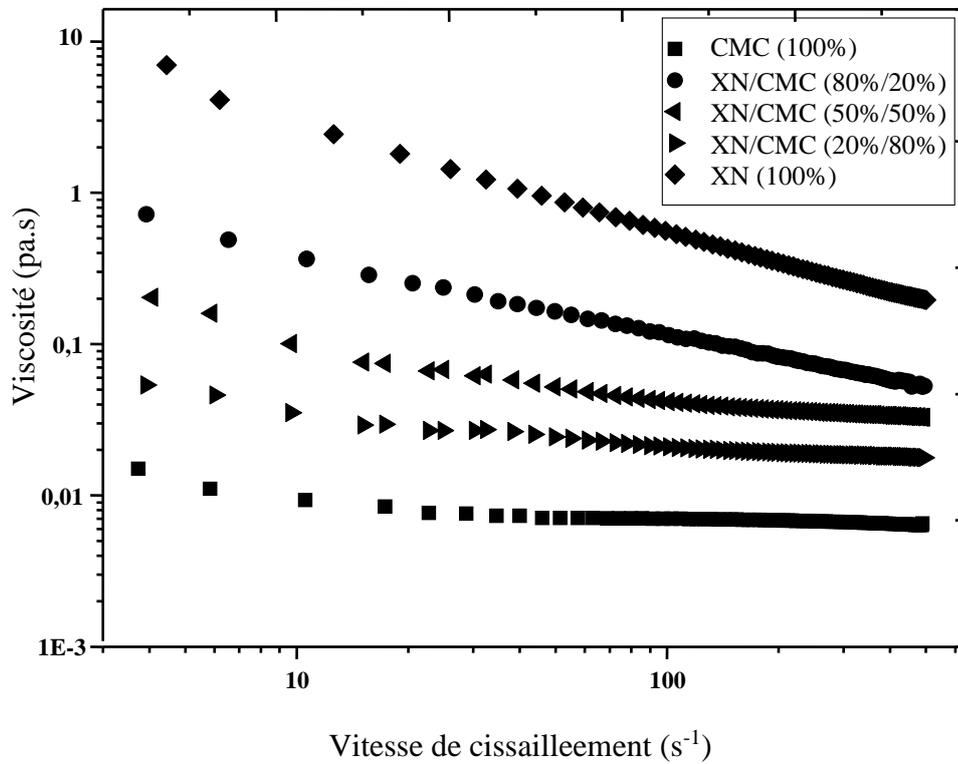
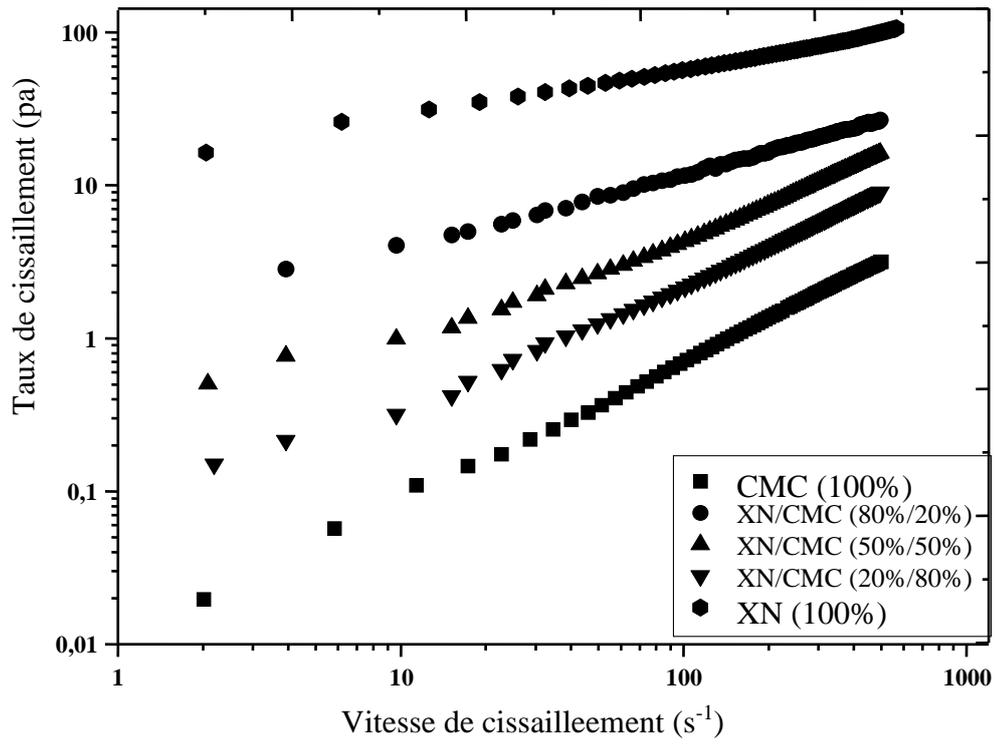


Figure 2. 68 : courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau distillée à 25°C.

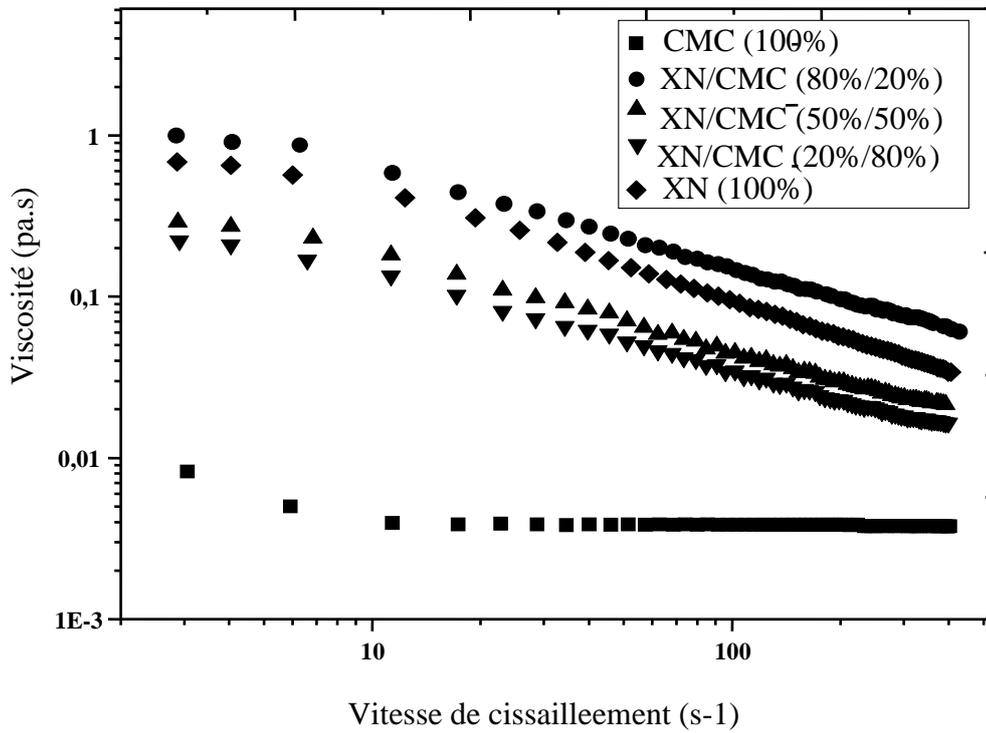
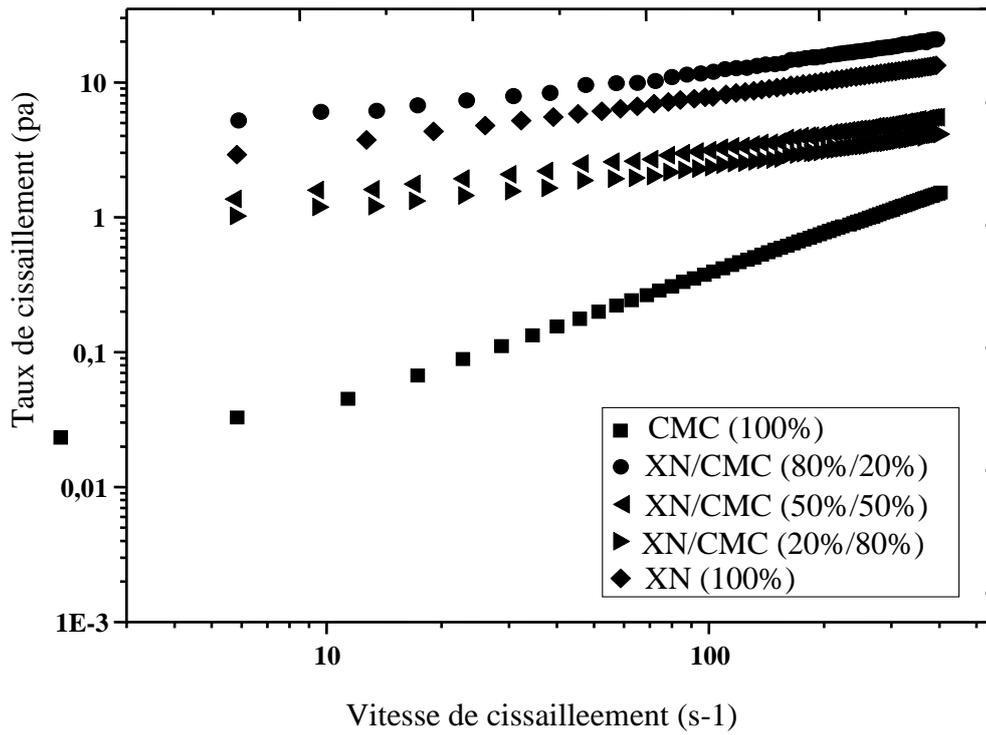


Figure 2. 69: courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau distillée à 45°.

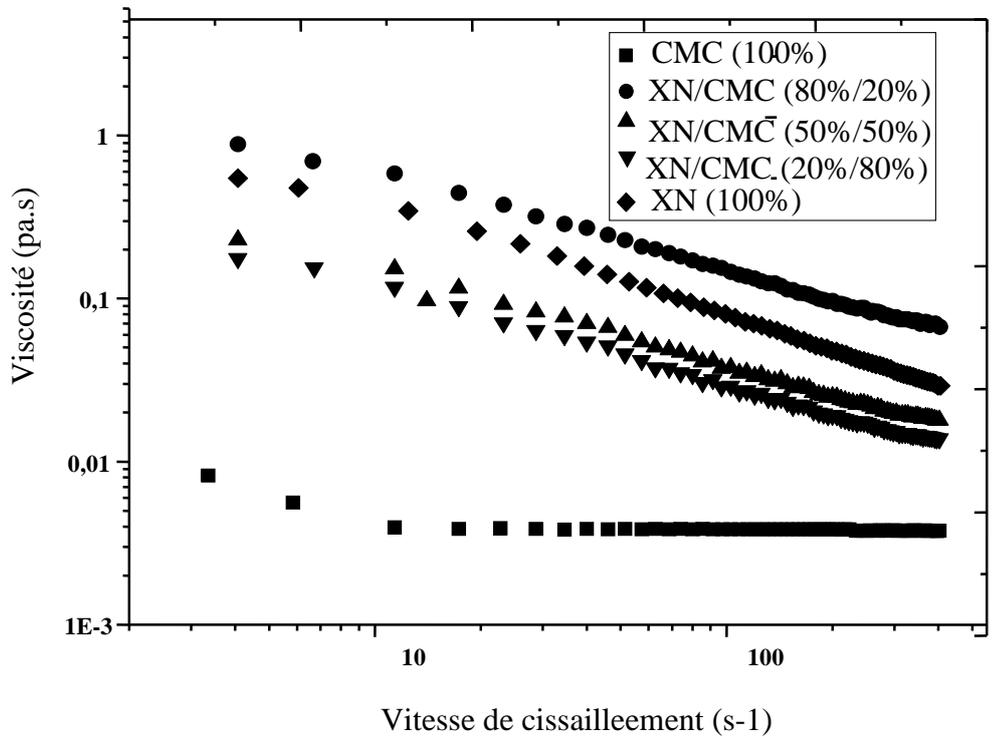
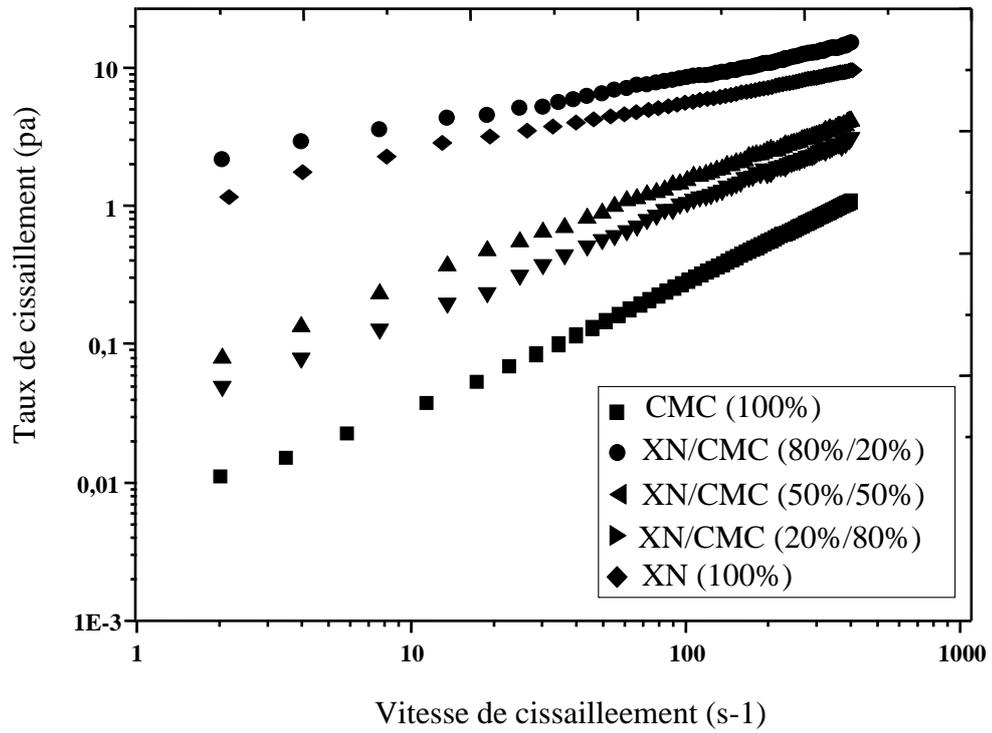


Figure 2. 70: courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau distillée à 65°C.

➤ **Etude de comportement rhéologique des suspensions du mélange XN/CMC dans l'eau de gisement à différentes températures**

Les figures 2.71, 2.72 et 2.73 montrent l'évolution des viscosités des solutions mères du XN, CMC et de leurs mélanges dans l'eau de gisement à différentes températures.

Les différentes solutions montrent le comportement classique des polyelectrolytes, où la viscosité diminue en présence du sel. Ce comportement est remarqué pour toutes les solutions des mélanges [86]. Les solutions du xanthane sont très affectées par la salinité du milieu, elle présente la viscosité la plus faible, toujours les mélanges présentent une viscosité supérieure à celles du CMC et celle du xanthane. A noter que la viscosité des solutions augmente avec la proportion du CMC dans le mélange. Le même comportement est observé à 45 et à 65°C.

L'augmentation de la viscosité des mélanges par rapport à celles du XN et CMC serait due à une complexation entre les molécules de deux polyelectrolytes qui se traduit par une augmentation artificielle de la concentration de l'un des polysaccharides dans la phase continue en raison de changement de conformation [87-88].

Les solutions de polyelectrolytes sont très influencées par le changement de force ionique dans le milieu. Dans ces systèmes, il existe une compétition entre les effets hydrophobes et électrostatique. L'augmentation de la salinité du milieu induit une diminution des attracti

ons électrostatiques par écrantage des sites chargés, conduisant ainsi à une réduction du volume hydrodynamique de la macromolécule, impliquant une diminution de la viscosité.

Les interactions synergiques dans les mélanges binaires de polysaccharides se définissent par un renforcement de forme ou de la viscosité en solution du mélange par rapport à chaque biopolymères pris à l'état pur. Ces interactions sont souvent considérées comme synonymes de liaison intermoléculaires entre les deux polysaccharides conduisant à la formation des complexes.

Cependant, l'incompatibilité thermodynamique des constituants peut également aboutir à des effets de synergie [89-91].

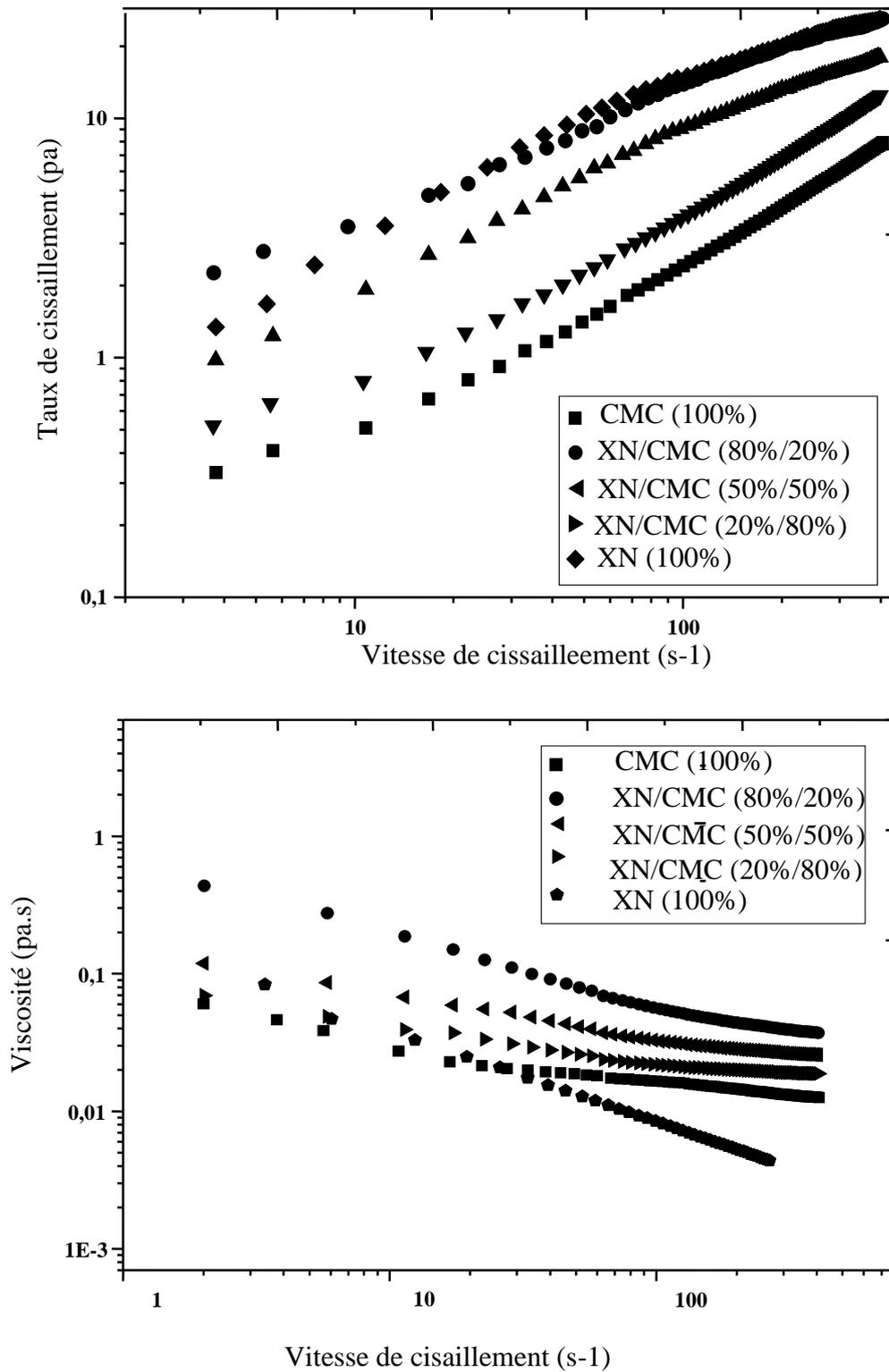


Figure 2. 71: courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau de gisement à 25°C.

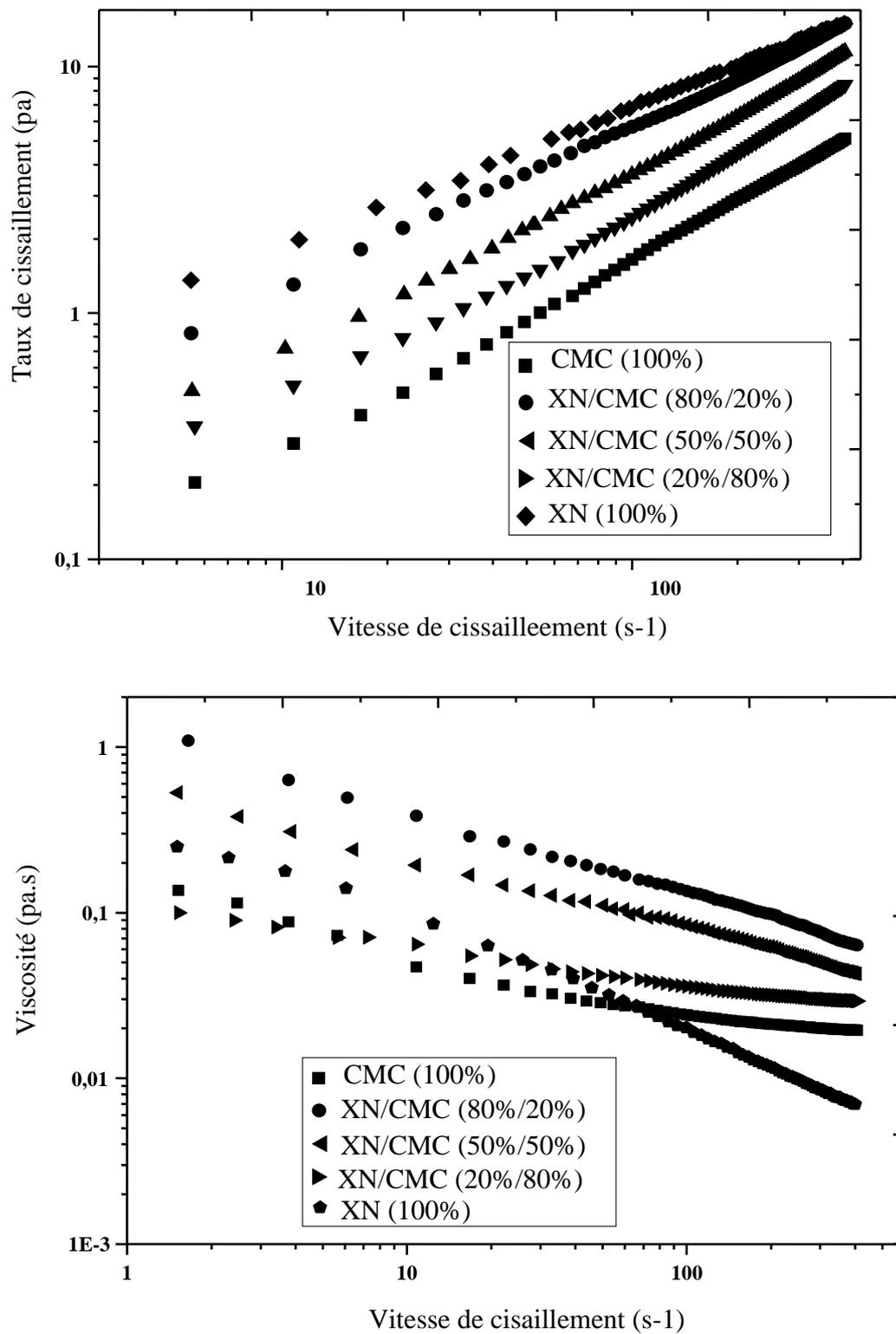


Figure 2. 72 : courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau de gisement à 45°C.

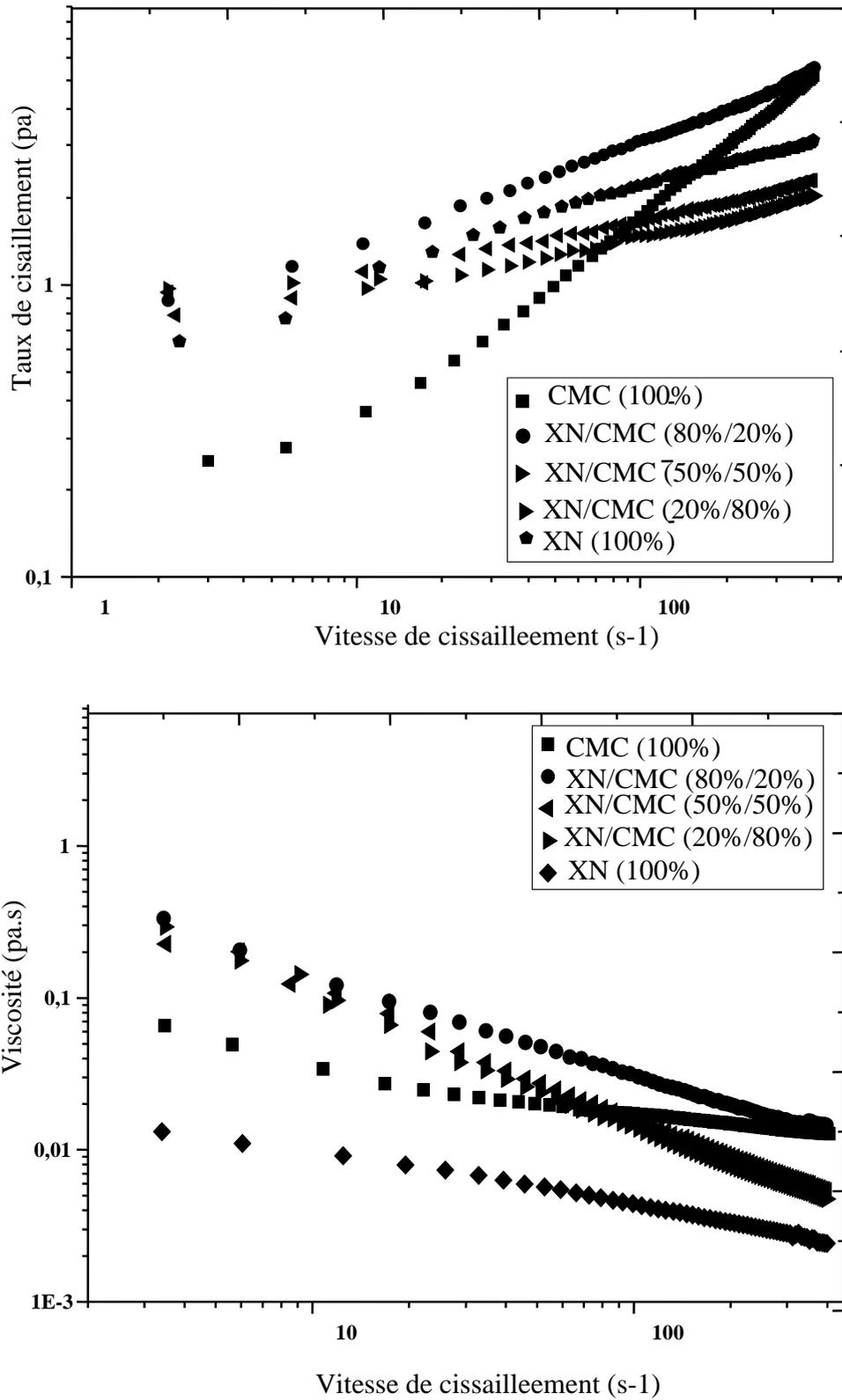


Figure 2. 73: courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges XN/CMC à 1% dans l'eau de gisement à 65°C.

IV.4.4 Modélisation du comportement rhéologique des mélanges

Les courbes d'écoulement expérimentales sont modélisées, par un ensemble de modèles rhéologique constitutifs usuels, tels que les modèles, d'Ostwald, Herschel Buckley et Cross.

➤ **Modèle de loi de puissance d'Ostwald-De Waele**

En effet, ce modèle à deux paramètres corrèle le comportement d'écoulement des solutions de polysaccharides pour les grandes gammes de cisaillement. Les paramètres calculés de ce modèle sont représentés sur le tableau 2.24.

Tableau 2. 24: paramètres du modèle d'Ostwald de Waele pour les mélanges XN/CMC à différentes proportions préparés dans l'eau distillée et dans l'eau de gisement

Proportions	Paramètres du modèle					
	ED			EG		
	k	n	R ²	k	n	R ²
CMC	0,0099	0,92	0,9991	0,367	0,61	0,9998
XN/CMC(20/80)	0,032	0,90	0,9996	0,74	0,74	0,998
XN/CMC(50/50)	0,09	0,83	0,9998	0,75	0,71	0,995
XN/CMC (80/20)	0,274	0,68	0,9992	1,38	0,52	0,998
XN	0,31	0,67	0,9997	0,127	0,73	0,9997

Dans l'eau distillée, on remarque que l'exposant n diminue avec l'augmentation de taux du xanthane dans le mélange, le xanthane donne un caractère rhéofluidifiant aux mélanges, plus le xanthane est majoritaire plus le mélange est rhéofluidifiant traduit par l'éloignement de l'exposant n de la valeur de 1. Dans le cas inverse plus le mélange est riche en CMC, plus le comportement est newtonien. Les mêmes remarques sont observées dans l'eau de gisement sauf que les valeurs de n sont inférieures ce qui traduit un comportement plus rhéofluidifiant des mélanges dans l'eau de gisement que dans l'eau distillée. A l'issue des ajustements des courbes d'écoulement par ce modèle, nous avons noté que la valeur la plus basse du coefficient de détermination R² est de 0,9997.

➤ **Modèle d'Herschel Bulkley**

Rappelons que ce modèle est adéquat pour modéliser les solutions du xanthane et non pas adéquat pour les solutions du CMC car il tient compte de la présence des contraintes critique dans les courbes d'écoulement. Le tableau 2.25 représente les paramètres de ce modèle appliqué aux mélanges XN/CMC.

On remarque que le taux critique de cisaillement est négatif pour les mélanges riches en CMC. A partir du mélange constitué de 80% de xanthane il devient positif. On remarque aussi que le coefficient d'écoulement « n » diminue avec l'augmentation de la concentration du xanthane dans le mélange pour l'eau distillée. En passant à l'eau de gisement les valeurs de ce paramètre diminuent légèrement à cause de l'augmentation de caractère rhéofluidifiant des mélanges à haute salinité, ainsi que le coefficient d'écoulement « n » reste presque constant pour les mélanges.

Tableau 2. 25: paramètres du modèle d’Herschel Bulkley pour les mélanges XN/CMC à différentes proportions préparés dans l’eau distillée et dans l’eau de gisement

Proportions	Paramètres du modèle							
	ED				EG			
	$\tau_0(\text{pa})$	k	n	R²	$\tau_0(\text{pa})$	k	n	R²
CMC	-0,09	0,018	0,94	0,9935	-0,2	0,28	0,57	0,993
XN/CMC(2/8)	-0,165	0,08	0,92	0,975	-0,592	0,23	0,58	0,998
XN/CMC(5/5)	-0,59	0,26	0,84	0,995	0	0,26	0,52	0,995
XN/CMC(8/2)	0,24	1,121	0,62	0,999	0,169	0,33	0,54	0,992
XN	0,25	0,27	0,69		0,089	0,58	0,66	0,9993

➤ **Modèle de Cross**

L’ajustement des courbes d’écoulement des mélanges XN/CMC à différentes proportions en XN et en CMC par le modèle de Cross à permet de déterminer expérimentalement les constantes de ce modèle qui sont présentés dans le tableau 2.26.

Tableau 2. 26: paramètres du modèle de Cross pour les mélanges XN/CMC à différentes proportions préparés dans l’eau distillée et dans l’eau de gisement

Proportions	Paramètres du modèle									
	ED					EG				
	$\eta_0(\text{pa.s})$	$\eta_\infty(\text{pa.s})$	$\alpha_c(\text{s})$	m	R²	$\eta_0(\text{pa.s})$	$\eta_\infty(\text{pa.s})$	$\alpha_c(\text{s})$	m	R²
CMC	0,0105	0,0065	0,44	0,86	0,9993	0,051	0,019	0,48	0,49	0,993
XN/CMC(2/8)	0,016	0,0180	0,016	1,03	0,9995	0,13	0,128	0,42	0,53	0,9998
XN/CMC(5/5)	0,36	0,034	0,015	1,07	0,9994	0,29	0,07	0,45	0,56	0,9995
XN/CMC(8/2)	0,58	0,059	0,027	1,7	0,9992	0,37	0,69	0,25	1,64	0,9994
XN	1,46	0,056	0,079	1,3	0,997	0,082	0,0017	0,43	2,11	0,996

On observe que, les paramètres η_∞ et η_0 sont sensibles à la variation des fractions de XN et CMC dans le mélange. Outre que le temps caractéristique α_c diminue avec la diminution de la quantité de CMC dans le mélange et augmente avec la quantité du XN, alors que l’indice m augmente avec la concentration de XN.

Tous les échantillons ont montré une conformité élevée avec les deux modèles d’Otswald et Cross, et dans tous les traitements, les coefficients de régression R^2 qui mesurent le pourcentage de la variation de la réponse expliqué par le modèle sont proches de 1. Il semble que le modèle de Cross décrit bien les deux régions newtoniennes et la région rhéofluidifiante intermédiaire (région newtonienne aux faibles vitesses de cisaillement, une zone rheofluidifiante aux vitesses de cisaillement intermédiaires, et un plateau newtonien aux très fortes vitesses de cisaillement). Bien que les mélanges ou le % massique de CMC est inférieur à 50% montrent une inadéquation par rapport au modèle d’Herschel Bulkley.

IV.5 Conclusion

La dernière partie de ce travail était réservée à l'étude de comportement rhéologique des solutions du xanthane et des nouveaux produits synthétisés par modification chimique du xanthane en mode statique et dynamique. Cette étude nous a permis de comprendre la relation qui existe entre la structure et le comportement rhéologique.

Les propriétés rhéologiques de différentes formulations sont affectées d'une manière plus ou moins importante par plusieurs paramètres. Le comportement rhéofluidifiant des suspensions du xanthane et de copolymère XN-g-PAM est décrit dans les différentes conditions de température, de concentration, et de salinité par la présence de deux régions newtoniennes, l'une à des faibles taux de cisaillement et l'autre au forts taux de cisaillement. Le comportement rhéofluidifiant croît avec la concentration de polymère qui assure le passage d'une solution faiblement rhéofluidifiante à faible concentration à une solution fortement rhéofluidifiante à haute concentration. On peut remarquer facilement que le greffage améliore non seulement la résistance de polymère à la température et à la salinité, mais aussi la résistance au cisaillement et réduit ainsi la biodégradabilité du polysaccharide. Les solutions du xanthane et du xanthane greffé sont considérés comme des gels physiques, du fait que leur module de conservation est supérieur au module de perte. Les solutions de polymère greffé montrent une viscosité et une élasticité accrues, en effet, les pertes de viscosité dans les fluides d'injection (Lias) et dans l'eau du réservoir (Ordovicien) ont été largement atténuées.

L'exploitation des résultats obtenus pour les mélanges à base de XN/CMC montre que le comportement rhéologique de CMC est de type rhéofluidifiant, auquel cas, la viscosité apparente diminue avec l'augmentation du cisaillement et augmente avec la concentration. Dans cette situation, les distances inter-macromoléculaires se réduisent et les interactions associatives se font sentir, le régime deviendra forcément semi-dilué, avec formation des agrégats qui font augmenter la viscosité aux faibles cisaillements et se désagrègent, sous fort cisaillement faisant chuter par la même viscosité. Par ailleurs, les solutions de CMC présentent une résistance remarquable aux conditions du gisement (températures et salinités élevées).

La viscosité de CMC dans l'eau distillée diminue progressivement avec l'augmentation de température et son comportement rhéofluidifiant disparaît à haute température. Ce comportement est peut-être dû à l'augmentation de l'activité thermique des molécules qui cause l'augmentation du volume libre et par conséquent la diminution des interactions inter et intramoléculaires ce qui conduit à une diminution de la viscosité.

Contrairement à l'eau distillée, les solutions de CMC se comportent différemment dans l'eau de gisement. Les propriétés rhéologiques diminuent en passant de 25 à 45 °C. Mais lorsqu'on augmente la température de 45 à 65 °C, la viscosité diminue légèrement aux faibles taux de cisaillement, et reste constante à plus grands taux de cisaillement. Ceci est due à l'existence d'une température critique comprise entre 40 et 60°C, où la structure du CMC change et devient plus difficile à s'écouler.

Les solutions de CMC présentent une certaine sensibilité pour de faibles quantités en sels, ce qui est traduit par la diminution de sa viscosité, au-delà de certaines concentrations en sels la viscosité des solutions de CMC augmente, et comme l'eau de gisement utilisée dans notre étude est caractérisée par une salinité très élevée, elle favorise des changements conformationnelle et morphologique des chaînes de CMC qui s'alignent et forment des agrégats globulaires ce qui augmente la résistance de CMC à la salinité ainsi à la température.

En appliquant le modèle de Cross sur ces solutions, on a montré qu'il reproduit mieux le comportement des solutions, et on a pu accéder à des informations très utiles telles que la concentration critique d'enchevêtrement.

Les mélanges Xanthane - Carboxyméthylcellulose dans tous les rapports ont montré un comportement non newtonien dans lequel la viscosité apparente diminue avec l'augmentation de cisaillement. Et comme la température des solutions augmente, une diminution de la viscosité a été observée, l'ajout des sels aux solutions des mélanges aussi provoque une diminution de la viscosité. Les mélanges dans lesquels la concentration du xanthane est faible, ont un comportement rhéologique similaire à celui de CMC.

La viscosité des solutions de différents mélanges présente une synergie prononcée dans l'eau distillée, la viscosité augmente avec l'augmentation de la quantité du xanthane dans le mélange, ce qui est normal, vu les propriétés viscosifiantes du xanthane en milieu aqueux à température ambiante, c'est le comportement idéal des mélanges de polymères. Donc, l'augmentation de la température et la salinité des solutions engendre une diminution de synergie entre les deux polymères. Les solutions des mélanges sont légèrement influencées par la salinité, cependant à des températures plus élevées (45 et 65°C) à forte salinité, les solutions des mélanges montrent des viscosités plus importantes que celles montrés par le XN et le CMC à savoir les mélanges qui contient 80% du xanthane et 20% du CMC et celui qui referme 50% de CMC et 50% de xanthane. Ce comportement remarquable de ces mélanges est attribué aux fortes interactions électrostatiques induit par la présence de sel dans le milieu et permettent ainsi de stabiliser le système.

Les mélanges XN/CMC ont montré une conformité élevée avec les deux modèles d'Otswald et Cross, avec des coefficients de régression R^2 qui mesurent le pourcentage de la variation de la réponse expliqué par les modèles sont proches de 1. Bien que les mélanges ou le % massique de CMC est inférieur à 50% montrent une inadéquation pour le modèle d'Herschel Bulkley.

IV.6 Références bibliographiques

- [1] D. H Kim., S Lee., C. H Ahn., C.Huh., G. A. Pope. Development of a Viscoelastic Property Database for EOR Polymers. SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, April 2010.
- [2] F.R. Wassmuth., K. Green., W. Arnold., N. Cameron. Polymer flood application to improve heavy oil recovery at East Bodo. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol 48, pp 55–61, 2009.
- [3] B. Hayat., A. Graciela., F. Denis. Development of a scraper-rheometer for food applications: rheological calibration, *Journal of Food Engineering*, vol 85, pp 426-434, 2008.
- [4] H. A. Khouryieh., T. J. Herald., F. Aramouni., S. Alavi. Influence of mixing temperature on xanthan conformation and interaction of xanthan-guar gum in dilute aqueous solutions. *Food Research International*, vol 39, pp 964-973, 2006.
- [5] A. Martinez., D. Rodrigue., E. Chornet. Viscoelastic properties of dispersed chitosane/xanthan hydrogels, *Carbohydrate Polymers*, vol 67, pp.586-595, 2007.
- [6] T. Bresolin., P. Sander., F. Reicher., M. Sierakowski., M. Rinaudo., J. Ganterb. Viscometric studies on xanthan and galactomannan systems. *Carbohydrate Polymers*, vol 33, pp 131-138, 1997.
- [7] M. M. Santore., R. K. Prud'homme. Rheology of a xanthan broth at low stresses and strains. *Carbohydrate Polymers*, vol 12, pp 329-335, 1990.
- [8] M. Milas., M.Rinaudo., B.Tinand. The viscosité dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions. *Polymer Bulletin*, vol 14, pp 157-164, 1985.
- [9] A.B. Rodd., D.E. Dunstan., D.V. Boger. Characterization of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate Polymers*, vol 42, pp 159-174,2000.
- [10] S. Simon., J. Y. Dugast., D. Le Cerf., L. Picton., G. Muller. Amphiphilic polysaccharides characterization in dilute regime. Competition between intramolecular and intermolecular interactions. *Polymer*, vol 44, pp 7917-7924, 2003.
- [11] B A. W. Hodges., J. R .Mitchell., S. E Hill., D. A Ledward. Functional properties of food macromolecules. Editer par Gaithersburg, Aspen Publishers,nd edition, pp 1-78, 1998.
- [12] N. B. Wyatt., M. W. Liberatore. Rheological and viscosity scaling of the polyelectrolyte xanthan gum. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 114, pp 4076-4084, 2009.
- [13] E. Choppe., F. Puaud., T. Nicolai., L. Benyahia. Rheology of xanthan as a function of temperature, concentration and ionic strength. *Carbohydrate Polymers*, vol 82, pp 1228-1235, 2010.
- [14] L. Zhong., M. Oostrom., M. J Trex., VR. Vermoul. Rhéological behavior of xanthan gum solutions related to shear thinning fluid delivery for subsurface remediation. *Journal of Hazardous Materials*, vols 244-245, pp 160-170, 2012.
- [15] D.Reinoso., M.J.Martín-Alfonso., P.F.Luckham., F.J.Martínez-Boza. Flow behavior and thermal resistance of xanthan gum in formate brine. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol 188, 2020.
- [16] Z.M. Benna., K.N. Ariguib., M.A Tarabolsi., J.L. Grossiord. Stabilization of W/O/W double emulsion by polysaccharides as weak gels. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects*, vol 316, pp 46-54, 2008.

- [17] M. R. Veiga de Moura., R. B. Zanoni., L. Moreno. Concentration, Brine Salinity and Temperature effects on Xanthan Gum Solutions Rheology. *Applied Rheology*, vol 29, pp 69–79, 2019.
- [18] M. Khatibi., N.Potokin., R.W. Time. Experimental investigation of effect of salts on rheological properties of nonNewtonian fluids. *Annual transactions of the nordic rheology society*, vol 24, pp 117-126, 2016.
- [19] M.C. Soto-Caballero., A. Valdez-Fragoso., A.N. Salinas-Lopez., J. Welti-Chanes., V. Verardo., H. Mujica-Paz. Rheological parameters of xanthan gum / pectin solutions as a function of temperature and composition, vol 15, pp 859-868, 2016.
- [20] S.Y. Khan., M. yusuf., N.Sardar. Studies on rheological Behavior of xanthan gum solutions in presence of Additives. *Petroleum & petrochemical engineering*, vol 2, 2018.
- [21] M. H. Zaouche., A.Richardson., R.K.Morris., Edwin. Promotion and inhibition of xanthan ‘weak-gel’ rheology by calcium ions. *Carbohydrate Polymers*, vol 70, pp p38-40, 2007.
- [22] S. Xia., L. Zhang., A.Davletshin., Z.Li., J. You., S. Tan. Application of Polysaccharide Biopolymer in Petroleum Recovery. *Polymers*, vol 12, 2020.
- [23] S. Baba Hamed., M.Belhadri. Rheological properties of biopolymers drilling fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol 67, pp 84-90, 2009.
- [24] A.A. Alquraishi., D. F. Alsewailem. Xanthan and guar polymer solutions for water shut off in high salinity reservoirs. *Carbohydrate Polymers*, vol 88, pp 859– 863, 2012.
- [25] T. Aubry., M. Moan. Rheological behavior of a hydrophobically associating water soluble polymer. *Journal of Rheology*, vol 38, pp1681-1692, 1994.
- [26] A. A. Kolapo., N. S. Subhash. Rheology and Flow Characteristics of Xanthan in Calcium Chloride Brine. *SPE/ICoTA Coiled Tubing and Well Intervention Conference and Exhibition*, USA, March 2014.
- [27] S.Ki-Won., K. Hoa-Youn., C.Gap-Shik. Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Oscillatory shear flow behavior. *Korea-Australia Rheology Journal*, vol 18, pp 67-81, 2006.
- [28] H.A.Khouryieh., T.J.Herald., F.Aramouni., S.Alavi. Intrinsic viscosity and viscoelastic properties of xanthan/guar mixtures in dilute solutions : Effect of salt concentration on the polymer interactions. *Food Research International*, vol 40, pp 883-893, 2007.
- [29] T. Annable., R.Buscall., R.Ettelaie., D. Whittlestone. The rheology of solutions of associating polymers-comparison of experimental behavior with transient network theory. *Journal of Rheology*, vol 37, pp 695-726, 1993.
- [30] W.E. Rochefort., S. Middleman. Rheology of Xanthan Gum: Salt, Temperature, and Strain Effects in Oscillatory and Steady Shear Experiments. *Journal of Rheology*, vol 31, pp 337–369, 1987.
- [31] Z. Li., S.Zheng., C. Zhao., M.Liu., Z.Zhang., W. Xu., D. Luo., B. R.Shah. Stability, microstructural and rheological properties of Pickering emulsion stabilized by xanthan gum/lysozyme nanoparticles coupled with xanthan gum. *International. Journal of Biological Macromolecules Part B*, vol 165, pp 2387-2394, 2020.
- [32] L.Shi., Y.Weii., N. Luo., T. Tan., H. Cao. The rheological and thickening properties of cationic xanthan gum. *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol 39, pp 55-61, 2018.
- [33] A.Saasen., J.David., Ytrehus. Viscosity Models for Drilling Fluids-Herschel-Bulkley Parameters and Their Use. *Energies*, vol 13, pp 52-71, 2020.

- [34] J. Koszkul., J. Nabialek. Viscosity models in simulation of the filling stage of the injection molding process. *Journal of Materials Processing Technology*, vol 157, pp 183-187, 2004.
- [35] G. W. S. Blair. The Flow of Cream through Narrow Glass Tubes. *Journal of physical chemistry*, vol 43, pp 853–864, 1939.
- [36] W. Ostwald. Ueber die rechnerische Darstellung des Strukturgebietes der Viskosität. *Kolloid Zeitschrift*, vol 47, pp 176-187, 1929.
- [37] V. M. Shapovalov. On Application of the Ostwald–de Waele Model to Description of Non-Newtonian Fluid Flow in the Nip of Counter-Rotating Rolls. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, vol 91, pp 405-410, 2018.
- [38] W.H. Herschel., R. Bulkley. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen, *Kolloid Zeitschrift*, vol 39, pp 291–300, 1926.
- [39] K. C. Sahu., P. Valluri., P. D. M. Spelt., O. K. Matar. Linear instability of pressure-driven channel flow of a Newtonian and a Herschel–Bulkley fluid. *Physics of Fluids*, vol 19, 2007.
- [40] M. Malcolm. Cross-Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of Colloid Science*, vol. 20, pp 417-437, 1965.
- [41] S. Chami., N. Joly., P. Bocchetta., P. Martin, D. Aliouche. Polyacrylamide Grafted Xanthan : Microwave-Assisted Synthesis and Rheological Behavior for Polymer Flooding. *Polymers*, vol 13, 2021.
- [42] S. Simon., J. Y. Dugast., D. Le Cerf., L. Picton., G. Muller. Amphiphilic polysaccharides characterization in dilute regime. Competition between intramolecular and intermolecular interactions. *Polymers*, vol 44, pp 7917-7924, 2003.
- [43] E. Rotureau., E. Dellacherie., A. Durand. Viscosity of aqueous solutions of polysaccharides and hydrophobically modified polysaccharides : Application of Fedors equation. *European Polymer Journal*, vol 42, pp 1086-1092, 2006.
- [44] E. Volpert., J. Selb., F. Candau. Influence of the hydrophobe structure on composition, microstructure, and rheology in associating polyacrylamides prepared by micellar copolymerization. *Macromolecules*, vol 29, pp 1452-1463, 1996.
- [45] J. F. Argillier., A. Audibert., J. Lecourtier., M. Moan., L. Rousseau. Solution and adsorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 113, pp 247-257, 1996.
- [46] I. Colinet., V. Dulong., T. Hamaide., D. Le Cerf., L. Picton. Unusual rheological properties of new associative polysaccharide in salt media. *Carbohydrate Polymers*, vol 77, pp 743-749, 2009.
- [47] M.R. Caputo., J. Selb., F. Candau. Effect of temperature on the viscoelastic behaviour of entangled solutions of multisticker associating polyacrylamides. *Polymers*, vol 45, pp 231-240, 2004.
- [48] P. Kujawa., H. Audibert., A. J. Selb., F. Candau. Effect of ionic strength on the rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes. *Macromolecules*, vol 39, pp 384-392, 2006.
- [49] C. J. Carriere., E. J. Amis., J. L. Schrag., J. D. Ferry. Dilute solution dynamic viscoelastic properties of xanthan polysaccharide *Journal of Rheology*, vol 37, 1993.
- [50] M. Edali., M. N. Esmail., G. H. Vatistas. Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions. *Journal of Applied Polymer Science Rheology*, vol 79, pp 1787-1801, 2001.

- [51] M. T. Ghannam., M. N. Esmail. Rheological properties of carboxymethyl cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 64, pp 289-301, 1997.
- [52] X. H. Yang., W. L. Zhu. Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose Solutions. *Cellulose*, vol 14, pp 409–417, 2007.
- [53] A. Benchabane., K. Bekkour. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and polymer science*, vol 286, pp 1173-1180, 2008.
- [54] B. Khaled., A. Benmounah. Rheological and electrokinetic properties of carboxymethylcellulose-water dispersions in the presence of salts. *International journal of physical science*, vol 7, PP 1790-1798, 2012.
- [55] C. Barba., D. Montané., M. Rinaudo., X. Farriol. Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis. *Cellulose*, vol 9, pp 327-335, 2002.
- [56] S. Dapía., C.A. Tovar., V. Santos., J. C. Parajó. Rheological behaviour of carboxymethylcellulose manufactured from TCF-bleached Milox pulps. *Food Hydrocolloids*, vol 19, pp 313-320, 2005.
- [57] J. Enebro., D. Momcilovic., M. Siika-aho., S. Karlsson. A New Approach for Studying Correlations between the Chemical Structure and the Rheological Properties in Carboxymethyl Cellulose. *Biomacromolecules*, vol 8, pp 3253–3257, 2007.
- [58] C.X. Lin., S.Y. Ko. Effects of temperature and concentration on the steady shear properties of aqueous solutions of Carbopol and CMC. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. vol 22, pp 157–166, 1995.
- [59] M.A. Cancela., E. Alvarez., R. Maceiras. Effects of temperature and concentration on carboxymethylcellulose with sucrose rheology. *Journa of Food Engineering*, vol 71, pp 419-424, 2005.
- [60] K. A Abdelrahim., K.H. Ramaswamy., G. Doyon., C. Toupin. Effects of concentration and temperature on carboxymethylcellulose rheology. *Internationa Journal of Food Sciene and Technology*, vol 29, pp 243-253, 1994.
- [61] K.A.Abdelrahim., H.S.Ramaswamy. High temperature/pressure rheology of carboxymethyl cellulose (CMC). *Food Research International*, vol 28, pp 285-290, 1995.
- [62] R. Bodvik., L. Karlson., K. Edwards., J. Eriksson., E. Thormann., P.M. Claesson. Aggregation of modified celluloses in aqueous solution: Transition from methylcellulose to hydroxypropylmethylcellulose solution properties induced by a low-molecular-weight oxyethylene additive. *Langmuir*, vol 28, pp 13562–13569, 2012.
- [63] D.E. Ogbeifun., F.E. Okieimen. Synthesis, Characterisation and Flocculation Properties of Carboxymethyl Cellulose-g Acrylamide. *Journal of Sciences*, vol 15, pp 53-57, 2004.
- [64] A. Benchabane., K. Bekkour. Rheological properties of Carboxymethylcellulose (CMC) solutions. *Colloid Polymer Sciece*, vol 286, 2008.
- [65] K. Benyounes., A. Benmounah. Propriétés rhéologiques et électrocinétiques des dispersions carboxyméthylcellulose-eau en présence de sels. *Internatonal Journal of Physics Sciences*, vol 7, pp 1790 - 1798, 2012.
- [66] N. N. Marques., C.Rosangela de Balaban., S.Halila., R. Borsali. Synthèse et caractérisation de la carboxyméthylcellulose greffée avec des chaînes latérales thermoréactives de haute LCST: La dépendance à l'auto-assemblage à haute température et haute salinité. *Carbohydrate Polymers*, vol 184 , pp108-117, 2018.

- [67] A. Benchabane., K. Bekkour. Nouvelle approche décrivant le changement de régimes rhéologique et colloïdal. Application aux solutions de carboxyméthylcellulose (CMC). Conference: Vth International Congress on Material Sciences and Engineering At: Guelma (Algeria), January 2008.
- [68] A. Benslimane., I. M. Bahlouli., K. Bekkour, D.Hammiche. Propriétés de gélification thermique des dispersions de carboxyméthylcellulose et de bentonite-carboxyméthylcellulose: considérations rhéologiques. *Science de l'argile appliquée*, vols 132–133, pp 702-710, 2017.
- [69] R.Singh., Kamla Kant., V.Mahto. Étude de la gélification et du comportement rhéologique de l'hydrogel de copolymère greffé carboxyméthylcellulose-polyacrylamide. *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol 36, pp 877-884, 2015.
- [70] G. D. Díaz., J. M. Navaza. Rheological characterization of aqueous solutions of the food additive carboxymethyl cellulose. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, vol 1, pp 12-22, 2002.
- [71] A. Benchabane., K. Bekkour. Un nouveau modèle rhéologique pour les fluides à seuil. Application à des mélanges argile-polymère, 40ème Colloque annuel du GFR, Nice, pp 228-231, 2005.
- [72] T. Mamdouh., M. Ghannam., N. Esmail. Rheological properties of carboxymethyl cellulose. *Applied Polymer Science*, vol 64, pp 289-301, 1997.
- [73] Q. Yong Li., J. Ye., J. Xiong. Effects of Concentration and Temperature on Rheological Properties of Mixture of HPMC and CMC Solutions. *Advanced Materials Research*, vol 787, pp 792-797, 2013.
- [74] C. Clasen., W.M. Kulicke. A convenient way of interpreting steady shear rheo-optical data of semi-dilute polymer solutions. *Rheologica Acta*, vol 40, pp 74-85, 2001.
- [75] A.E.Vais., T.K.Palazoglu., K.P.Sandeep. Rheological characterization of carboxymethylcellulose solution under aseptic processing conditions. *Journal of Food Process and Engineering*, vol 25, pp 41-61, 2002.
- [76] B. M. A. Brito., P. M. Bastos., A. J. A. Gama., J. M. Cartaxo., G. A. Neves., H. C. Ferreira. Effect of carboxymethylcellulose on the rheological and filtration properties of bentonite clay samples determined by experimental planning and statistical analysis. *Cerâmica*, vol 64, pp 254-265, 2018.
- [77] A. Bekkour. Concentrations critiques dans les solutions de polymère. Application sur les solutions aqueuses de PEO et de CM. 42ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie des systèmes évolutifs At: Clermont-Ferrand (France), 2007.
- [78] B. Katzbauer. Properties and applications of xanthan gum. *Polymer Degradation and Stability*, vol 59, pp 81-84, 1998.
- [79] J.E.Martín-Alfonso., A.A.Cuadri., M.Berta., M.Stading. Relation between concentration and shear-extensional rheology properties of xanthan and guar gum solutions. *Carbohydrate Polymers*, vol 181, pp 63-70, 2017.
- [80] J. Enebro., D. Momcilovic., M.Siika-aho, S. Karlsson. A New Approach for Studying Correlations between the Chemical Structure and the Rheological Properties in Carboxymethyl Cellulose. *Biomacromolecules*, vol 8, pp 3253– 3257, 2007.
- [81] U. Cartalos., P. Baylocq., J. Lecourtier. Caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile-polymère application aux fluides de forage. *Revue de l'Institut Français du pétrole*, vol 52, PP 285-297, 1997.

- [82] U. Florjancic., A. Zupancic., M. Zumer. Rheological characterization of aqueous polysaccharide mixtures undergoing shear. *Chemical and Biochemical Engineering*, vol 16, pp 105–118, 2002.
- [83] G.S. Guru., P. Prasad., H.R. Shivakumar., S. K. Rai. Studies on the Compatibility of Pullulan – Carboxymethyl Cellulose Blend Using Simple Techniques. *Malaysian Polymer Journal (MPJ)*, vol 3, pp 13-23, 2008.
- [84] P. Sathyanarayanan., R. J. Karunakarana., T. Gomathib., P.N. Sudha. Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/ polyethylene glycol/montmorillonite clay blends. *International Journal of Novel Trends in Pharmaceutical Sciences*, vol 5, pp 36-41, 2015.
- [85] S.L. Young., C.F. Shoemaker. Measurement of shear-dependent intrinsic viscosities of carboxymethyl cellulose and xanthan gum suspensions. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 42, pp 2405-2408, 1991.
- [86] A. M. Jimenez., S.Sun. Complexation Behavior of Polyelectrolytes and Polyampholytes. *Journal Physical Chemistry*, vol 121, pp 7987-7998, 2017.
- [87] A. Kudlay., A. V. Ermoshkin., M. Olvera de la Cruz. Complexation of Oppositely Charged Polyelectrolytes : Effect of Ion Pair Formation. *Macromolecules*, vol 37, pp 9231–9241, 2004.
- [88] S. Argin., P. Kofinas., Y. Martin Lo. Effect of complexation conditions on xanthan–chitosan polyelectrolyte complex gels. *Food Hydrocolloids*, vol 23, pp 202-209, 2009.
- [89] E.R. Morris. Conformational and rheological transitions of welan, rhamsan and acylated gellan. *Carbohydrate Polymers*, vol 30, pp 165-175, 1996.
- [90] D. Zasykin., E. Braudo., V. Tolstoguzov. Multicomponent biopolymer gels, *Food Hydrocolloids*, vol 11, pp 159-170, 1997.
- [91] J.A. Casas., V.E. Santos., F. G. Ochoa. Xanthan gum production under several operational conditions : molecular structure and rheological properties. *Enzyme and Microbial Technology*, vol 26, pp 282-291, 2000.

4. CONCLUSION GENERALE

L'objectif de la récupération assistée du pétrole varie considérablement selon les différents types d'hydrocarbures. Pour les réservoirs de brut léger, l'EOR est généralement applicable après les opérations de récupération secondaires, par contre les bruts lourds et les sables bitumineux répondent mal aux méthodes de récupération primaire et secondaire, et la majeure partie de la production de ces réservoirs provient des méthodes EOR. De nombreux procédés ont été utilisés dans le passé, avec plus ou moins de succès pour la récupération des bruts légers et lourds. Ce sont surtout, la géologie du réservoir et les propriétés des fluides qui déterminent l'adéquation d'un procédé pour un réservoir donné. Ces procédés consistent dans l'injection d'une formulation chimique dans le réservoir qui va favoriser le déplacement du pétrole vers le puits producteur. Différentes formulations peuvent être utilisées en fonction des caractéristiques du réservoir et de l'équilibre technico-économique du projet. L'idée de base est de réduire la mobilité de la phase aqueuse et, par conséquent, d'améliorer l'efficacité du balayage.

L'avenir de ces procédés chimiques est prometteur en raison de la forte demande d'énergie, mais aussi des progrès technologiques, les principales techniques recommandent l'application de solutions de polymères. L'utilisation des polymères pour augmenter la viscosité des fluides de forage nécessite des viscosités élevées à faible taux de cisaillement et de faibles viscosités à des taux de cisaillement élevés pour permettre le déplacement de grands volumes de fluide. Les polymères hydrosolubles peuvent contrôler la mobilité et réduire la perméabilité de la formation dans le réservoir en augmentant la viscosité de l'eau injectée. Ces polymères doivent avoir des comportements rhéologiques favorables pour intensifier le volume balayé des fluides de déplacement.

Dans ce travail, une étude approfondie a été nécessaire pour élargir le type et le nombre de polymères considérés pour pouvoir comparer systématiquement leurs propriétés spécifiques de viscosité dans diverses conditions. Les propriétés rhéologiques des solutions de polymères jouent un rôle important dans la détermination de leur efficacité. Selon le procédé, les polymères peuvent rencontrer diverses espèces chimiques, telles que des sels, des alcalis ou des tensioactifs. La présence de ces produits chimiques peut altérer considérablement la nature chimique et physique des macromolécules et, par conséquent, la viscosité de la solution de polymère sera modifiée.

Ainsi, dans notre approche, le choix s'est porté sur le xanthane qui est le polysaccharide le plus utilisé dans les fluides de forage et dans la récupération assistée du pétrole dans plusieurs pays (États-Unis, Mexique, Chine, Russie).

Contrairement aux polyacrylamides, le xanthane est moins sensible aux salinités élevées et à la présence des ions divalents en raison de ses chaînes polysaccharidiques rigides ; cependant, il est moins résistant aux températures élevées. Pour lui conférer de nouvelles propriétés à l'effet d'améliorer ses performances nous avons procédé à la modification chimique de ses chaînes macromoléculaires. Pour cela deux procédés ont été utilisés :

- le greffage et copolymérisation de l'acrylamide sur les chaînes du xanthane activées sous micro-ondes : dans ce procédé nous avons d'abord établi les conditions optimales de la réaction pour obtenir les meilleurs paramètres de greffage.

Le copolymère greffé obtenu offre une opportunité importante pour une utilisation pour la récupération assistée du pétrole à partir d'un champ spécifique de nature géologique dévonien. Pour cela, les solutions de ce copolymère doivent résister aux taux d'injection nominaux du puits (10-15 s-1), à la température (~68 °C) et à la salinité de l'eau du réservoir. A cet effet, les tests de solubilité dans les eaux d'injection et du réservoir ont été concluants avec une dissolution rapide et complète ; en analyse thermique la stabilité thermique du copolymère a été régulière.

En analyse rhéologique le comportement pseudoplastique rhéofluidifiant (shear thinning) du xanthane greffé a été confirmé, c'était la condition essentielle pour une utilisation dans les fluides pétroliers. Comparé au xanthane non modifié, et dans les conditions du puits, le copolymère a exhibé de meilleurs paramètres d'écoulement. De plus, les pertes de viscosité des solutions de xanthane greffé sont mieux contrôlées et une grande partie de ces pertes dues à la salinité ou à la température ont été en grande partie absorbées. A partir de mesures dynamiques, il a été démontré que les propriétés élastiques du xanthane-g-polyacrylamide ont été sensiblement améliorées par rapport au xanthane. Autrement, les échantillons greffés sont plus stables en présence de sels et présentent plus d'élasticité lorsque la salinité augmente. Par conséquent, les résultats expérimentaux en flux statique et en dynamique sont en bon accord pour analyser le comportement des solutions de xanthane greffé en fonction de la concentration en polymère, de la température et de la salinité.

- l'idée à la base du deuxième procédé que nous avons utilisé réside dans le mélange de deux polymères formant un mélange, c'est une méthode économique pour obtenir un nouveau matériau avec des propriétés supérieures aux composants purs. Le gain de nouvelles propriétés dépend du degré de compatibilité ou de miscibilité des polymères au niveau moléculaire. Généralement, la miscibilité polymère-polymère est due à des interactions spécifiques telles que les forces dipôle-dipôle ou les liaisons hydrogène. Dans notre travail, le xanthane a été associé à la carboxyméthyle cellulose (CMC) et à l'hydroxyéthyle cellulose (HEC) pour former deux types de 'blends'.

L'analyse thermique différentielle et l'analyse viscosimétrique ont montré une miscibilité totale xanthane-CMC et partielle de xanthane-HEC dans les eaux distillées et du réservoir, cette miscibilité ne change pas avec la température. A partir des résultats de l'analyse rhéologique, les solutions de ces mélanges ont présenté de meilleures propriétés que les composants purs. Ces effets synergiques ont été constatés pour toutes les compositions des mélanges et toutes les températures considérées que ce soit dans l'eau distillée ou l'eau du réservoir.

Dans les deux approches expérimentales qui ont fait l'objet de notre étude, la modification chimique du xanthane a donné lieu à des comportements rhéologiques attractifs en température et surtout dans les milieux à forte salinité du champ ciblé. Les solutions de xanthane modifié, avec une viscosité et une élasticité accrues, peuvent mieux contrôler la mobilité appropriée du système huile/polymère, ce qui améliore par conséquent l'efficacité de balayage de la solution de transfert. De notre point de vue, les résultats de l'analyse rhéologique des solutions de xanthane modifié confirment son potentiel comme candidat favorable pour une application de récupération assistée dans le champ pétrolifère particulier de Tin Fouyé.

Ces dernières décennies, plusieurs techniques nouvelles d'EOR associant polymère-alkali et tensioactif-polymère-alkali ont été développées pour améliorer encore le rendement de la production d'hydrocarbures. Les tests pilote de ces nouvelles techniques a été mené avec succès, notamment en Chine. En Algérie, une étude de faisabilité de récupération assistée (EOR), sur le champ de Tin Fouyé a été réalisée. Les études ont débuté avec l'acquisition des données, la description géologique du champ, l'échantillonnage du sol (carotte) et l'analyse des fluides et pétrographie. Grâce à ces travaux de recherche beaucoup de connaissances ont été acquises sur l'ingénierie du réservoir, les mécanismes de récupération du pétrole, les propriétés des solutions, les simulations physiques et numériques et la méthode de prédiction efficace de la technologie de récupération assistée par les polymères. Les résultats obtenus à partir de ces essais semi-industriels fournissent une réponse positive pour la faisabilité technique de la récupération EOR dans le champ de Tin Fouyé ; cependant, les résultats combinés indiquent que d'autres options de développement sur le terrain sont également réalisables.

Ce travail de thèse propose une option pour le choix des polymères qui seront appliqués dans cette technique. Les perspectives à considérer pour la suite seront d'abord d'associer un tensioactif aux polymères pour voir les possibles améliorations de leur comportement rhéologique, puis d'établir un pilote d'essai sur des échantillons de sol représentatifs du réservoir.

5. ANNEXES

5.1 Les paramètres caractéristiques de la réaction de greffage par copolymérisation de xanthane avec l'acrylamide par irradiations micro-onde

Tableau 5. 1: résultats du greffage par irradiations micro-onde

La puissance (watt)	Temps (sec)	Température (°C)	PG (%)	EG (%)	TC (%)	H (%)
160	40	50	67	23,59	58,80	76,40
	100	64	101	35,56	70,77	64,43
350	40	82	71	25	60,21	75
	100	86	116,50	41,02	86,23	59
500	40	86	126,50	44,54	79,75	55,46
	100	90	166,50	58,62	93,83	41,38
650	40	92	165	58,10	93,30	41,90
	100	94	245,50	86,44	121,65	13,56
750	40	94	216,50	76,23	111,44	23,76
	100	101	269	94,72	129,92	5,28

Tableau 5. 2: variation des paramètres de greffage en fonction du temps d'exposition aux irradiations microonde.

Temps (sec)	PG (%)	EG (%)	TC (%)	H (%)
30	130,50	45,95	81,16	54,05
40	180,50	63,55	98,76	36,45
50	227,50	80,10	115,31	19,89
100	269	94,71	129,93	5,28
130	271,50	95,60	130,80	4,40
145	281,50	99,11	134,33	0,88
200	277,50	97,71	132,92	2,29

Tableau 5. 3:variation des paramètres de greffage en fonction de la concentration de monomère

W₂ (g/ml)	PG (%)	EG (%)	TC (%)	H (%)
0.168	48	57,14	176,20	42,86
0.268	81	60,44	135	39,55
0.368	200,50	85,68	163,31	14,32
0.468	203,50	86,96	129,70	13,03
0.568	269	94,71	129,92	5,28
0.668	259,50	77,69	107,63	22,30
0.768	235	87,23	113,28	12,76
0.868	250	57,60	80,64	42,39

Tableau 5. 4:variation des paramètres de greffage en fonction de la concentration de xanthane

W₀ (g/ml)	PG (%)	EG (%)	TC (%)	H (%)
0.10	505	88,90	106,50	11,10
0.15	356,66	94,19	120,50	5,81
0.20	269	94,71	129,92	5,28
0.25	171,20	75,35	119,36	24,65
0.30	135,33	71,47	124,29	28,53
0.35	62,68	38,38	100	61,62