

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Matériaux et Produits Organiques Industriels

**Modification chimique du xanthane : caractérisation et
application en récupération assistée du pétrole**

Proposé et dirigé par :

Pr. A. Hadj-Ziane-Zafour

Dr. A. Skender

Présenté par :

Laboudi Ahlem

Douadi Ibtissem

Année Universitaire 2015/2016

ملخص :

تتعلق هذه الدراسة إلى تعديل الكيميائي xanthane من أجل إضفاء خواص محبة للجهتين من قبل استبدال محب النواة عن طريق تطعيم الفئات مسعور phtalique anhydride . أظهر توصيف هيكل التي كتبها طيف الأشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي النووي المجموعات البنزويل قدم.

وقد أظهرت تطبيق البوليمرات الحيوية المعدلة في الاستخلاص المعزز للنفط و solubilisation جيدة جدا من النفط في المرحلة المائية إلى تركيز 2000 ppm جزء في المليون في وجود 0.025% كلوريد الصوديوم في درجات حرارة تزيد عن 80 درجة مئوية خلال خفض مبررة التوتر السطحي. البوليمر في الدولة الأم أي نشاط ببنية واضحة.

أظهرت دراسة سلوك الانسيابية للأنظمة البترولية / BIOPOLYMER / محلول ملحي أن البوليمر الحيوي يؤثر تأثيرا مباشرا على اللزوجة، والذي يسمح المسح الضوئي من النفط المحاصرين في الصخر. Réservoir. كلمات البحث: زنتان، وتعديل المواد الكيميائية، والانتعاش، الريولوجيا النفط

Abstract:

This study is concerns with the chemical modification of xanthan in order to impart amphiphilic properties by nucleophilic substitution by grafting hydrophobic groups phthalic anhydride. The characterization of the structure by infrared spectroscopy and RMN showed the benzyl groups introduced. The application of modified biopolymers in enhanced oil recovery has shown that a very good solubilisation of the oil in the aqueous phase to a concentration of 2000 ppm in the presence of 0.025% NaCl at temperatures exceeding 80° C justified by a reduction in the Surface tension. the polymer in the native state shows no interfacial activity. the rheological behavior study of systems oil / biopolymer / brine showed that the biopolymer directly affects the viscosity, which allows scanning of the trapped oil in the Rock Tank

Key words: xanthan, chemical modification, recovery, oil rheology

Résumé :

Cette étude concerne la modification chimique du xanthane afin de lui conférer des propriétés amphiphiles par une substitution nucléophile en greffant des groupements hydrophobes de l'anhydride phtalique. La caractérisation de la structure par spectroscopie infrarouge et RMN a mis en évidence les groupements benzyliques introduits.

L'application des biopolymères modifiés en récupération assistée du pétrole a montré qu'une très bonne solubilisation du pétrole dans la phase aqueuse pour une concentration de 2000 ppm en présence de 0.025 % de NaCl à des températures dépassant les 80°C justifiée par un abaissement de la tension de surface. Le polymère à l'état natif ne manifeste aucune activité interfaciale.

L'étude du comportement rhéologique des systèmes Pétrole/Biopolymère/saumure a montré que le biopolymère agit directement sur la viscosité, ce qui permet un balayage de l'huile piégée dans la roche réservoir.

Mots clés : xanthane, modification chimique, récupération, pétrole, rhéologie

Avant Propos

Avant toute chose, on remercie ALLAH, le tout puissant, pour nous avoir donné la force et la patience pour mener à bien ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie chimique du département de Génie des Procédés à l'université SAAD DAHLAB Blida 1

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre promotrice Pr A. HADJ ZIANE de nous avoir proposé ce thème et de l'avoir suivi et dirigé. On la remercie tout particulièrement pour sa disponibilité et son aide précieuse.

On remercie vivement, Mr le Pr KHODJA pour tous les précieux conseils qu'il nous a apportés durant nos années de formation.

Nos sincères remerciements au Pr Emmanuel Flahaut, Directeur de recherches au CNRS (CIRIMAT/UPS Toulouse/France) pour les analyses RMN qu'il a réalisés.

Notre gratitude s'adresse également à notre co-promoteur Mr A. SKENDER pour l'aide et le soutien qu'il nous a apporté ainsi qu'à Mr M. Hadji pour l'aide à réaliser des analyses à Muscat.

On remercie tous les membres de jury d'avoir bien voulu accepter de juger ce modeste travail.

Sans oublier d'exprimer nos vifs remerciements à tous ceux et celles qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce travail, tous particulièrement à Mr Z. Lichani, Doctorant en Génie Pharmaceutique pour son aide et sa bonne humeur.

Enfin, Merci à tous nos enseignants qui ont contribué à notre formation ainsi que le staff technique et administratif du département

Dédicace

A celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne éducation, aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont elle ne cesse de me combler ...

Ma Mère.

A celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté fait toujours les grands Hommes...

Mon Père.

A mes chers frères et sœurs, en témoignage de mes sincères reconnaissances pour les efforts qu'ils ont consenti pour l'accomplissement de mes études.

Je leur dédie ce modeste travail en témoignage de mon grand amour et ma gratitude infinie. A tous mes amis tous particulièrement à B.MANFEL.

A toute ma famille

A tous ceux qui m'aiment

Laboudi Ahlem

Dédicaces

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail qui n'est qu'un geste de gratitude envers ceux que j'aime, à :

❖ *Mes très chers parents qui m'ont couvert de tendresse pour leurs encouragements, sacrifices et leur amour, que Dieu me les garde et me les protège.*

❖ *Mes chers frères Mohamed, Billal, et Yasser.*

❖ *Mes chères sœurs Lila, Habiba, Hayat, Yossera*

Et ma nièce Itihale, Bouchra, et Radjaa.

❖ *Et toute ma famille.*

❖ *Mes amies Ahlem, Yasmina, Asma, Lynda.*

❖ *Et en fin pour être sure de n'oublier personne que tous ceux, qui ont contribué, par leurs conseils, leurs encouragements, leur aide ou leur amitié. A l'aboutissement de ce travail, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.*

Itissem

TABLE DES MATIERES

Remerciements

Dédicace

Résumé

Abstract

الملخص

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et des abréviations

Introduction générale 01

Chapitre I : Les polysaccharides

I.1. Définition..... 03

I.2. Description Structurale des polysaccharides 03

I.2.1. Les polysaccharides de structure 04

I.2.2. Les polysaccharides de réserve 04

I.2.3. Les polysaccharides hydrosolubles (hydrocolloïdes) 05

I.2.4. Les cyclodextrines 06

I.3. La gomme de xanthane 06

I.3.1. Origine de xanthane 06

I.3.2. Définition 07

I.3.3. Structure chimique de motif 07

I.3.4. Application industriel de xanthane 08

I.4. Organisation moléculaire du xanthane en solution 08

I.4.1. Quelques données structurales sur la macromolécule 08

I.4.2. Conformation de xanthane à l'état dilué 08

I.4.3. Conformation à l'état concentré 09

I.5. Intérêt de la fonctionnalisation chimique des polysaccharides 10

I.5.1. Estérification et éthérisation sur l'oxygène saccharidique comme cible
nucléophile..... 10

I.5.2.Éthérisation sur l'oxygène saccharidique comme cible nucléophile	11
I.6. Les émulsions stabilisées par des polysaccharides amphiphiles	12

Chapitre II : LA RECUPERATION ASSISTEE DE PETROLE

II.1.Généralité sur la récupération du pétrole	13
II.2. Récupération tertiaire	14
II.3. Mécanismes physiques liés à la récupération tertiaire	14
II.4. Piégeage d'une goutte dans un système diphasique.....	16
II.5. Méthodes de récupération assistée du pétrole.....	17
II.6. Les microémulsions	19
II. 6.1. Définition	19
II.6.2. Types des microémulsions	19
II.6.3. Paramètres influençant la formulation de la microémulsion.....	20
II.7. Application des systèmes microémulsions/polymères dans la récupération assistée du pétrole.....	20

Chapitre III : MATERIEL ET METHODES

III. 1. Matières premières.....	22
III. 2. Solvants et réactifs.....	23
III. 3. Fonctionnalisation chimique de la gomme xanthane en phase organique	24
III. 4.Détermination du rendement.....	26
III.5. Caractérisation de la gomme xanthane modifiée	26
III.5.1.Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	26
III.5.2. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	26
III.6. Etudes de rhéologie.....	27
III.7. Etude du comportement de phase des systèmes pétrole/eau/amphiphile/NaCl...	28
III.8.Mesure de la tension interfaciale	30

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. fonctionnalisation et caractérisation du xanthane modifié	31
IV.1. 2. Le rendement	32
IV. 1. 3. Propriétés physico-chimiques.....	33
IV.2. Caractérisation du xanthane modifié	35
IV.2.1. Spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire)	35
IV.2.2.Spectres infrarouge des dérivés du xanthane fonctionnalisé	36

IV.3. application du xanthane modifié comme émulsifiant en récupération assistée du pétrole	38
IV.3.1. Etude du comportement de phase	38
IV.4. Tests de rhéologie	41
IV.5. Mesure des tensions interfaciales	49
Conclusion générale	51
Références bibliographiques	53

LISTE DES FIGURES

Figure I.01 :	Différents types de liaison osidique dans les polysaccharides: (a) liaison de configuration β ; (b) liaison de configuration α	04
Figure I.02 :	Structure de l' α -amylose (a) et de l'amylopectine(b).....	05
Figure I.03 :	Structure chimique des cyclodextrines naturelles.....	06
Figure I.04 :	formule développée du motif du xanthane	07
Figure I.05 :	connexions intermacromoléculaires dans une solution de xanthane.....	09
Figure I.06 :	Ethérisation conventionnelle d'un polysaccharide par un dérivé halogéné en milieu basique très fort.	11
Figure II.01 :	Schéma d'un réservoir avec piège anticlinal.....	13
Figure II.02 :	Schéma des portions de roche partiellement remplies d'eau et de gouttes de pétrole.....	15
Figure II.03:	Représentation deux gouttes d'huile dans l'eau. A gauche, sur une surface hydrophile, à droite sur une surface hydrophobe.....	16
Figure III.01 :	Structure chimique de la gomme Xanthane	22
Figure III.02 :	Structure chimique de l'anhydride phtalique	23
Figure III.03 :	Dispersion de la gomme xanthane	24
Figure III.04 :	fonctionnalisation de la gomme xanthane.....	25
Figure III.05 :	Séchage du produit de réaction à l'étuve.....	25
Figure III.06 :	MCR - Modular Compact Rhéomètre.....	27
Figure III.07 :	Représentation de solution de polymère modifiée avec du NaCl.....	29
Figure III.08 :	Représentation de solution de polymère modifiée de 0.2% avec du pétrole avant.....	29
Figure .IV.01 :	Mécanisme réactionnel de la fonctionnalisation de xanthane par l'inhydride phtalique	32
Figure IV.02 :	photo du polysaccharide étudié : a : xanthane natif, b : xanthane modifiée.....	33
Figure IV.03 :	Représentation de la solubilité de xanthane modifié.....	34
Figure IV.04 :	Spectres RMN ^1H dans D_2O du Xanthane natif (Xan).....	35
Figure IV.05 :	Spectres RMN ^1H dans D_2O du XAPH.....	36
Figure IV.06 :	spectre FTIR du xanthane natif.....	37
Figure IV.07:	spectre FTIR de XAPH	37
Figure IV.07 :	Spectre FTIR de XAPH et xanthane natif.....	38

Figure IV.09 :	Représentation de microémulsion de concentration 0.05% de xanthane avec du pétrole après 48 h de chauffage.....	39
Figure IV.10 :	Représentation de microémulsion de concentration 0.1% de xanthane modifié avec du pétrole après 48 h de chauffage.....	40
Figure IV.11 :	Représentation de microémulsion de concentration 0.2% de xanthane modifié avec du pétrole après 48 h de chauffage.....	40
Figure IV.12 :	courbes d'écoulements des XAPH et XA à 0.2 % avec 0% de NaCl.....	42
Figure IV.13 :	courbes d'écoulements des XAPH et XA à 0.2 % avec 0.025 % de NaC.....	42
Figure IV.14 :	courbes d'écoulements des XAPH et XA à 0.2 % avec 2 % de NaCl.....	43
Figure IV.15 :	courbes d'écoulements des XAPH aec le pétrol et XAPH à 0.2 % avec 0.025% de NaCl.....	44
Figure IV.16 :	courbe de viscoélasticité de XAPH et XA avec 0% de NaCl.....	45
Figure IV.17 :	courbe de viscoélasticité de XAPH et XA avec 0.025% de NaCl.....	45
Figure IV.18 :	courbe de viscoélasticité de XAPH et XA avec 2 % de NaCl.....	46
Figure IV.19 :	courbe de viscoélasticité de XAPH + pétrole et XA natif.....	46
Figure IV.20 :	courbe de ramp température de xanthane natif 0.2 %.....	48
Figure IV.21	courbe de ramp température de xanthane modifié 0.2 %.....	48
Figure IV.22 :	Courbe de tension interracial en fonction de sel.....	49

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV.01 :	Solubilités des deux types de xanthane en fonction de la température.....	34
Tableau IV.02 :	viscosités du XA et XAPH à différentes salinités.....	47

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

°C	: Degré Celsius
μS	: Microséismes
CP	: Centipoises
D₂O	: l'oxyde de deutérium
DMF	: N,N-Diméthylformamide
E	: Eau
FTIR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
g	: Gramme
G “	: Module visqueux
G’	: Module élastique
GLcA	: acide glucuronique
H	: L’huile
h	: Heure
L_e	: contribution électrostatique
L_o	: contribution intrinsèque L _o
L_p	: La longueur de persistance
M	: Molaire
m	: Masse
m Pa.s.	: Milli pascal-seconde
MHz	: Mégahertz
min	: Minutes
ml	: Millilitre
nm	: Nanomètre
ppm	: Partie par million
RMN ¹H	: Résonance magnétique nucléaire du proton
T_m	: Température de fusion
XA	: Xanthane natif
XAPH	: Xanthane fonctionnalisé par l’anhydride phtalique

Introduction générale

Les compagnies pétrolières déploient des recherches intenses ces derniers temps afin d'optimiser la récupération du pétrole brut à partir des champs pétroliers matures déjà existants. La raison, est qu'il est de plus en plus difficile de mettre à jour de nouveaux gisements pétrolifères exploitables. La plupart des roches réservoirs susceptibles de contenir des hydrocarbures exploitables étant déjà été découverts ou bien se trouvent dans des régions environnementales sensibles.

La production d'un gisement pétrolier comprend généralement plusieurs étapes. Après la récupération primaire et la récupération secondaire la récupération améliorée du pétrole ou récupération tertiaire comprend tous les différents procédés qui peuvent être employés pour modifier la mobilité et/ou la saturation des hydrocarbures dans le gisement.

Les procédés de récupération améliorée sont considérablement plus coûteux que les méthodes de récupération conventionnelles mais avec un meilleur rendement par rapport aux autres procédés.

Cette année, la chute drastique du prix du pétrole et la crise économique qui a ravagé le monde entier. Les pays producteurs tels que l'Algérie se trouve confrontée à trouver une solution pour y remédier, le recours à la récupération assistée par addition de réactifs chimiques tels que les tensioactifs ou les polymères amphiphiles est en plein émergence au niveau du centre de recherches et développement SONATRACH.

Dans ce contexte précis et afin de contribuer à cette problématique, cette présente étude consiste à mettre au point de nouveaux polymères d'origine naturelle ; A noter que très peu d'études [1,2] se sont intéressés aux polymères naturels en raison de leur prix relativement élevé

Le xanthane ; un polysaccharide naturel, de par sa disponibilité, son prix jugé très économique en comparaison aux autres biopolymères et ses propriétés particulières s'avère un produit de choix qui peut assumer ce rôle. Afin de lui conférer des propriétés amphiphiles, une modification chimique a été réalisée en premier lieu et donc injecter un seul produit qui a double rôle (abaisser la tension interfaciale et augmenter la viscosité), ce qui constituera sans doute une originalité dans le domaine pétrolier.

Les études de laboratoire sur la récupération assistée du pétrole par voie chimique consiste à étudier le comportement de phase des systèmes pétrole/eau/émulsifiant par formulation des microémulsions, ces dernières sont des solutions micellaires qui présentent de nombreuses propriétés intéressantes telles qu'une tension interfaciale très basse (10^{-2} mN/m), le seul obstacle est lié à leurs viscosités très basses. Les microémulsions étant très fluides (aussi fluides que l'eau), l'ajout d'agent viscosifiant s'avère très utile voire indispensable.

Ce mémoire est structuré en deux parties ; l'une bibliographique et l'autre expérimentale :

La première partie théorique comprend deux chapitres sur les polysaccharides, leurs propriétés physico-chimiques, leur solubilité et la fonctionnalisationetc. et des généralités sur la récupération assistée du pétrole : les mécanismes d'action, les propriétés, et un aperçu sur la notion de microémulsion....etc.

La deuxième partie expérimentale comprend les matériels et méthodes et résultats et discussion, ce dernier chapitre présente les principaux résultats obtenus avec des interprétations et discussions.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de mémoire et donnera les différentes perspectives pour les études futures.

CHAPITRE I : LES POLYSCCHARIDES

L'étude de la physico-chimie des polysaccharides connaît un intérêt croissant depuis plusieurs décennies, notamment en France au CERMAV (Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales) de Grenoble (par exemple, Rinaudo, 2006, 2007, 2008 ; Rinaudo et al., 1983, 1993, 1999 ; Milas et al., 1986, 1990, 1995, 1996a, 2001) en raison de la multiplicité de leurs origines, de leurs propriétés et applications. Récemment, leur potentiel d'application s'est encore accru dans un contexte de limitation des réserves mondiales de pétrole pour la production de polymères synthétiques (Pavlov et al., 1998). Le comportement des polysaccharides en solution est largement déterminé par leur structure et les conditions du milieu. Leur aptitude à être modifié constitue un atout majeur pour optimiser leur application.

I.1.définition :

Les polysaccharides, encore appelés polyholosides ou glycanes, constitués d'enchaînements linéaires ou ramifiés d'unités saccharides, connectées par liaison dite liaison glycosidique, qui libèrent par hydrolyse un très grand nombre d'oses (sucres). On distingue:

- les polysaccharides homogènes ou les homopolysaccharides (ou homoglycanes) résultant de la condensation d'un grand nombre d'un même ose.
- les polysaccharides hétérogènes ou les hétéropolysaccharides (ou hétéroglycanes), qui résultent de la condensation de divers types d'oses (jusqu'à cinq à six types d'oses différents).

I.2.Description Structurale des polysaccharides :

La connaissance de la structure primaire des polysaccharides comporte essentiellement:

- la détermination de la nature des oses.
- la détermination de la configuration α ou β de la liaison osidique (**Figure.I.1**).

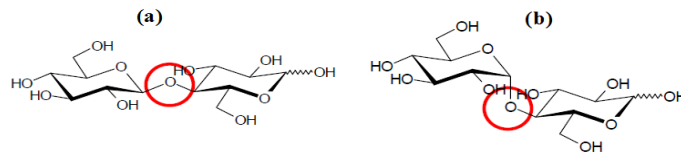


Figure.I.1. Différents types de liaison osidique dans les polysaccharides: (a) liaison de configuration β ; (b) liaison de configuration α [3,4].

Cependant, la chaîne saccharidique constituée d'enchaînements linéaires ou ramifiés d'unités saccharides, avec une diversité fonctionnelle polyvalente, les polysaccharides peuvent être classés selon leurs activités ainsi que leurs propriétés physicochimiques comme suit.

I.2.1. Les polysaccharides de structure :

Ce sont ceux qui confèrent aux cellules (végétales ou animales), aux organes ou aux organismes une stabilité mécanique. La cellulose la substance organique la plus abondante sur la terre, c'est un homopolysaccharide avec un poids moléculaire de l'ordre de 200 000 Daltons, qui résulte de la condensation de plus de 10.000 unités de D-glucose unies par des liaisons β (1 \rightarrow 4). Ainsi, cette jonction rigide confère à cette macromolécule une structure secondaire en feuillet permettant l'établissement de réseaux de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaire, où les liaisons hydrogènes combinées avec des forces de Van der Waals entraînent une cristallisation des chaînes polymériques pour former des fibres tridimensionnelles [5,6].

I.2.2. Les polysaccharides de réserve :

La deuxième classe de polysaccharides qui représentent la réserve énergétique en raison de leur nature d'enchaînement moléculaire. Parmi ces polysaccharides qui représente la source de l'énergie du monde végétale : l'amidon, produit par les plantes et constitué essentiellement par une combinaison de deux polymères primaires : l' α -amylose et l'amylopectine.

L'amylose et l'amylopectine se produisent dans des proportions variables en fonction de l'espèce végétale, de ce fait, la masse moléculaire de la teneur en amylose est

dans la gamme de 10^5 à 10^6 , alors que l'amylopectine donne des valeurs significativement plus élevées de 10^7 à 10^8 [7].

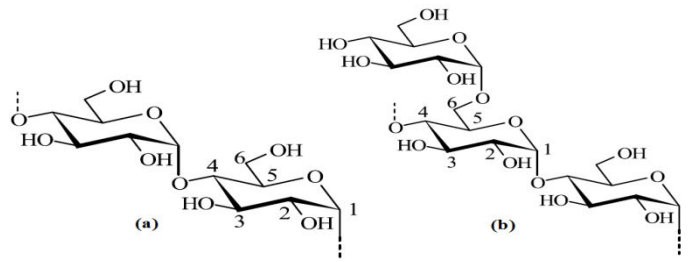


Figure. I.2. Structure de l' α -amylose (a) et de l'amylopectine(b).

I.2.3. Les polysaccharides hydrosolubles (hydrocolloïdes) :

Cette classe de polysaccharide, semble être la plus répandue sur le plan pratique de point de vue applications dans des domaines variés, en vue de leur caractère très hydrophile ainsi que leur aptitude à l'hydratation, en fixant l'eau en empêchant le dessèchement des cellules et des tissus. En effet, Selon Glicksman [7], le mot 'gommes hydrosolubles ou hydrocolloïdes' a un sens considérablement plus élargi, c'est des polysaccharides solubles ou faciles à disperser dans l'eau et qui donnent des solutions de très haute viscosité et dans certains cas, ils forment des gels à faible concentration.

En effet, il existe une grande variété de gomme, comme la gomme konjac originaire du tubercule d'*Amorphophallus konjac* avec un poids moléculaire évalué entre $2 \cdot 10^5$ à $2 \cdot 10^6$ daltons [8], la gomme arabique obtenue à partir de la sève de l'Acacia, la gomme karaya obtenue principalement d'un exsudat d'arbre de la famille des Sterculia, Sterculiaureus.

Cependant, la gomme xanthane compte parmi les nombreux représentants des polysaccharides synthétisables par des micro-organismes. Long temps, seule la gomme xanthane a été autorisée pour les applications alimentaires. C'est un polysaccharide hétérogène anionique microbien produit par fermentation des xanthomonas compétries sur substrat glucidique et dans des conditions de milieu déterminées. : pH compris entre 6,0 et 7,5, température entre 18 et 31°C, et la souche étant conservée sous forme lyophilisée. Les sucres présents dans la molécule de xanthane sont le D-glucose, le D-mannose et l'acide D-glucuronique. Les motifs de glucose sont liés pour former l'épine dorsale avec une liaison osidique $\beta(1 \rightarrow 4)$ D-glucancellulosique et les glucoses de remplacement ont une branche courte composée d'un acide glucuronique serré entre deux unités de mannose. La chaîne latérale consiste

donc en une liaison osidique β D-mannose (1 \rightarrow 4), β D- acide gluconique (1 \rightarrow 2), α D-mannose. La partie terminale de mannose peut porter des résidus pyruvate liés à la position 4 ou 6, et des substituants acétylés et pyruvatés liés dans des quantités variable aux chaînes latérale. Le xanthane et la teneur en acide pyruvique changent également avec la condition de fermentation [9].

I.2.4. Les cyclodextrines :

Une des formes structurales des polysaccharides : Les cyclodextrines, leur nom l'indique sont des oligosaccharides cycliques provenant de la dégradation enzymatique de l'amidon. Les trois cyclodextrines naturelles les plus communément rencontrées se composent de 6, 7 ou 8 unités d' α -D-glucopyranose reliées entre elles par des liaisons osidique de configuration α (1 \rightarrow 4), et dénommées respectivement : α , β ou γ -cyclodextrine (**Figure I.3**). Leur structure en trois dimensions apparaît sous la forme d'un cône tronqué à l'extérieur duquel se trouvent les groupements hydroxyle, ce qui leur confère donc à leur partie extérieure un caractère hautement hydrophile, et une cavité intérieure hydrophobe [10,11].

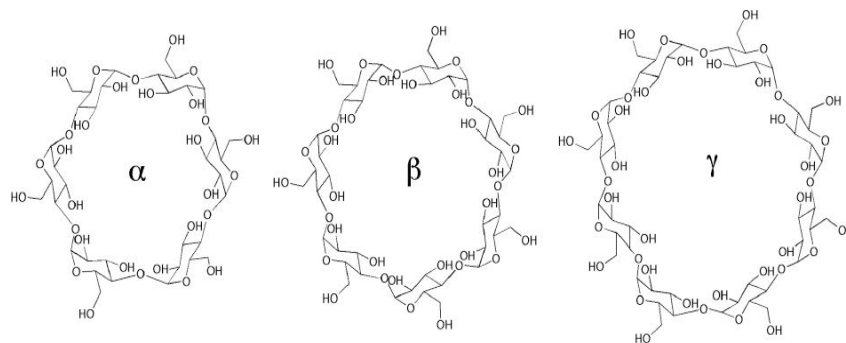


Figure .I.3.Structure chimique des cyclodextrines naturelles [12,13]

I.3.La gomme de xanthane :

I.3.1.origine de xanthane :

Le xanthane est un polysaccharide exocellulaire produit par une bactérie appelée « *Xanthomonas campestris* » intervenant dans le métabolisme de certains végétaux. Il a été découvert en 1940 par des scientifiques américains cherchant la cause d'une maladie affectant les végétaux : un produit visqueux (le xanthane), sécrété par ladite bactérie, obstruait les pores respiratoires de ces plantes.

I.3.2.Définition :

La gomme xanthane est un bio polysaccharide anionique naturel. Elle est soluble dans l'eau mais pas dans les solvants organiques. C'est une particule colloïdale rigide qui adopte une structure double hélicoïdale cylindrique à l'état natif (température ambiante (25°C) et faible force ionique), la distribution de son poids moléculaire varie de $2 \cdot 10^4$ à $20 \cdot 10^6$ Da (Rhodia).

I.3.3.structure chimique de motif :

La composition chimique de référence du motif que nous utiliserons a été établie par Jansson et al. en 1975 [14] et confirmée par Melton et al. en 1976 [15]. Il existe de multiples travaux antérieurs mais l'ensemble des références plus récentes semble s'accorder sur le motif décrit par Jansson représenté sur la **figure.I.4**

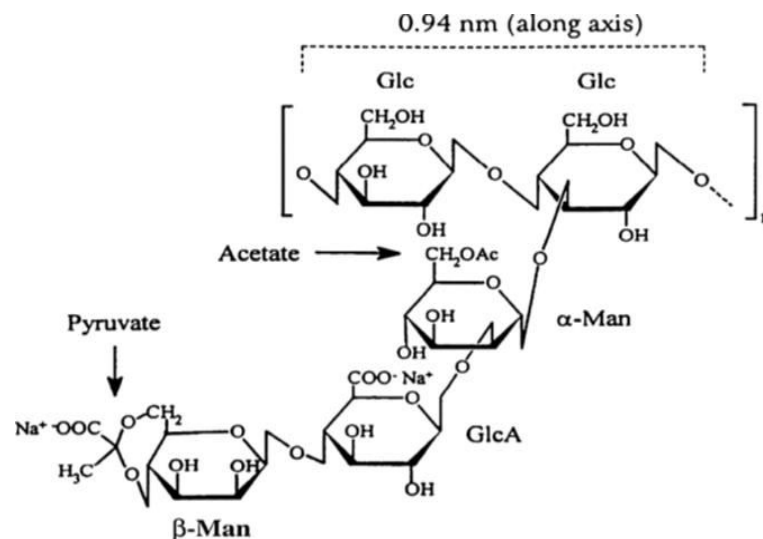


Figure.I.4. formule développée du motif du xanthane

Trois fonctions apparaissent sur les cycles de la chaîne latérale du motif :

- ❖ un groupement acétate sur le cycle le plus proche du squelette principal .
- ❖ un acide glucuronique sur le cycle intermédiaire.
- ❖ un acide pyruvique sur le cycle terminal.

Du fait de la présence des deux charges négatives (les deux acides), le xanthane devrait avoir théoriquement le comportement en solution d'un polyélectrolyte anionique.

I.3.4.application industriel de xanthane :

De nombreuses industries exploitent les propriétés rhéologiques remarquables du xanthane. Il est utilisé comme épaississant dans l'agroalimentaire sous la dénomination E 415 (assaisonnements, sauces, crèmes, glaces). En cosmétique, il est présent dans les dentifrices, les crèmes ou les gels. Il sert d'excipient pour le relargage contrôlé de principes actifs pharmaceutiques. L'industrie pétrolière l'utilise pour la récupération assistée du pétrole en tant qu'agent viscosant. La liste des applications est encore longue (peintures, vernis, explosifs, etc...) et rend compte de l'importance de ce produit.

I.4. Organisation moléculaire du xanthane en solution :

I.4. 1.Quelques données structurales sur la macromolécule :

Le xanthane est une molécule à haut poids moléculaire. Les masses couramment rencontrées pour ce polymère sont supérieures à 10^6 g/mol. Les rayons de giration (R_g) déterminées par diffusion statique de la lumière pour ces molécules dépassent la centaine de nanomètres. Sato et al. [16]

La longueur de persistance cette longueur caractérise la rigidité des molécules de xanthane est aussi très élevée. Elle est la somme de deux contributions essentielles : une contribution intrinsèque L_o liée à la chimie du motif (présence de cycles, encombrement stérique, liaisons hydrogène entre squelette principal et chaînons latéraux, etc...), et une contribution électrostatique L_e due à la répulsion des charges de la macromolécule.

$$L_p = L_e + L_o$$

L_p est de l'ordre de 100 nm. On conçoit ainsi que les molécules individuelles de xanthane puissent être considérées comme semi-rigides pour les plus hautes masses moléculaires.

I.4.2.conformation de xanthane à l'état dilué :

Les macromolécules de xanthane en solution aqueuse subissent une transition conformationnelle au-delà d'une certaine température T_m (« melting temperature »)

La température et la salinité des solutions déterminent la conformation des molécules de xanthane dans le solvant. Dans des conditions peu salines et/ou à des températures élevées, la conformation adoptée par la macromolécule est celle d'une pelote

désordonnée, flexible. A l'inverse, si la salinité est forte et/ou si l'on se place à température ambiante, la macromolécule adoptera une conformation ordonnée, semi-rigide ou rigide.

Il a été établi par ailleurs que le degré de substitution des fonctionnalités acétate et pyruvate de la chaîne latérale affecte aussi la température de transition. Le groupement pyruvate, porteur d'une charge, déstabilise la forme ordonnée du fait des répulsions électrostatiques qu'il occasionne (il diminue T_m). Au contraire, le groupement acétate permet d'établir des liaisons hydrogène et participe donc à la stabilisation de la forme ordonnée (il augmente T_m).

De plus, cette transition semble ne pas être réversible [17] : un échantillon « natif » de xanthane transitera vers un état « dénaturé » au-delà de T_m (par abaissement de la force ionique ou par chauffage), puis lors du refroidissement, ne reprendra pas nécessairement sa conformation initiale et se trouvera dans un état dit « renaturé ».

I.4.3. 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 [18].

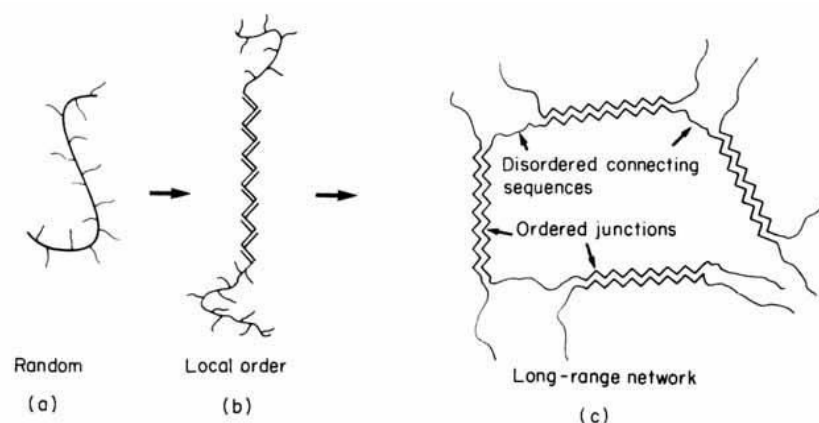


Figure.I.5.connexions intermacromoléculaires dans une solution de xanthane ;

- (a) molécule de xanthane isolé sous forme désordonnée ;
- (b) molécule ordonnée localement ;
- (c) associations intermoléculaires de séquences ordonnées [19].

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 [20] 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 H aux groupements latéraux.

I.5. Intérêt de la fonctionnalisation chimique des polysaccharides :

les polysaccharides peuvent être fonctionnalisés chimiquement par le greffage de groupements hydrophobes en générale et qui dépendra essentiellement de la formulation des produits finaux, où la pièce maitresse consiste donc à l'introduction d'une cible moléculaire appropriée sur la chaîne macromoléculaire polysaccharidique sur une fonction précise dans des conditions simples à mettre en œuvre, qui minimisera ainsi l'instabilité de la formulation. La variété des groupements fonctionnels qui ornent la chaîne polysaccharidique notamment les groupements de types hydroxyle, carboxyle ou et amine, pouvant être avantageusement mise à profit pour la fixation covalente de groupements chimiques. En conséquence, en augmentant la diversité structurale, ces polysaccharides rendus amphiphiles et dynamique, et leur pouvoir se traduit donc par la capacité d'auto-association, l'adsorption aux interfaces et d'incorporer des édifices supramoléculaires, ou d'exclure des composants moléculaires pour une application appropriée dans une vaste gamme de domaine.

I.5.1. Estérification et étherification sur l'oxygène saccharidique comme cible nucléophile

Les réactions d'étherification et d'estérification, vont inclure l'oxygène de la fonction hydroxyle du polysaccharide comme cible nucléophile avec les dérivés halogénés, les anhydrides et les acides carboxyliques. En effet, l'estérification des polysaccharides par les acides carboxyliques libres et leurs dérivés, est l'une des transformations les plus polyvalentes, en générant ainsi à une grande variété de produits de valeur, où dans la plupart des cas, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur pour faciliter et amorcer le processus. Cependant, si on prend le cas de la cellulose, le catalyseur est

composé généralement de pyridine et d'un chlorure d'acide sulfonique tel que le chlorure de tosyloxy [21,22] ou le chlorure de mésityloxy [23]. Par ailleurs, dans certains cas particuliers, il est commode d'employer des polyacides possédant deux atomes de carbone entre deux fonctions acides sans catalyseur, car le diacide se cyclise facilement en anhydride, et c'est la forme anhydride qui réagira avec le polysaccharide [24], et la cinétique de réaction est du même ordre qu'avec les anhydrides.

I.5.2.Éthérisation sur l'oxygène saccharidique comme cible nucléophile

La stratégie conventionnelle pour greffer des chaînes alkyles longues sur la macromolécule de polysaccharides est l'éthérisation. Cette réaction permet d'accéder facilement à une variété de matériaux d'origine biologique ayant des propriétés intéressantes, les réactifs d'éthérisation sont habituellement plus faciles à manipuler que les réactifs utilisés pour la modification par l'intermédiaire de liaisons ester ou uréthane et la liaison éther résultante est généralement plus stable [25,26]. Sur le plan pratique, généralement, le polysaccharide est d'abord hydraté dans une solution basique très forte, par exemple l'hydroxyde de sodium aqueux sous une atmosphère d'azote, par la suite, ce polysaccharide alcalin est mis à réagir avec l'agent d'éthérisation (Figure I.5)

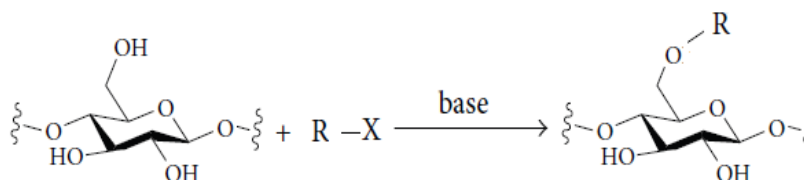


Figure.I.6.Éthérisation conventionnelle d'un polysaccharide par un dérivé halogéné en milieu basique très fort.

La chaîne aliphatique (R) est une longue chaîne alkyle contenant de 8 à 22 atomes de carbone. Les iodures d'alkyles sont d'excellents agents d'alkylation, mais coûteux, par conséquent, les réactifs d'alkylation préférés sont des bromures ou des chlorures. Dans le cas des réactions avec des chaînes courtes d'halogénures d'alkyle (1 à 4 atomes de carbone), le solvant de la réaction est l'eau [27].

I.6. Les émulsions stabilisées par des polysaccharides amphiphiles :

Dans ce paragraphe nous examinons rapidement quelles sont les propriétés physicochimiques des polysaccharides amphiphiles qui contrôlent leur capacité à stabiliser des émulsions directes ou inverses lors de l'étape de préparation de l'émulsion puis au cours du temps.

Pour fabriquer une émulsion, il faut fournir l'énergie nécessaire pour déformer l'interface localisée entre les deux liquides. Cette interface est généralement occupée par les molécules ou polymères amphiphiles qui sont en équilibre avec les phases dispersée et continue. En dehors de la biocompatibilité ou de la biodégradabilité des polysaccharides amphiphiles, ils présentent un intérêt majeur pour la préparation d'émulsions car la chaîne macromoléculaire modifiée par des groupements hydrophobes permet d'avoir une couche de macromolécules adsorbées de façon irréversible aux échelles de temps considérées. En outre, comme dans le cas de tensioactifs moléculaires, l'adsorption des macromolécules amphiphiles permet de diminuer le travail nécessaire pour générer l'aire interfaciale, ce qui facilite l'obtention de gouttes de faibles diamètres durant l'étape d'émulsification. Bien sûr, à tout instant, les gouttelettes formées doivent être rapidement protégées par les macromolécules amphiphiles contre les processus de coalescence. Pour cela, il faut que le temps d'adsorption des macromolécules à l'interface des gouttes soit plus petit que le temps de collision et que la quantité de macromolécules adsorbées soit suffisante pour empêcher la coalescence.

D'après Rulison et Lochhead [28], un bon émulsifiant doit être non seulement capable de s'intercaler aux interfaces eau / huile mais également être ancré de façon irréversible afin d'éviter toute désorption du polymère au moment où des gouttelettes se rapprochent les unes des autres. Rotureau et coll. [29] ont étudié la cinétique d'adsorption des dérivés du dextrane à l'aide d'un tensiomètre dynamique. Ils ont montré que l'équilibre est atteint plus rapidement lorsqu'on augmente d'une part la concentration en tensioactif et d'autre part le nombre de groupements hydrophobes fixés sur le dextrane.

CHAPITRE II : RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE

La formation d'un réservoir pétrolier est la conséquence d'une accumulation de matière organique. Cette matière, en grande partie végétale, parvient à maturation sous forme d'hydrocarbures et est piégée dans une zone perméable appelée "roche-réservoir". Le piège est constitué lui d'une couche imperméable, appelée "roche-couverture". Les gisements les plus importants sont situés dans des plans anticlinaux, c'est-à-dire une structure géologique présentant une concavité :

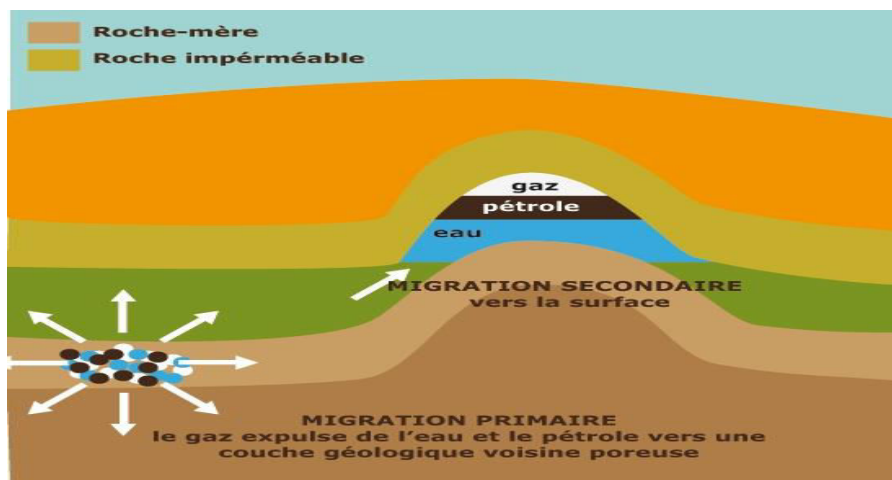


Figure. II.1. Schéma d'un réservoir avec piège anticlinal

II.1.généralité sur la récupération du pétrole :

La première partie de l'exploitation d'un réservoir tire profit des forces naturelles du gisement, comme par exemple le déplacement naturel par différence de pression. Un pompage seul suffit au recouvrement des hydrocarbures. On appelle cette étape la *récupération primaire*. Celle-ci ne fournit en revanche pour l'huile qu'un taux de récupération de 25% en moyenne. Dans le but d'augmenter le taux de récupération, une seconde étape, la *récupération secondaire*, consiste en la construction de puits d'injection. Ces derniers effectuent des balayages par l'eau (ou au gaz), et maintiennent la pression dans le réservoir afin d'acheminer le pétrole vers les puits producteurs. Une grande quantité de fluide injecté est cependant nécessaire, cette méthode est donc largement

utilisée dans le cas de l'exploitation en mer. Le taux de récupération dépasse rarement les 40% lors de cette phase. Aussi, la phase de *récupération tertiaire* ou EOR (Enhanced Oil Recovery) améliore ce taux de récupération par injection chimique ou par méthode thermique.

II. 2. Récupération tertiaire :

Récupération Assistée du Pétrole (Enhanced Oil Recovery : EOR) peut permettre la récupération d'une partie du pétrole restant (entre 5 % et 40 % OOIP), grâce à des méthodes dont la caractéristique principale est de changer les propriétés de mobilité de l'huile dans le réservoir par des procédés thermiques ou chimiques. [30, 31]

II. 3 .Mécanismes physiques liés à la récupération tertiaire :

Avec la récupération primaire ou spontanée, on induit un écoulement successif ou simultané d'huile, de gaz et d'eau salée du gisement vers les puits producteurs et la surface. Mais dès que la pression du gisement devient insuffisante, la production diminue et le pétrole résiduel reste piégé entre les roches. Des méthodes de récupération secondaire entrent alors en jeu, comme l'injection d'eau ou de gaz pour maintenir la pression et déplacer l'huile, ce qui permet d'accroître la production et donc de diminuer la fraction d'huile restant dans le gisement. Toutefois, à un moment donné, cette deuxième étape atteindra un palier et une quantité d'huile résiduelle restera piégée entre les roches dans le puits. Dans le pétrole, des quantités importantes d'eau et même de gaz restent piégées. La nature de la roche-réservoir peut avoir une affinité avec le pétrole (dite hydrophobe) ou avec l'eau qui l'accompagne (dite hydrophile), cette affinité est plus ou moins marquée selon la composition de la roche. Dans ces conditions, la rétention du pétrole dans cette dernière est liée aux forces capillaires. La mobilisation de cette huile résiduelle, implique généralement l'injection de fluides complexes pour vaincre les forces capillaires.

Une représentation simplifiée de cette situation implique au moins une surface solide (la roche) et deux fluides immiscibles (pétrole et eau) dont les quantités sont non négligeables. En condition d'équilibre, une goutte de pétrole reste piégée par l'eau qui l'entoure par l'effet de la capillarité. Cependant, comme le montre la **Figure II.2**, les conditions de piégeage sont différentes selon la nature de la roche et dépendent des tensions interfaciales entre les trois phases qui coexistent. Pour caractériser cette affinité,

l'angle de contact entre ces phases peut être mesuré, par exemple entre la goutte de pétrole et la surface solide.

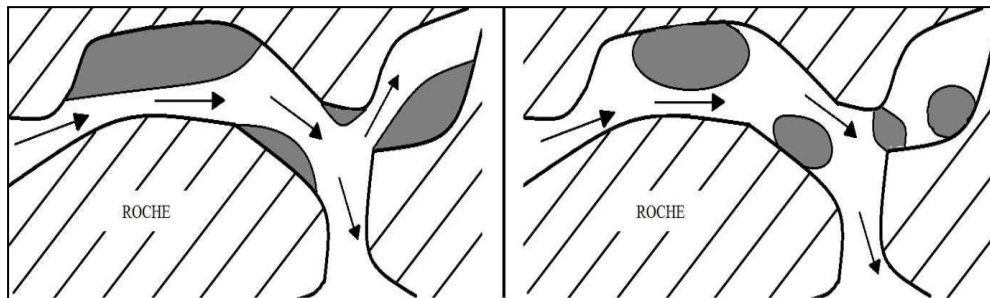


Figure. II.2. Schéma des portions de roche partiellement remplies d'eau et de gouttes de pétrole.

- À gauche, dans une roche qui a une affinité au pétrole.
- À droite, dans une roche qui a une affinité à l'eau.

L'eau injectée (de gauche à droite) trouve des conditions plus ou moins favorables pour déplacer le pétrole piégé selon cette affinité.

Pour récupérer le pétrole qui est piégé dans la roche, il est nécessaire de mettre le système en mouvement (**Figure II.2**).

Initialement, il existe dans la roche une fraction de chaque fluide définie comme la saturation, qui va diminuer au fur et à mesure de l'injection d'un fluide extérieur (par exemple de l'eau). L'injection d'eau ou de gaz lors de la récupération secondaire et de formulations chimiques au cours de la récupération tertiaire modifie considérablement les équilibres entre ces fluides à différentes échelles, de même que les propriétés des écoulements.

Chaque roche se comporte d'une façon différente lors du passage des fluides et sa résistance à l'écoulement est inversement proportionnelle à une caractéristique qui est la perméabilité. Chaque fluide a de même une capacité à s'écouler lors du passage à travers la roche qui est représentée par la mobilité. Dans une situation idéale, un système avec une haute perméabilité, ou avec une mobilité de la phase huile (pétrole) élevée, conduira à une réduction significative de sa saturation dans la roche. Ces concepts sont abordés plus en détail dans la suite du manuscrit. [32]

II.4. Piégeage d'une goutte dans un système diphasique :

❖ Forces Capillaires :

Une goutte de pétrole reste piégée dans une roche par effet des forces capillaires. Pour comprendre la nature de ces forces, il faut d'abord définir la grandeur physique qui est à son origine : la tension superficielle.

➤ **Tension superficielle :**

D'un point de vue physique, la tension superficielle σ est la force de tension appliquée par les molécules placées au sein d'un fluide sur les molécules qui sont placées à sa surface du fait de la différence entre les forces de cohésion sur chaque catégorie de molécules. En effet, une molécule au sein du fluide bénéficie des attractions de toutes ses voisines, alors qu'une molécule située à la surface bénéficie seulement de la moitié de ces attractions. Ces dernières augmentent en même temps que la tension superficielle. Lorsqu'un système est constitué de deux phases condensées, on parle de tension interfaciale qui peut être considérée comme une mesure de l'immiscibilité entre deux liquides ou bien comme la force nécessaire pour créer de la surface entre ces deux liquides immiscibles. La tension interfaciale traduit donc l'amplitude des forces d'attraction internes ; plus ces dernières sont élevées, moins les fluides vont vouloir « partager » l'interface. [33]

➤ **Mouillabilité et angle de contact :**

Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe précédent, une valeur élevée de tension interfaciale est synonyme de haute immiscibilité entre deux phases liquides. Cependant, il existe aussi un paramètre géométrique pour mesurer l'affinité entre la phase solide et une phase liquide, à savoir l'angle de contact θ .

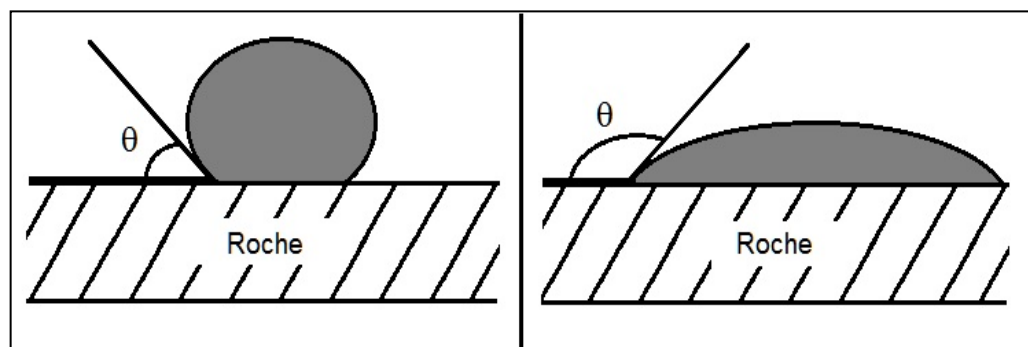


Figure.II.3. Deux gouttes d'huile dans l'eau. A gauche, sur une surface hydrophile, à droite sur une surface hydrophobe.

La valeur de l'angle de contact permet d'identifier quelle phase « mouille » une roche dans un gisement. Si l'angle est inférieur à 90° , on dit que l'eau mouille la surface, dans le cas contraire, c'est le brut qui la mouille.

Même si dans la plupart des cas, les roches sont naturellement plus mouillables à l'eau, la mouillabilité est affectée de façon assez importante pendant le procédé, du fait de l'adsorption et de la désorption des constituants de l'huile et des additifs utilisés.

➤ **Capillarité :**

D'un point de vue simple, la capillarité est le phénomène physique par lequel un liquide tend à monter le long d'un tube étroit ou à imbiber spontanément un corps poreux. Ces effets capillaires résultent du saut de pression lorsqu'une interface courbe est traversée.

II. 5. Méthodes de récupération assistée du pétrole :

En général, les méthodes de récupération tertiaire sont divisées en méthodes thermiques (très utilisées et efficaces dans la récupération de bruts lourds) et en méthodes non thermiques (pour la récupération de bruts légers) elles mêmes classées en miscibles, immiscibles et chimiques. [34]

Les méthodes chimiques, bien que relativement peu utilisées à grande échelle jusqu'à maintenant, consistent à injecter dans le puits des formulations chimiques qui ont pour objectif principal d'améliorer la mobilité de l'huile à l'échelle macroscopique et/ou de remobiliser l'huile résiduelle bloquée dans le réservoir en diminuant la tension interfaciale entre la phase aqueuse et l'huile en place. Ces techniques sont considérées comme des stratégies adéquates pour de nombreux gisements d'huiles légères, mais leur coût est élevé. Des formulations très diverses peuvent être utilisées : des polymères ("*polymer flooding*"), des tensioactifs, des solutions micellaires, des alcalins et des mélanges entre ces composants, comme les formulations ASP (ASP pour injection successive d'alcalins, de surfactants et de polymères).

Méthode Chimique, injection 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 le « *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 contrebalancer les forces capillaires et contribuer au dépiégeage des gouttes d'huiles résiduelles.

Les polymères communément utilisés pour augmenter la viscosité de la phase aqueuse sont les polyacrylamides et 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. [35]

Le xanthane est un polysaccharide ayant des masses moléculaires autour de 1 million g/mol. 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 [36]. Cette rigidité constitue la caractéristique qui le rend utile en EOR, puisqu' il est très résistant à la dégradation mécanique, et lui permet de maintenir une viscosité élevée dans des gisements à haute salinité [37]. Cependant, dans des gisements où la densité de sel est très basse, son pouvoir viscosifiant par rapport aux polyacrylamides est plus faible. Ceci dit, les polysaccharides sont plus stables aux hautes concentrations de sel et résistants aux taux de cisaillement élevés. Néanmoins, la dégradation biologique et leur coût important ont limité leur utilisation par rapport aux polyacrylamides qui sont aussi résistants aux températures modérées, bien qu'ils puissent commencer à précipiter dans des eaux salées près de 80 °C, tandis que le xanthane risque de débiter sa dégradation autour de 90 °C. Enfin, les polyacrylamides sont souvent plus sensibles aux problèmes d'adsorption à la paroi du gisement.

Le xanthane, contrairement au polyacrylamides, est un polymère rhéofluidifiant qui ne présente pas de contraintes normales significatives. [38]

II. 6. Les microémulsions :

II. 6.1. Définition :

Les microémulsions sont des systèmes thermodynamiquement stables, transparents isotropes et peu visqueux [38]. La propriété particulière de la microémulsion est sa tension interfaciale ultrabasse qui est de l'ordre 10^{-3} à 10^{-4} mN/m. [40]

Aussi, des phases microémulsionnées présentent la possibilité de modifier la solubilisation de l'eau et de l'huile dans très larges proportions. [41]

II.6.2. Types des microémulsions :

On peut avoir Deux types de microémulsions :

- Microémulsion directe : solubilisation huile dans l'eau (H/E). Dans ce cas l'huile est la phase discontinue alors que l'eau est la phase continue (figure II.3 a).
- Microémulsion inverse : solubilisation eau dans l'huile (E/H). Dans ce cas la phase discontinue est l'eau (figure II.3 b).

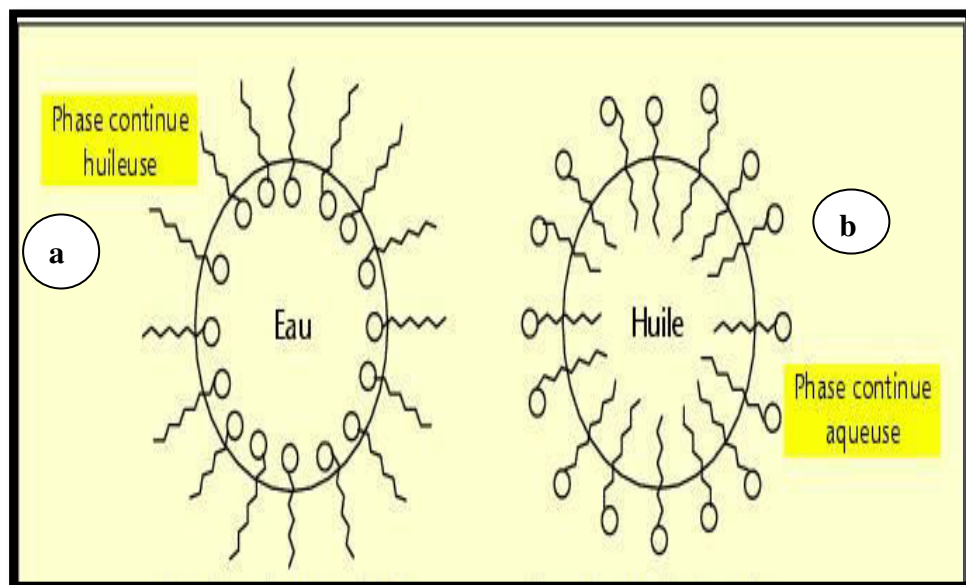


Figure.II.4.Types de microémulsion : a) huile dans l'eau (E/H), b) eau dans l'huile (H/E).

II.6.3. Paramètres influençant la formulation de la microémulsion :

➤ **La salinité :**

WADE [42], HEALY [43], ont observé que la tension interfaciale varie avec la salinité et qu'elle est minimale pour une valeur donnée de la salinité, appelée salinité optimale. En étudiant des systèmes à forte concentration en tensioactifs et dans des zones où ils sont triphasiques, ils ont observé que la tension interfaciale est minimale mais avec des paramètres de solubilisation qui varient selon la salinité.

L'augmentation de la salinité de la phase aqueuse diminue l'activité de l'eau et par conséquent, l'affinité des surfactifs pour la phase aqueuse. Cet effet est renforcé pour les surfactifs ioniques, par le déplacement de l'équilibre [44].

➤ **La température :**

La température influence la formation des microémulsions puisque la solubilité plus ou moins grande des agents émulsifiants en dépend. Dans le cas des agents actifs ioniques, la formulation est généralement bonne dans un large domaine de concentration et de température [45].

II.7. Application des systèmes microémulsions/polymères dans la récupération assistée du pétrole :

A la fin des années 1970, la microémulsion est devenue un important sujet de recherche, en particulier en raison de l'intérêt d'utiliser ces systèmes pour promouvoir le déplacement du pétrole brut à partir de réservoirs comme une méthode de récupération tertiaire du pétrole. Alors que cette application particulière des microémulsions doit encore être économiquement viable et largement mis en œuvre.

L'étude des interactions microémulsion/ polymère a connu beaucoup d'importance dans le développement des procédés industriels. Des microémulsions ou des solutions micellaires utilisées dans la récupération assistée du pétrole sont habituellement utilisées conjointement avec une solution de polymère qui permet de contrôler la mobilité. [46] Les interactions microémulsion-polymère sont très souvent défavorables pour de nombreuses formulations. L'incompatibilité se traduit généralement par une séparation de phase liquide-liquide. [47,48]

L'intérêt de l'utilisation des microémulsions dans le domaine de la récupération tertiaire a été relancé vers la fin des années 90. L'idée cette fois ci reposait sur le fait de formuler un bouchon de microémulsions hors du gisement pétrolier. AUSTAD [49] et STRAND [50] concluent lors de leurs études que de très faibles tensions interfaciales peuvent être atteintes avec les systèmes microémulsions. Dans de telles circonstances, les microémulsions s'écoulent plus facilement dans le milieu poreux, ce qui améliore les performances des taux d'extraction.

CHAPITRE III MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre sont présentées les différentes méthodes expérimentales utilisées dans cette étude et qui peuvent être résumées en trois étapes essentielles :

- La fonctionnalisation chimique de xanthane dans le but d'introduire des groupements hydrophobes à la surface du biopolymère et lui conférer des propriétés amphiphiles
- Caractérisation structurale des produits obtenus par méthodes spectroscopiques à savoir l'infrarouge et la RMN
- Etude du comportement de phase des systèmes pétrole/eau/amphiphile/salinité avec une caractérisation rhéologique

III. 1. Matières premières :

a) La gomme de xanthane:

La gomme xanthane est un polysaccharide anionique naturel, soluble dans l'eau se présente sous forme colloïdale rigide qui adopte une structure double hélicoïdale cylindrique à l'état natif (température ambiante (25°C) et faible force ionique), la distribution de son poids moléculaire varie de $2 \cdot 10^4$ à $20 \cdot 10^6$ Da (Rhodia).

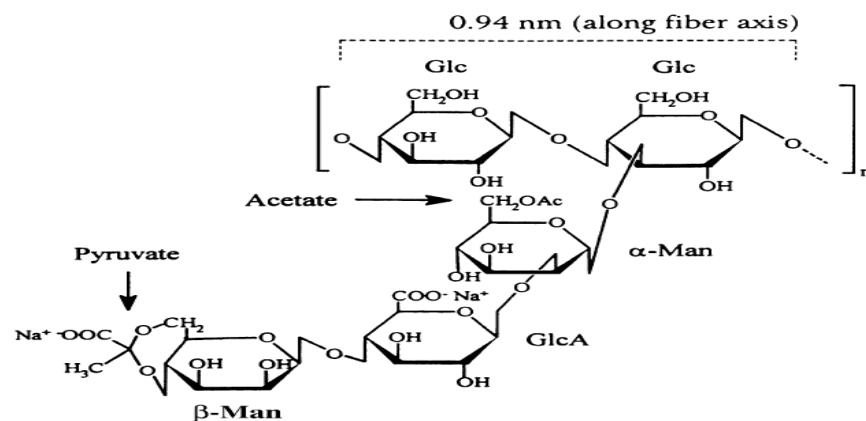


Figure III.1. Structure chimique de la gomme de xanthane

b) L'anhydride phtalique :

L'anhydride phtalique est une molécule de formule $C_8H_4O_3$. C'est l'anhydride de l'acide phtalique, un composé de grande importance en chimie, notamment pour la fabrication de résines synthétiques, de plastiques, de colorants et de pigments. La structure chimique de ce composé est représentée ci-après :

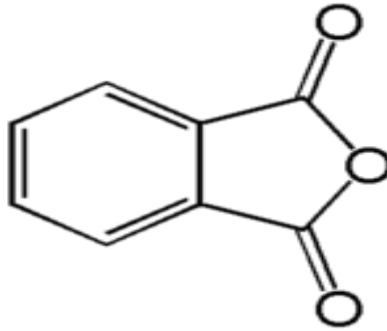


Figure III.2. Structure chimique de l'anhydride phtalique

III. 2. Solvants et réactifs :

L'eau utilisée dans les expériences, possède les propriétés physico-chimique suivantes : pH de 6.5 à 7, une conductivité spécifique de $16.3 \mu S$ et une viscosité dynamique de 0.892 m Pa.s .

Le sel utilisé, NaCl, se présente sous forme de cristaux de couleur blanche, très soluble dans l'eau,

le N,N-diméthylformamide (DMF) liquide incolore anhydre à 98,8 % , ,

Tous ces produits ont été fourni par Sigma-Aldrich, et ils n'ont subi aucune purification supplémentaire.

III. 3. Fonctionnalisation chimique de la gomme xanthane en phase organique :

Les sites visés pour la fonctionnalisation de la gomme xanthane sont les groupements hydroxyles (OH) de la macromolécule, où la modification chimique a été effectuée en phase organique selon le protocole expérimental proposé par Hamcerencu et al [51].

La réaction a été réalisée en phase organique en utilisant l'anhydride phtalique :

➤ Dans ce protocole, la réaction se déroule en trois étapes :

1. Dispersion de la gomme xanthane :

Dans une première étape, on fait disperser 15g de la gomme xanthane dans 240 ml de DMF, avec une agitation à 50°C pendant 3h comme illustré dans la figure ci-après



Figure III.3.Dispersion de la gomme xanthane

Ensuite, on fait dissoudre 0.3g d'anhydride phtalique dans une 90 ml de DMF. Ceci consiste à la dissolution d'une quantité nécessaire et suffisante équivalente de 11 moles d'anhydride /mole de xanthane (masse équivalente pour 2g de xanthane) dissoute dans 15ml de DMF (il est nécessaire de rajouter un excès d'anhydride en vue de la réactivité de la gomme xanthane.

2. Greffage des groupements hydrophobes:

L'étape suivante, consiste à chauffer le xanthane dispersé dans le DMF à température de 50°C, en rajoutant goutte à goutte les anhydrides solubilisés dans le DMF qui sont déjà portées à la même température du xanthane dispersé, on laisse sous agitation pendant 48h. (Figure III.4)



Figure III.4.fonctionnalisation de la gomme xanthane

3. Filtration et séchage:

Après précipitation du produit de la réaction, une filtration sous vide est réalisée avec des précautions particulières. Le polymère modifié est séché dans l'étuve à 50°C pendant 24 heures jusqu'à poids constant.

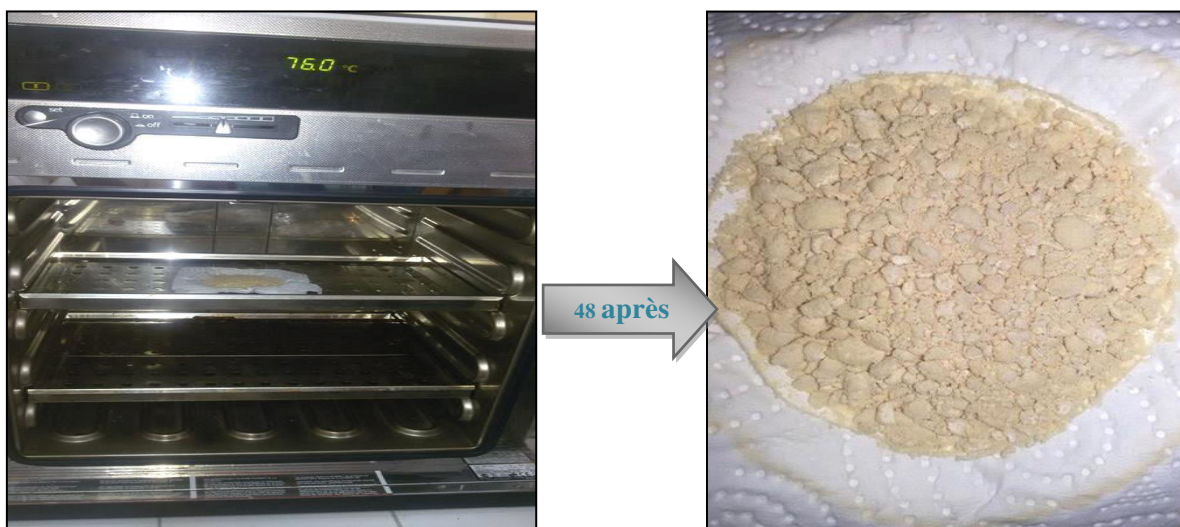


Figure III.5 : Séchage du produit de réaction à l'étuve

III. 4.Détermination du rendement :

Les rendements de la réaction chimique ont été calculés moyennant l'équation suivante :

$$\text{rendement \%} = \frac{m_{XAPH}}{m_{Xan}} * 100$$

m_{XAPH} : masse sèche de la gomme xanthane modifiée obtenue.

m_{Xan} : masse sèche de la gomme xanthane à l'état native.

III.5. Caractérisation de la gomme xanthane modifiée :

III.5.1.Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier:

Les échantillons des produits de la réaction ont été analysés par FTIR afin d'identifier les groupes fonctionnels de surface et localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques. Les analyses par FTIR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR de marque (JASKO, série : FTIR-4100) sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 et 4000 cm^{-1} . Les échantillons préparés pour l'analyse sont sous forme de poudre fine et ont été conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure.

III.5.2. Caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN):

La RMN est une méthode spectroscopique d'analyse de la matière, fondée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. L'échantillon à étudier, placé dans un champ magnétique très intense, acquiert une aimantation nucléaire qui est détectée par sa mise en résonance avec un champ électromagnétique.

Le spectre RMN ^1H du xanthane natif et les dérivés obtenus ont été enregistrés sur un équipement de marque bruker advance (400-500 MHz), équipé d'une sonde de 5mm type TBO, en utilisant des solutions de D_2O ayant une concentration d'environ 3 g/l à des températures entre 35 et 85°C et une durée de 24 à 48h, de point de vue pratique ,les échantillons préparés pour l'analyse ont été laissés pour une complète hydratation dans le D_2O pendant 24h et porté à une températures de 40°C. Les analyses RMN ont été réalisé au CIRIMAT/Université Paul Sabatier de Toulouse.

III.6. Etudes de rhéologie :

Les mesures rhéologiques ont été réalisées afin de déterminer un paramètre important qui est viscosité, c'est l'une des techniques expérimentales les plus utilisées pour caractériser les polymères en solution. La procédure expérimentale des tests sont présentées comme suit :

- **Préparation de la solution de polymère :**

La viscosité de xanthane modifiée à été mesurée pour une concentration de 2000 ppm à pH 5.75 à 20°C, ces conditions ont été choisies selon des études antérieures.

Des solutions de la gomme de xanthane native et modifiée à différentes concentrations en NaCl sous forte agitation ont été préparées. Une fois solubilisé, les solutions ont été centrifugées

- **Mesure de la viscosité :**

La viscosité est mesurée avec un rhéomètre de type rotationnel **MCR 302** (Figure III.06), son principe repose sur la combinaison d'**essais rhéologiques**, à la fois en mode **rotation** et **oscillatoire**. La modularité du système permet l'intégration d'une large gamme de dispositifs de température et d'accessoires spécifiques à des applications.



Figure.III.6 : MCR - Modular Compact Rhéomètre

III.7. Etude du comportement de phase des systèmes

pétrole/eau/amphiphile/NaCl :

Cette étude préliminaire du comportement de phase des systèmes huile/eau/amphiphile/NaCl s'est limitée à formuler des systèmes microémulsionnés en variant certains paramètres opératoires tels que la concentration en polymère, la concentration en NaCl, la température etc. Ces conditions sont spécifiques à celles des gisements Algériens.

L'objectif de cette étape de notre travail est de mettre en évidence d'une part l'aptitude du polymère à diminuer la tension interfaciale eau/huile et ainsi solubiliser l'une des phases (eau ou huile) l'une dans l'autre, et d'autre part apprécier la tolérance du polymère aux conditions spécifiques du gisement en particulier la salinité et la température.

Les étapes de cette étude sont résumées comme suit :

Préparation des échantillons :

- Dans un premier temps on a préparé une solution mère de 2500 ppm , nous avons procédé par dilutions successives, pour obtenir une série de solutions de concentrations connues (100 ; 300 ; 500 ; et 2000 ppm).
- Ensuite, dans des tubes de 10 ml, on introduit les solutions de polymère modifié dans l'eau salée (NaCl à différentes concentrations de 0.025 et 2 g/l) dans un rapport 1/1
- Une fois formulées, les tubes sont laissés au repos pendant 48 h afin de contrôler la stabilité au cours du temps en fonction de la salinité. La figure ci-après illustre l'aspect des solutions pour 3 concentrations en sel

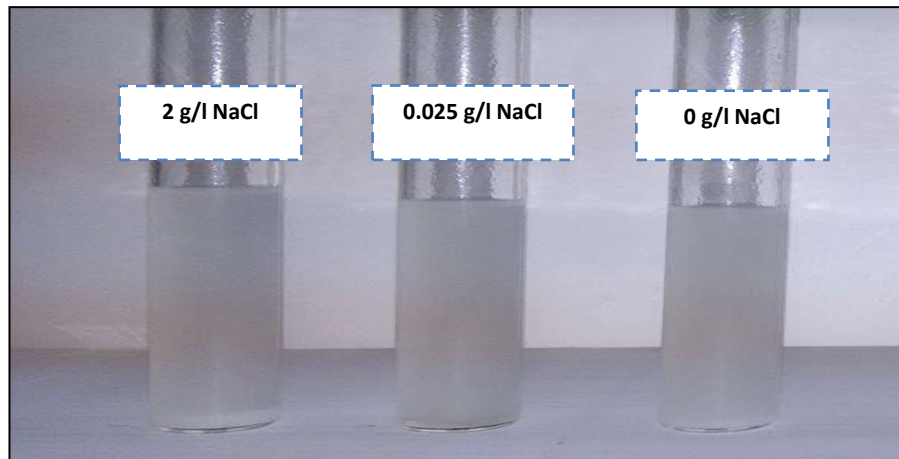


Figure III.7. Représentation de solution de polymère modifiée avec du NaCl

Préparation des microémulsions à partir de xanthane modifiée :

Les microémulsions ont été préparées en utilisant comme phase huileuse le pétrole brut de Hassi Messaoud, ce dernier nous a été fourni par le centre de recherches et développement de Sonatrach, sa principale caractéristique est la faible viscosité. La figure ci-dessous illustre les phases huile/eau salée obtenues avec ajout d'une concentration de 0.2% de polymère. La figure ci-après illustre l'aspect des solutions obtenues avant agitation.

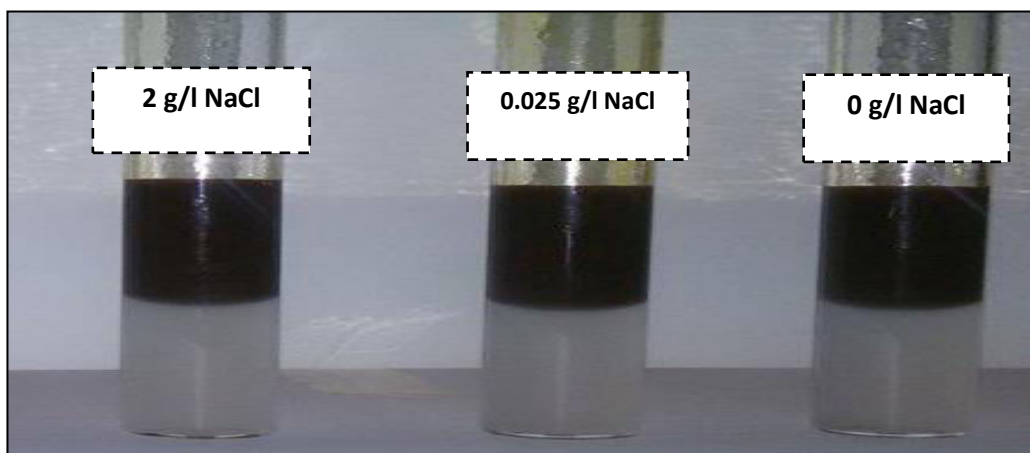


Figure III.8 : Représentation de solution de polymère modifiée de 0.2% avec du pétrole avant l'agitation

Une fois agités, les tubes ont été maintenus dans une étuve maintenue à 20, 40 et 80 °C respectivement pour une durée de 48H. Après ce temps, on retire les tubes et on procède aux observations visuelles, le volume d'huile solubilisé a été déterminé.

III.8.Mesure de la tension interfaciale :

Afin de mettre en évidence l'aptitude du polymère modifié à réduire la tension interfaciale entre le pétrole et l'eau, nous avons réalisé des mesures en utilisant un équipement de type

Instrument: DATA Physic SVT-20 Spinning Drop Tension Meter

Vitesse de rotation: 4500rpm

Mode de mesure : Acquisition de l'image, equation de Young-Laplace

L'eau et le pétrole utilisés présentent les caractéristiques suivantes :

Eau distillée : densité 0.998 et de conductivité $8\mu\text{S}$

Pétrole Brut : densité 0.845 et de viscosité 10Cp

Les mesures ont été réalisées à Muscat (Université Quabous/Oman)

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce présent chapitre seront présentés les principaux résultats auxquels cette étude a pu aboutir et qui s'articulent principalement sur deux volets :

1. La modification chimique de la gomme xanthane et caractérisation des produits de réaction obtenus
2. Essais préliminaires du comportement de phase des systèmes Eau/NaCl/Amphiphile
En vue d'une d'application potentielle en récupération assistée du pétrole par voie chimique

IV.1. fonctionnalisation et caractérisation du xanthane modifié :

IV.1.1. Fonctionnalisation par réaction d'estérification:

Le mécanisme réactionnel de la modification de la gomme xanthane est réalisé par fixation des groupements hydrophobes de l'anhydride phtalique sur les fonctions hydroxyles de la gomme de xanthane par réaction d'estérification. La gomme xanthane présente d'une part, une poly fonctionnalité et d'autre part, une réactivité moindre. Cependant les sites visés pour la fonctionnalisation sont les groupements hydroxyles (OH) qui semblent être les sites les plus favorables et les plus réactifs au niveau macromoléculaire, a cet effet une activation de ces site a été réalisée par augmentation de la température.

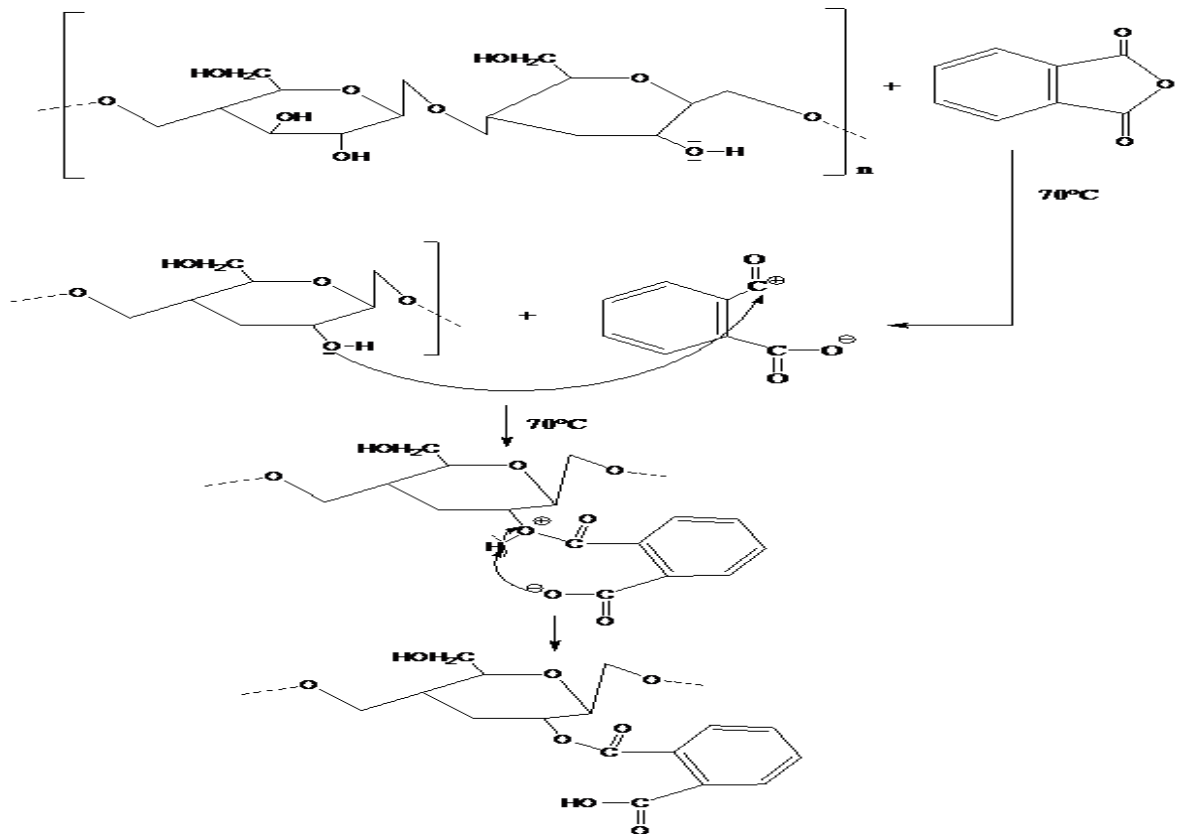


Figure .IV.01. Mécanisme réactionnel de la fonctionnalisation de xanthane par l'inhydride phtalique

IV.1. 2. Le rendement :

Le rendement chimique de cette réaction de modification a été calculé par la relation suivante :

$$\text{rendement \%} = \frac{m_1}{m_2} * 100$$

Avec :

m1 : la masse du produit récupéré

m2 : la masse initiale du xanthane

Le rendement en xanthane modifié a été estimé à 78 %, les pertes de produits pendant la filtration et les différentes étapes opératoires ont été très importantes.

Notons dans ce contexte qu'un tel rendement n'est que qualitatif, il ne peut en aucun cas nous renseigner sur l'efficacité de la réaction. Le recours à la détermination du taux de substitution est indispensable pour estimer le nombre de groupements hydrophobes qui ont remplacés les groupements hydroxyles.

IV. 1. 3. Propriétés physico-chimiques

a) Aspect :

Le xanthane modifié se présente sous forme de poudre solide, de couleur jaune. Le xanthane natif est de couleur beige comme illustré sur les figures ci-dessous :



Figure. IV.02. photo du polysaccharide étudié : a : xanthane natif, b : xanthane modifié

b) Solubilité (hydratation):

La gomme xanthane modifiée présente une forte solubilité dans l'eau à différentes températures à différentes températures. Cette forte solubilité est liée à la modification de la structure du xanthane qui devient amphiphile. La différence des solubilités avant et après la modification est causé probablement par la présence des groupements hydrophobes sur la chaîne macromoléculaire en générant ainsi des interactions de type hydrophobiques intermoléculaires. Le tableau ci-après donne quelques indications sur la solubilité en fonction de la température :

Tableau IV.1. SOLUBILITES DES DEUX TYPES DE XANTHANE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

	20°C	40°C	60°C	80°C
Xanthane natif	+	+	++	++
Xanthane modifié	+++	+++	+++	+++

Avec les mentions :

+ Très peu soluble

++ Moyennement soluble

+++ Très soluble

Les solutions de xanthane modifié se présentent sous forme d'une phase homogène, d'aspect opaque, la figure ci-après illustre les différents aspects des solutions de xanthane obtenues en fonction de la concentration en polymère.

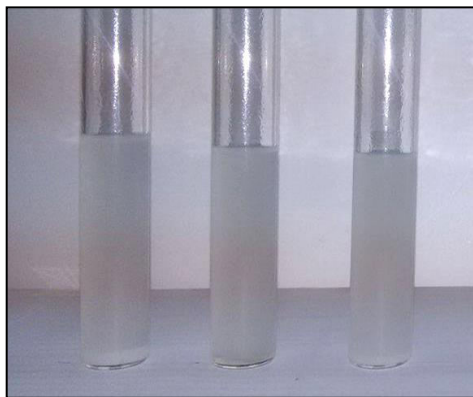
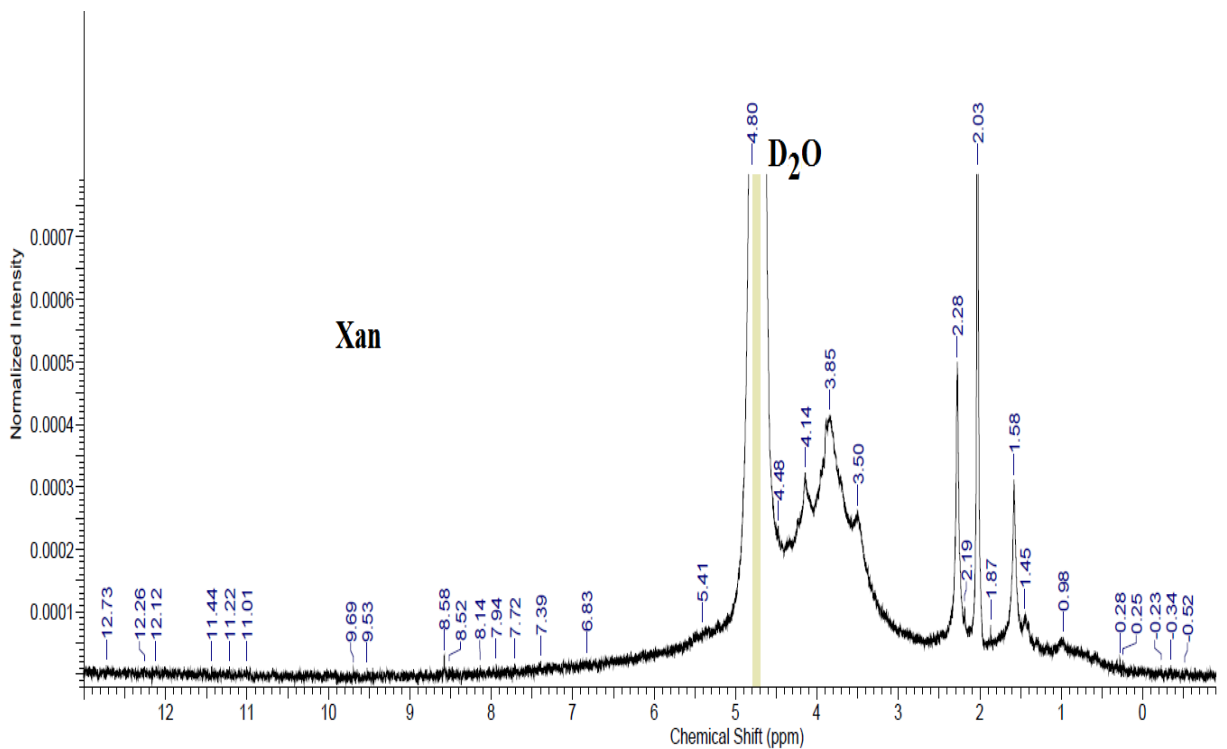


Figure IV.03. Image qui représente la solubilité de xanthane modifié

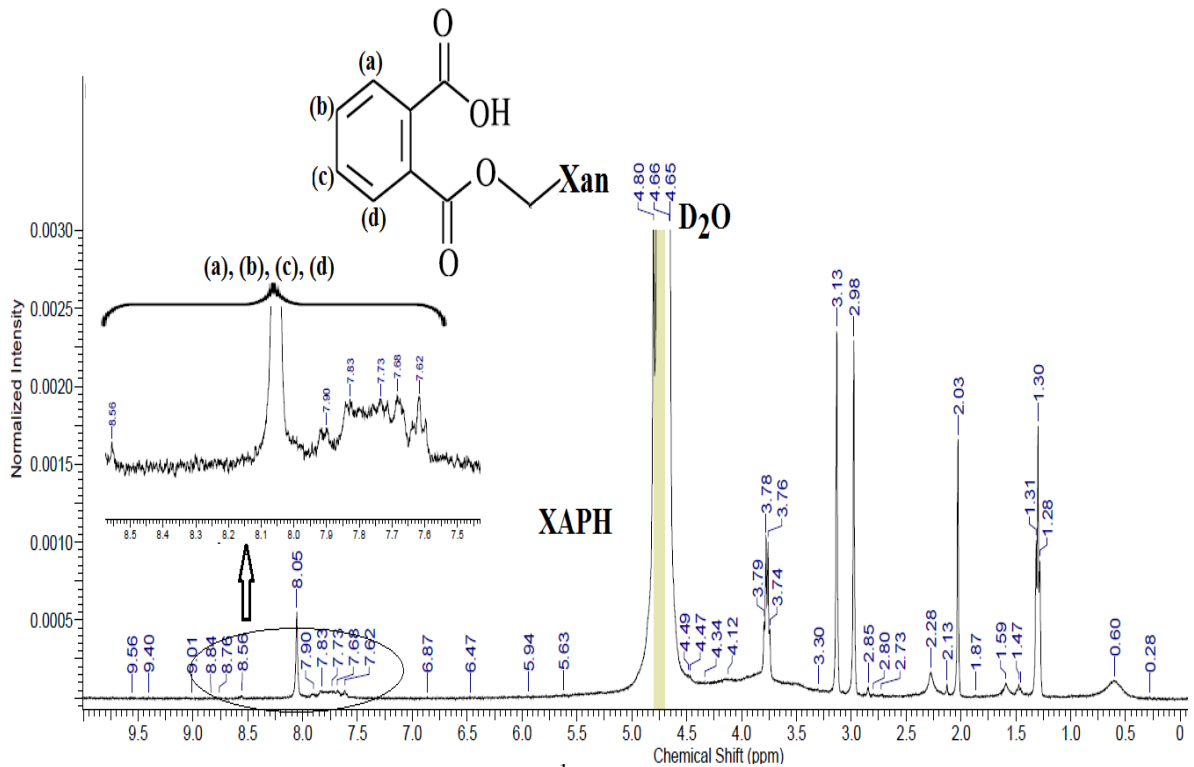
IV.2. Caractérisation du xanthane modifié :

IV.2.1. Spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire) :

Sur le plan expérimental, et pour une bonne caractérisation du biopolymère modifié, nous avons donc enregistré les spectres RMN (^1H) de la gomme xanthane native et fonctionnalisée, en se basant sur le principe de base que la RMN est un moyen non destructif et très sensible. Sur les Figures IV.3 et IV.4, on représente respectivement les signaux pour mettre en évidence la réussite de la modification chimique par le noyau aromatique.



Figures. IV.4. Spectres RMN ^1H dans D_2O du Xanthane natif (Xan)



Figures. IV.5. Spectres RMN ^1H dans D_2O du xanthane modifié

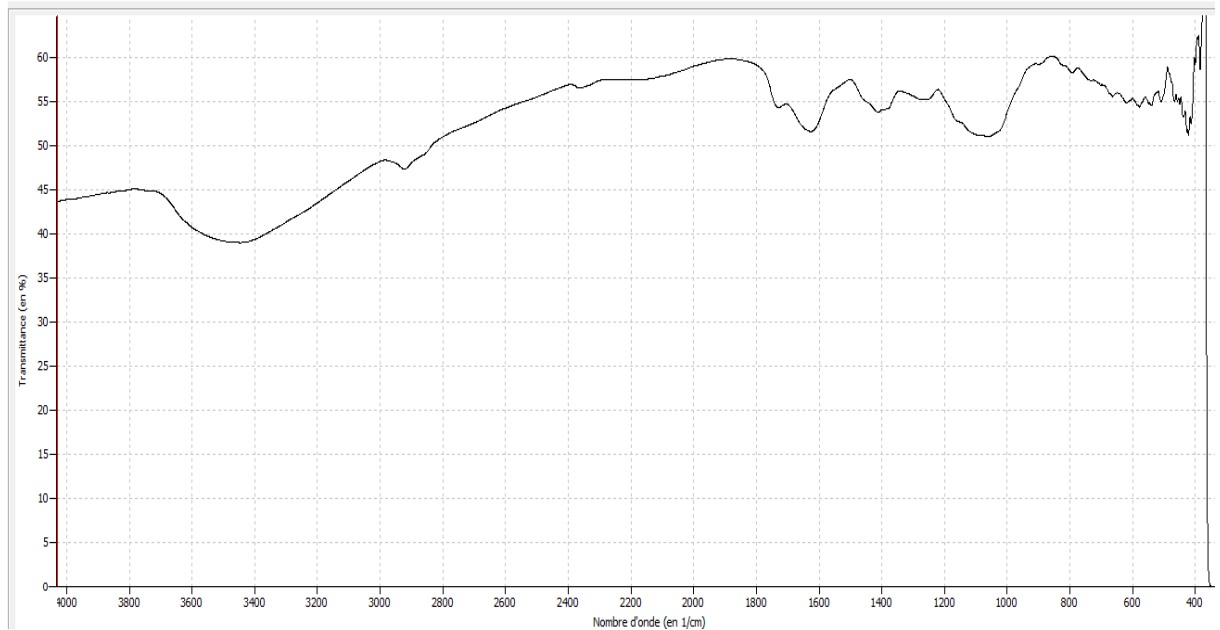
✓ Discussion :

L'analyse des spectres de la Figure IV.4, montre clairement les déplacements chimiques par l'apparition des pics entre 6 et 8 ppm correspondant à la présence des H aromatiques du groupement hydrophobe greffé sur la macromolécule de xanthane par l'anhydride phtalique. Par ailleurs, sur le spectre du xanthane natif (Figure IV.3,) on remarque l'absence totale des signaux des H aromatiques dans cette région. La faible intensité des signaux des déplacements chimiques (ce qui va être démontré plus loin dans les analyses FTIR) est due au faible degré de substitution sur la chaîne latérale de la molécule de xanthane qui présente cependant, une faible réactivité.

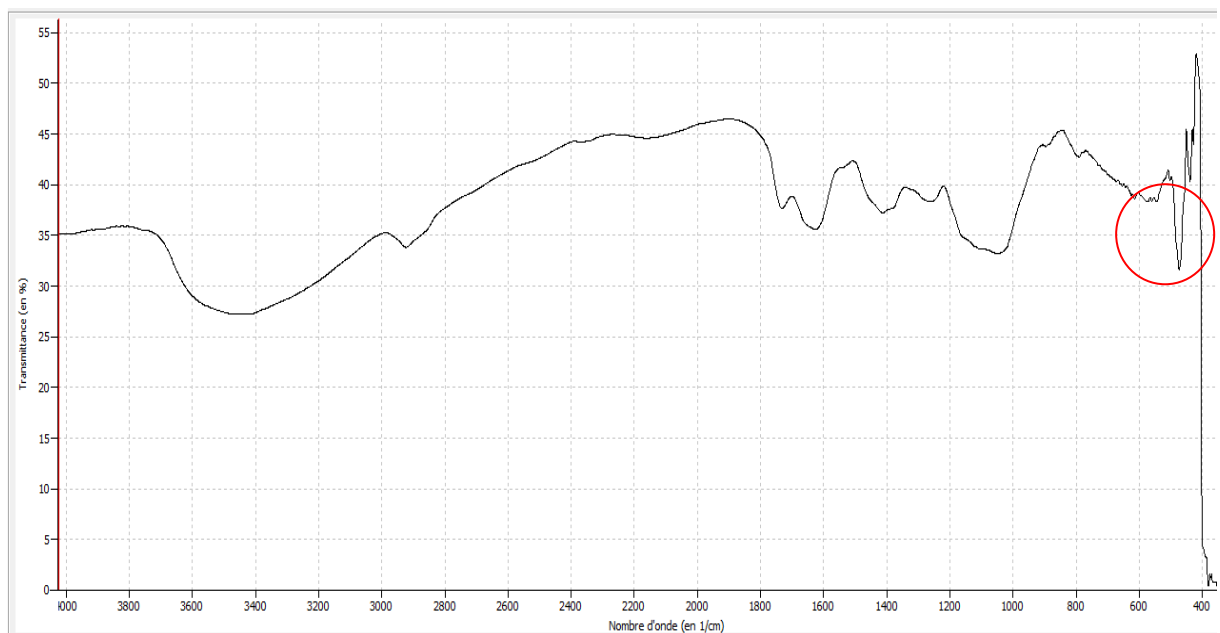
IV.2.2. Spectres infrarouge des dérivés du xanthane fonctionnalisés :

Dans le but d'identifier et de mettre en évidence les nouvelles fonctions introduites sur la macromolécule de xanthane, la spectroscopie infrarouge s'avère un outil indispensable à cet effet. Les spectres infrarouges du xanthane respectivement avant et après la réaction de modification mettent en évidence les fonctions introduites sur la macromolécule du xanthane, et sont représentés sur les Figures IV.5 et IV.6,

respectivement pour le xanthane natif. La figure IV.7 illustre la superposition des deux spectres pour mieux visualiser la différence.

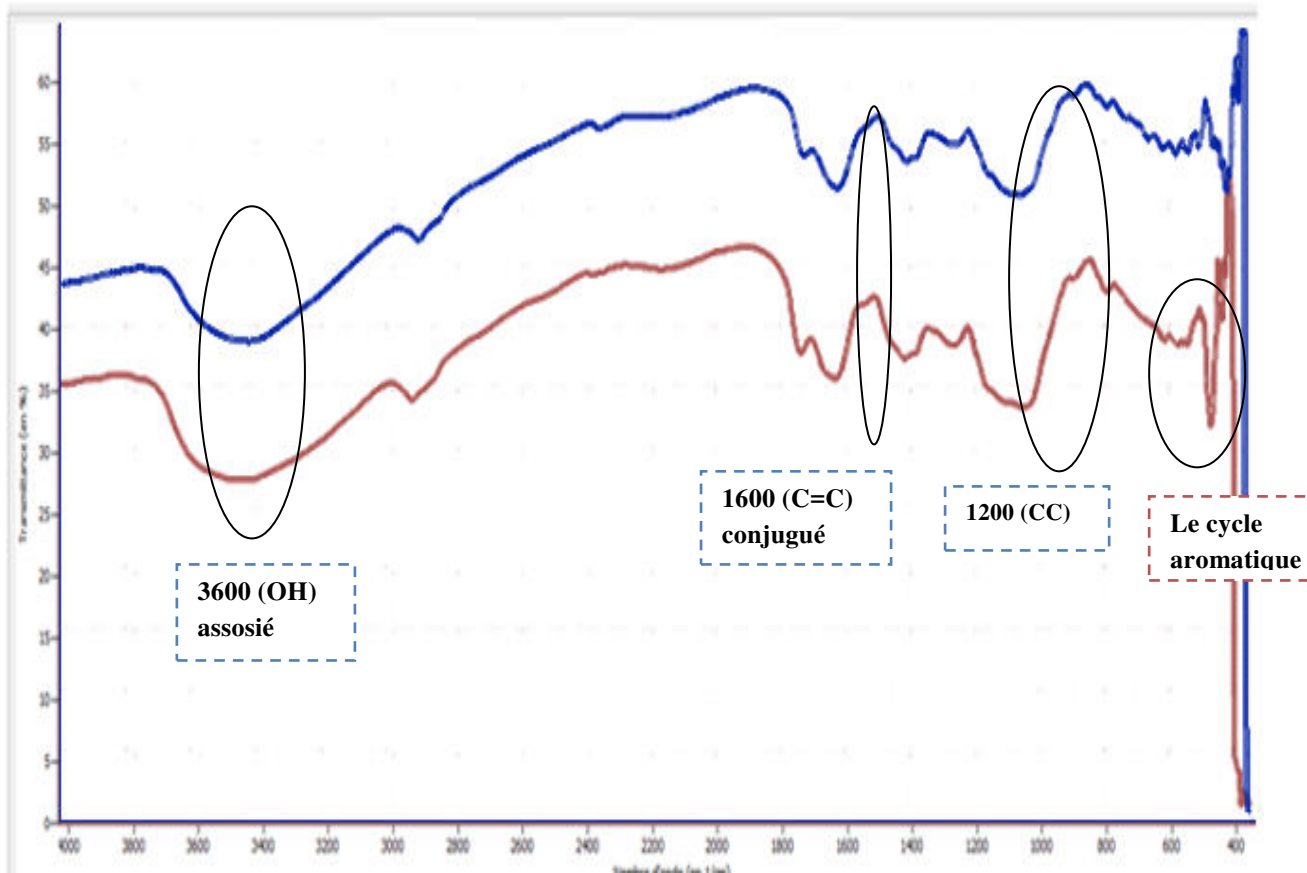


Figures. IV.6.spectre FTIR du xanthane natif



Figures. IV.7.spectre FTIR de XAPH

La superposition des deux spectres permet de mieux visualiser les groupements fonctionnels avant et après modification



Figures. IV.8. Spectres FTIR du xanthane avant et après modification

✓ Discussion :

L'analyse des spectres enregistrés du xanthane natif et fonctionnalisé semble pratiquement les mêmes, comme nous avons déjà souligné avec les spectres RMN, une légère différence constatée entre 1725 cm^{-1} qui caractérise le groupement carbonyle d'une ester et une légère bande vers 1713 cm^{-1} qui caractérise le groupement carbonyle d'un acide carboxylique à de faibles intensités.

IV.3. application du xanthane modifié comme émulsifiant en récupération assistée du pétrole :

IV.3.1. Etude du comportement de phase :

Dans cette étape préliminaire de l'étude de l'éventualité d'application du biopolymère modifié en récupération assistée du pétrole consiste à son aptitude à formuler des microémulsions dans des conditions bien particulières à savoir la température et la salinité. Cette étude est communément dénommée étude du comportement de phase.

Nous avons formulé des microémulsions par deux fluides non miscibles : une phase l'huileuse (le pétrole Algérien) et une phase aqueuse (eau) et notre agent dispersant la gomme de xanthane modifiée (XAPH).

Le protocole expérimental se résume comme suit: on procède à agitation très forte pour une bonne dispersion de la phase l'huileuse dans la phase aqueuse. L'étape suivante qui est indispensable pour une bonne formulation, c'est une augmentation de la température, de fait on a procédé à ramener nos formulations à 60 °C et 80°C dans une étuve. Les résultats ainsi trouvés sont présentés sur la Figure IV. 8- IV.10.

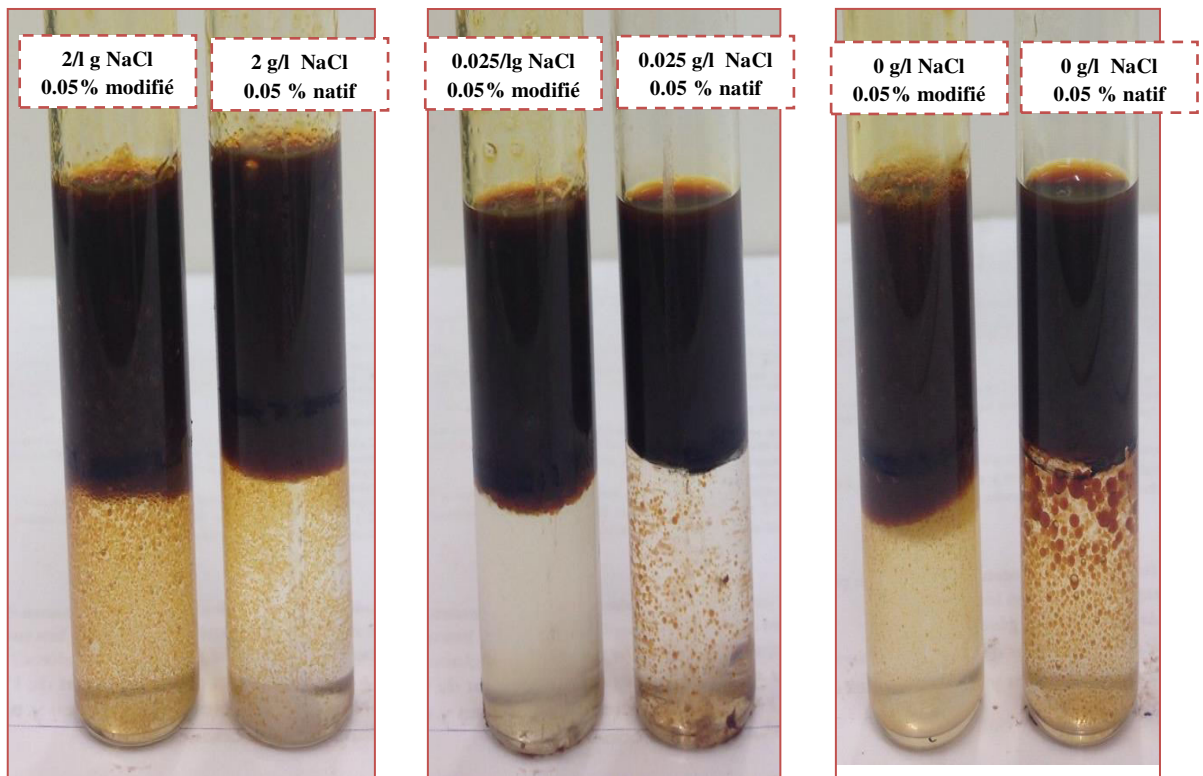


Figure. IV.9. Représentation de microémulsion de concentration 0.05% de xanthane avec du pétrole après 48 h de chauffage.

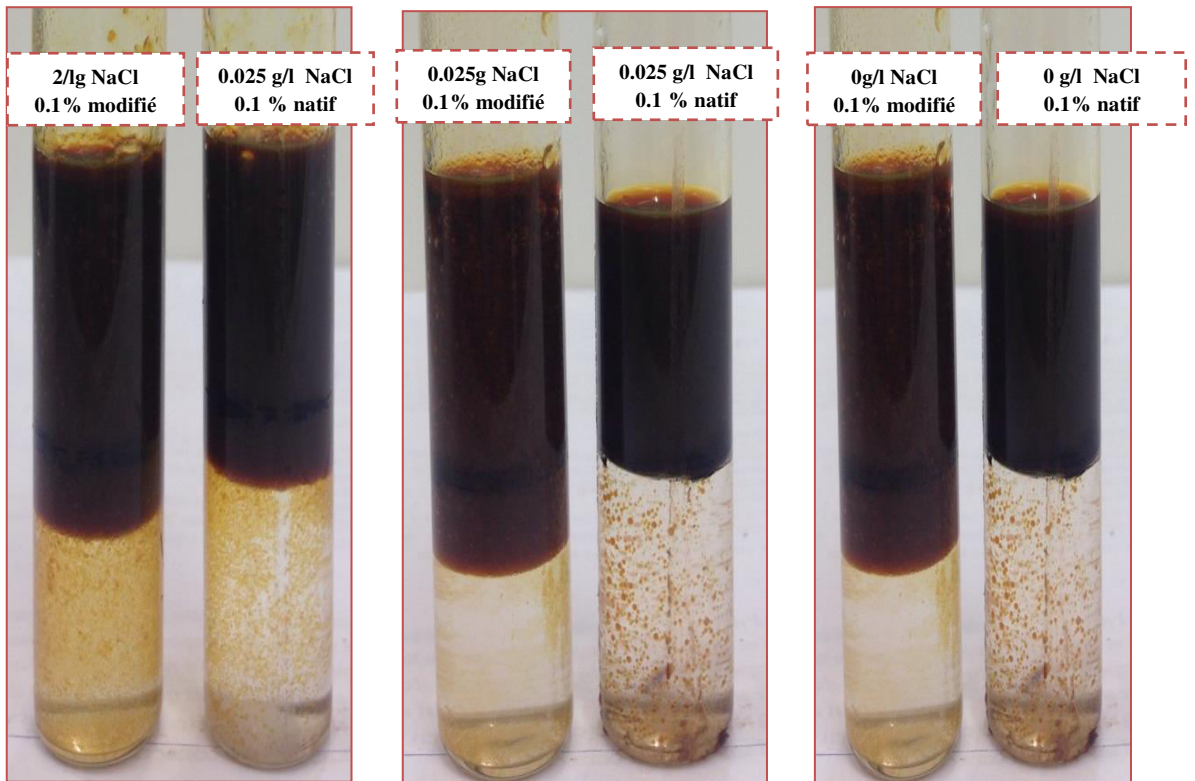


Figure.IV.10. Représentation de microémulsion de concentration 0.1% de xanthane modifié avec du pétrole après 48 h de chauffage.

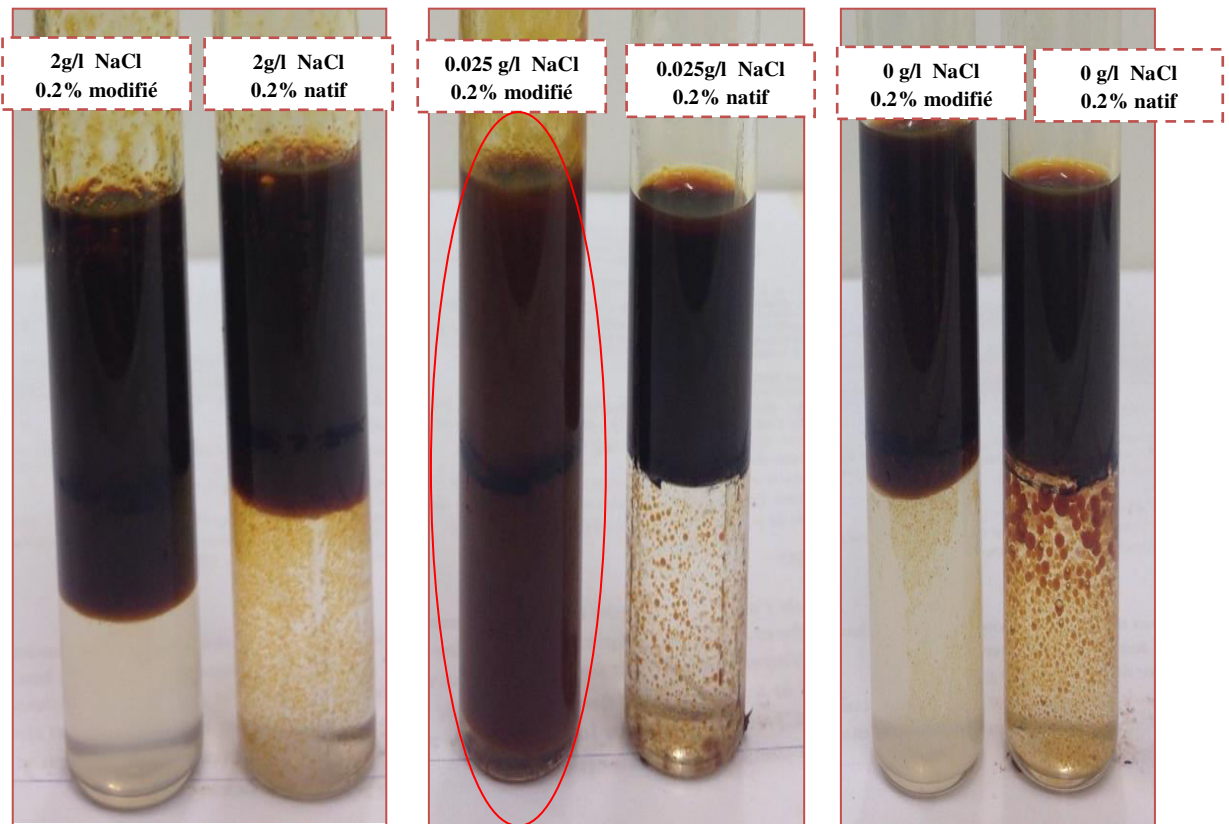


Figure. IV.11. Comportement de phase des différentes formulations pour concentration 0.2% de xanthane modifié à différentes concentrations en sel avec du pétrole après 48 h de chauffage.

✓ Discussion :

Sur la Figure IV.8, on a présenté les microémulsions formulées avec le xanthane à l'état natif et celui modifié à des concentrations massiques de 0,05 % en présence de sel pour faire varier la force ionique qui est un paramètre opérationnel primordial qui affecte la formulation des systèmes dispersés. Comme le montre la figure, à cette concentration, on remarque juste des systèmes diphasiques.

Par ailleurs, sur la Figure IV.9, on remarque que les formulations deviennent plus homogènes à une concentration de 0,1%, ce qui traduit les interactions de types hydrophobiques qui semblent accentuer la stabilisation. En revanche, le xanthane natif présente une très faible habilité à stabiliser le système.

En outre, comme le montre la Figure IV.10, on constate clairement la formation d'un système monophasique à 2000 ppm (0,2%) de XAPH et avec une concentration de NaCl de 0,025g/l. Ce résultat traduit les fortes interactions électrostatiques induites par la présence de sel dans le milieu, ou des interactions hydrophobiques entre le noyau aromatique et la phase organique, ou par des interactions stériques traduisant la transition de conformation de la macromolécule de XAPH. Cependant, le xanthane natif comme le montre la Figure IV.10 a toujours une faible affinité à stabiliser le système. De ce fait, le noyau aromatique présent sur la macromolécule est la pièce maîtresse qui module ces interactions. En revanche, il peut avoir une combinaison entre les mécanismes d'action ainsi qu'une synergie mutuelle, pour ce faire et avoir une meilleure résolution de ces systèmes complexes, les tests de rhéologie apporteront des informations supplémentaires.

IV.4. Tests de rhéologie :

Les figures IV.11-13 représentent les courbes d'écoulements du biopolymère modifié en fonction des conditions opératoires jugées optimales

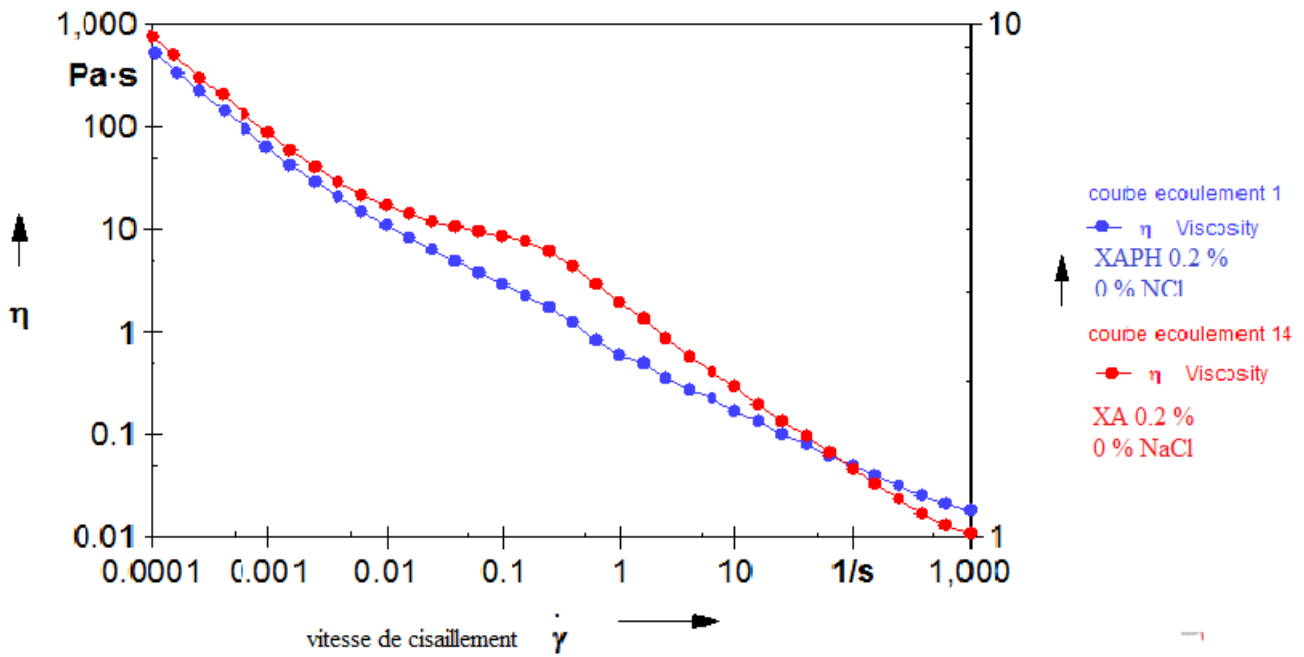


Figure. IV.12. courbes d'écoulements des XAPH et XA à 0.2 % avec 0% de NaCl

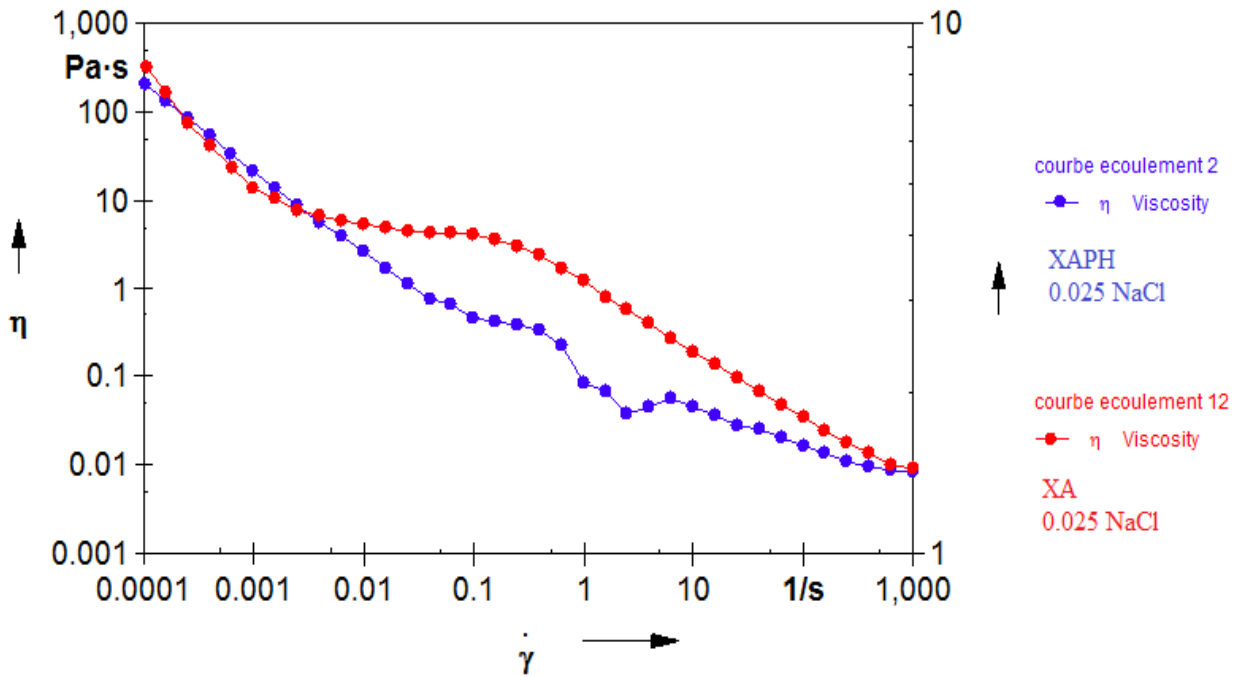


Figure. IV.13. courbes d'écoulements des XAPH et XA à 0.2 % avec 0.025 de NaCl

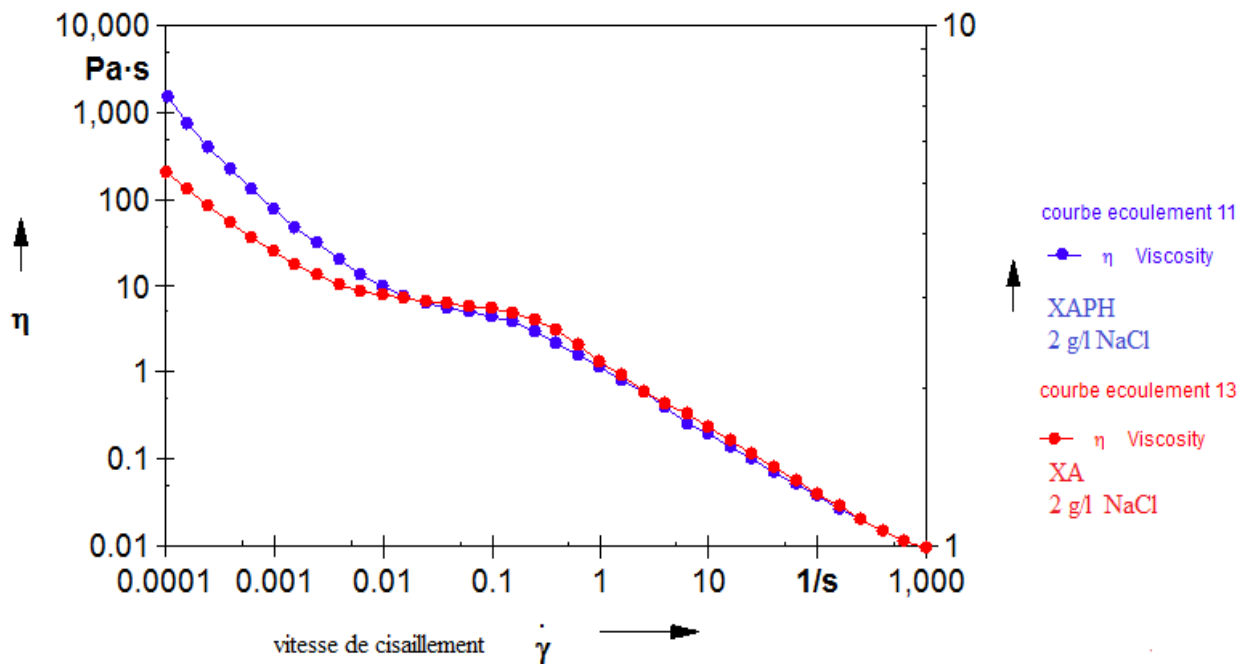


Figure. IV.14. courbes d'écoulements des XAPH et XA à 0.2 % avec 2 % de NaCl

✓ Discussion :

On analysant les courbes des Figures IV.11- IV.13, on remarque clairement que les deux biopolymères XAN et XAPH présentent toujours un comportement rhéofuidifiant, une viscosité apparente qui diminue en augmentant le taux de cisaillement. En outre, pour les faibles taux de cisaillement de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} , on constate aussi bien que pour le XAPH et le Xanthane natif, la présence d'électrolyte dans le système notamment le sel, a peu d'effet sur la viscosité apparente, où le même profil des courbes est conservé. Ce qui signifie que le XAPH a gardé pratiquement le même comportement rhéologique que celui de la macromolécule mère, qui est un résultat très important, où la macromolécule de xanthane native est connue de prédominer les systèmes dispersés par effet stérique. Par ailleurs, un résultat très important est remarqué sur la Figure IV. 14, du point de vue industriel, la formulation obtenue par le système XAPH/pétrole/NaCl présente pratiquement le même profil de viscosité apparente. En revanche, une légère différence est observée au taux de cisaillement très faible en présence de pétrole. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'interactions générées par le noyau aromatique (interactions hydrophobiques). Étant donné que le groupement hydrophobe de XAPH ayant une bonne

affinité avec la phase organique (pétrole) pour l'emprisonner dans un réseau tridimensionnel et comme conséquence, une viscosité apparente qui augmente un peu.

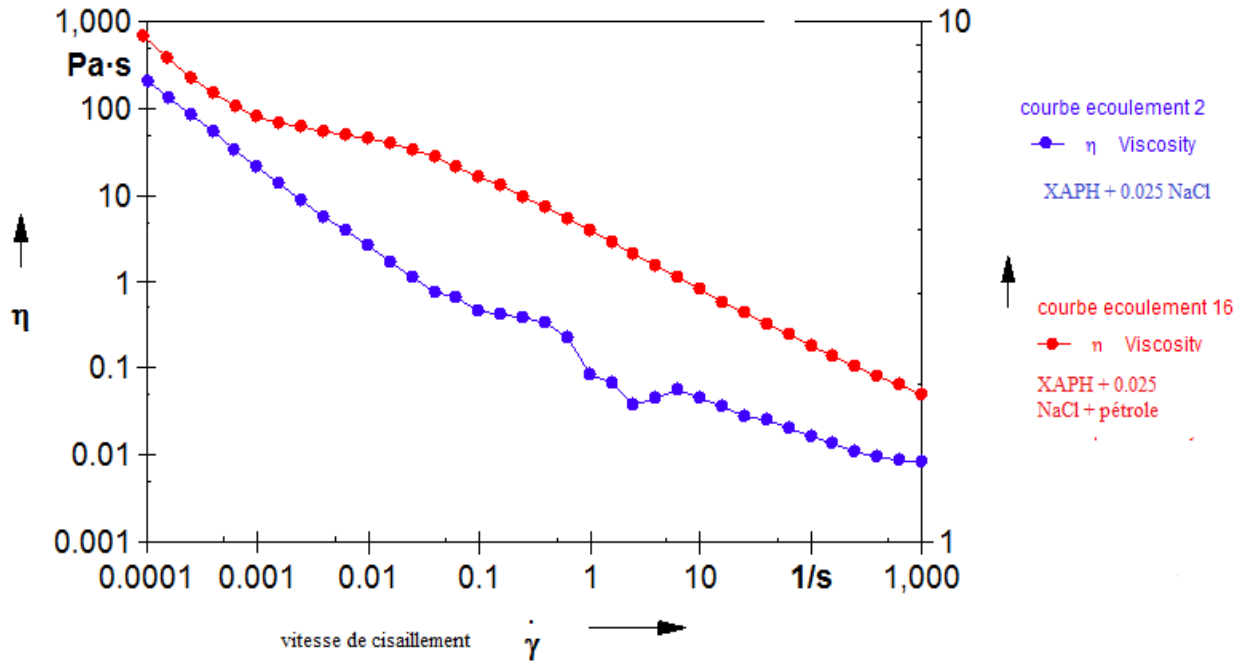


Figure. IV.15. courbes d'écoulements des XAPH aec le pétrole et XAPH à 0.2 % avec 0.025% de NaCl

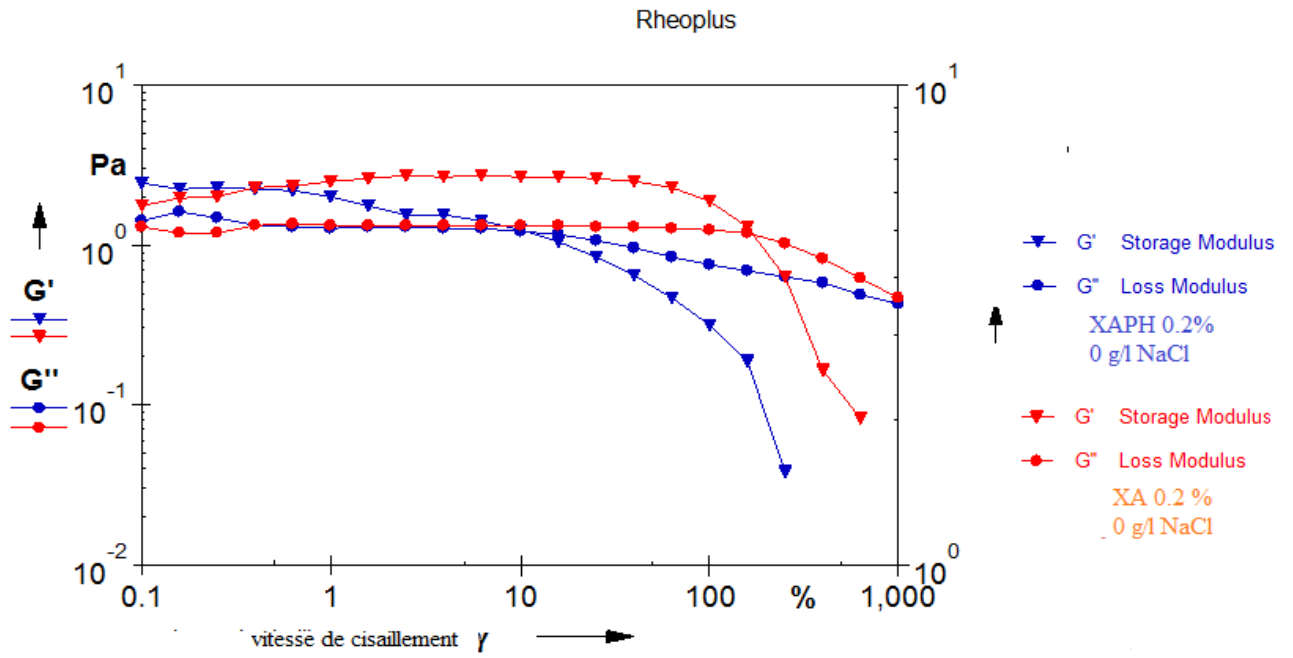


Figure.IV.16. courbe de viscoélasticité de XAPH et XA avec 0% de NaCl

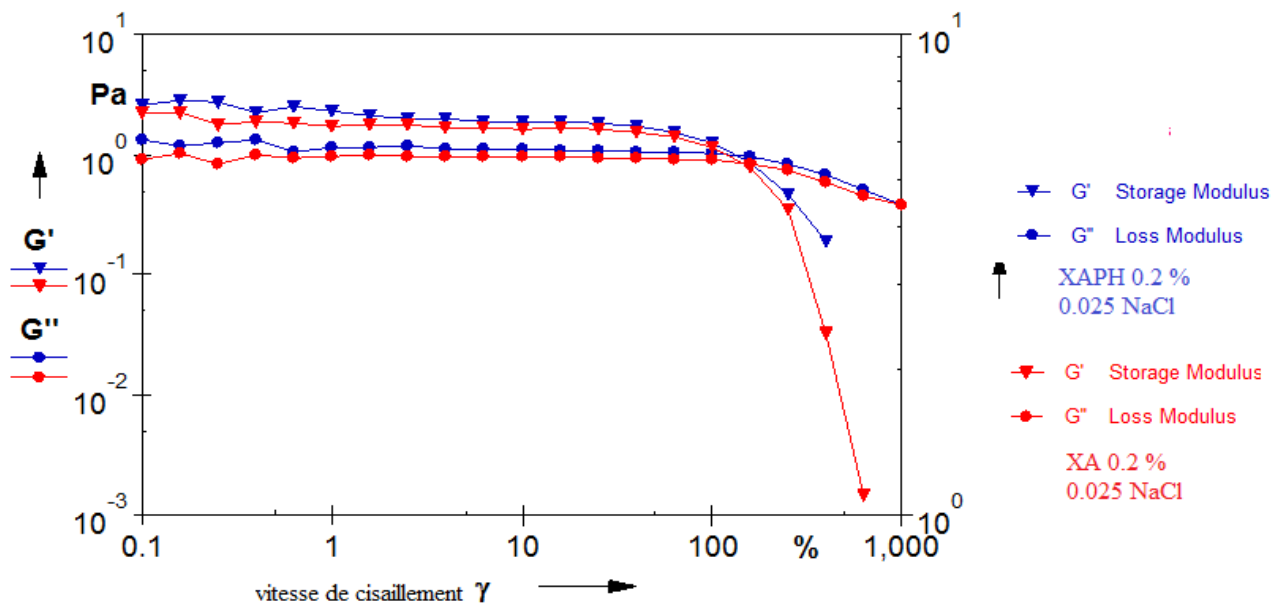


Figure.IV.17. courbe de viscoélasticité de XAPH et XA avec 0.025% de NaCl

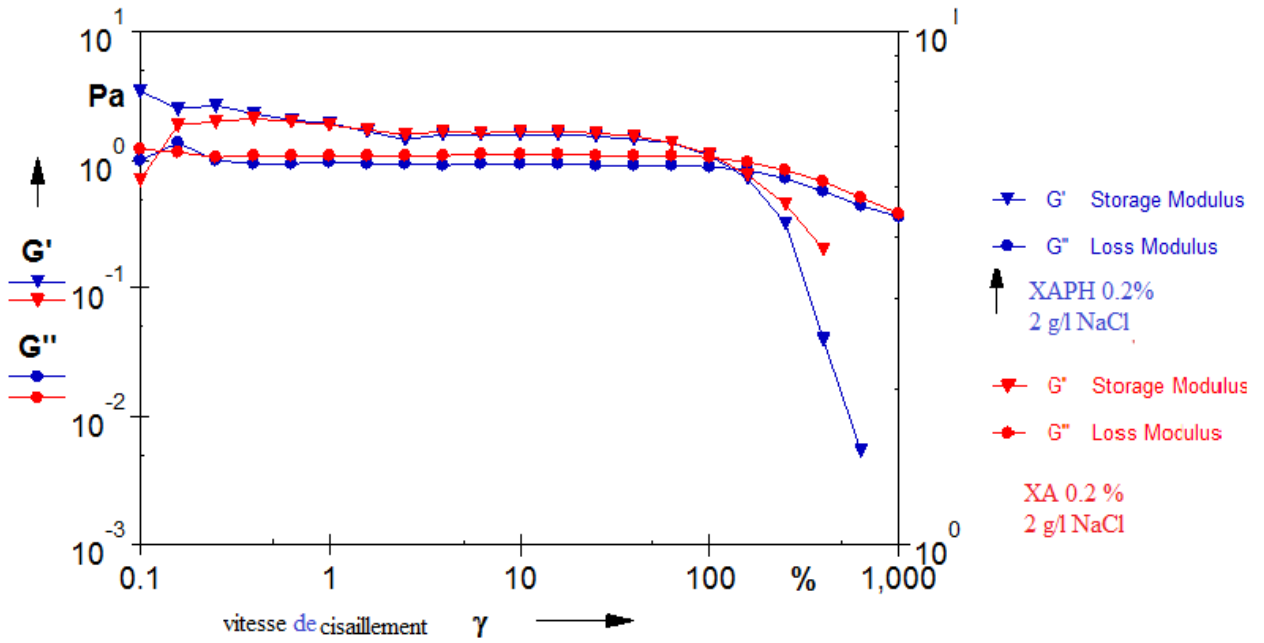


Figure.IV.18.courbe de viscoélasticité de XAPH et XA avec 0.025% de NaCl

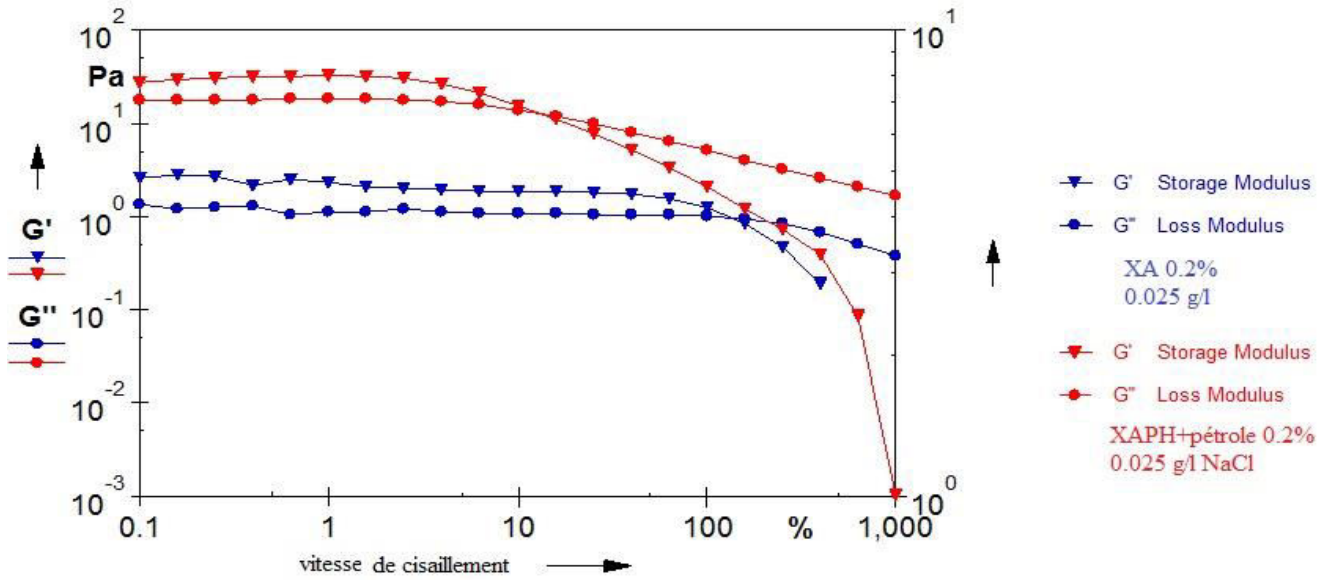


Figure.IV.19 .courbe de viscoélasticité de XAPH + pétrole et XA natif

En analysant les courbes de thixotropie des Figures IV.15- IV.18, on remarque clairement que la présence de sel a peu d'effet sur le module élastique G' ainsi que le

module visqueux, Cependant, la présence d'une phase organique dans le système augmente la viscosité de la formulation où l'on remarque que les module G' et G'' sur Figure IV.18 sont nettement supérieurs aux modules G' et G'' en absence de la phase organique, ce qui traduit la bonne affinité des XAPH envers le pétrole par des interactions hydrophobiques, ou probablement des interactions stériques, ou électrostatiques ou combinaison entre eux pour former un système dispersé. Ce résultat est en accord avec les courbes d'écoulements et confirme la bonne affinité du groupement hydrophobe avec la phase huileuse.

Tableau .IV.2. viscosités du XA et XAPH à différentes salinités

NaCl [g/l]	0	0.025	2
Viscosité [Pa.s] XA	744	319	198
Viscosité [Pa.s] XAPH	505	625	740

Les courbes de ramp températures :

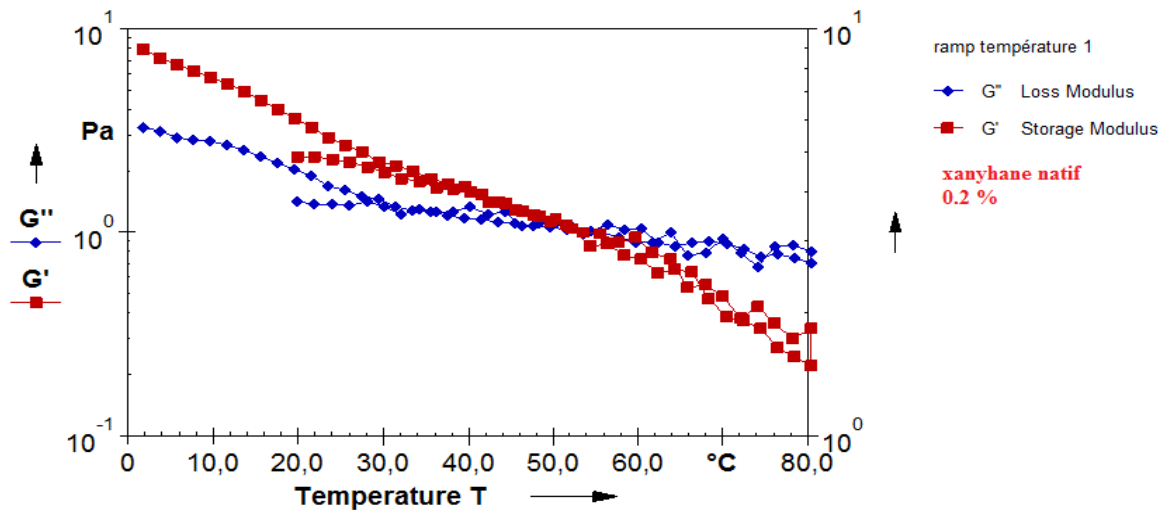


Figure IV.20. Représentation de la courbe de ramp température de xanthane natif

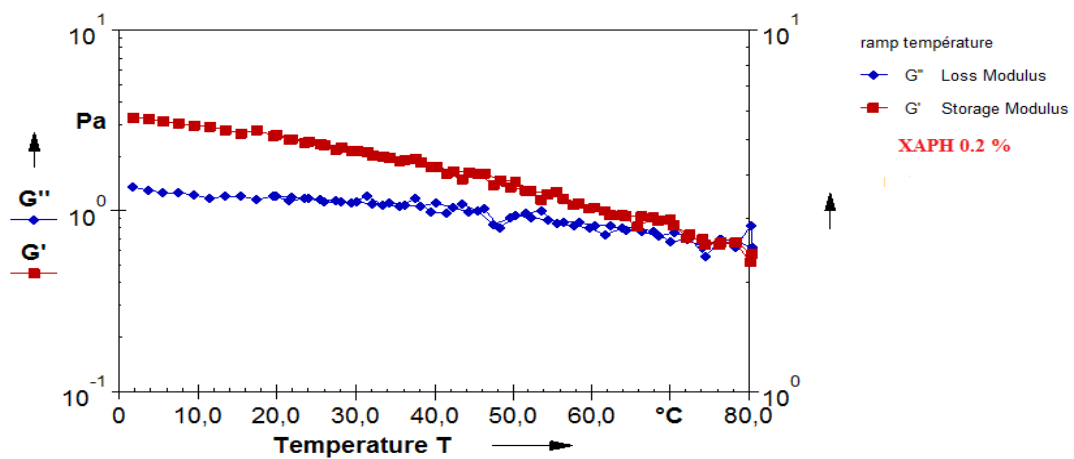


Figure IV.21. Représentation de la courbe de ramp température de xanthane natif

✓ Discussion :

D'après les courbes enregistrées ci-dessous, nous pouvons montrer que la structure a été déformée par effet de l'élévation de la température de xanthane, elle ne peut

pas se reformer par refroidissement, ce qui justifie que le xanthane natif n'est pas résistant à la température de 80 °C.

En revanche avec le xanthane modifié, une reformation de sa structure par l'effet de refroidissement, ce qui est démontré dans la courbe enregistrée, ceci est due à l'influence du groupement hydrophobique induit par la modification chimique qui rend la macromolécule plus résistante même à une température élevée atteignant 90 °C, ce qui est le cas pour nos gisements Algériens.

IV.5. Mesure des tensions interfaciales :

Afin de vérifier si le biopolymère exerce une action de surface, nous avons mesuré les tensions interfaciales dans les conditions préalablement citées. Les résultats sont peu concluants dans la mesure où elles restent très loin des valeurs attendues en récupération assistée du pétrole par voie chimique où les tensions interfaciales peuvent atteindre les 0.01 mN/m

La figure ci-après illustre les valeurs enregistrées, on remarque que le xanthane modifié provoque un abaissement de la tension interfaciale de 50% en fonction de la salinité, c'est ainsi que pour une concentration de 2000 ppm, la tension interfaciale a diminué jusqu'à 10 ppm pour une valeur initiale de 17.5 mN/m

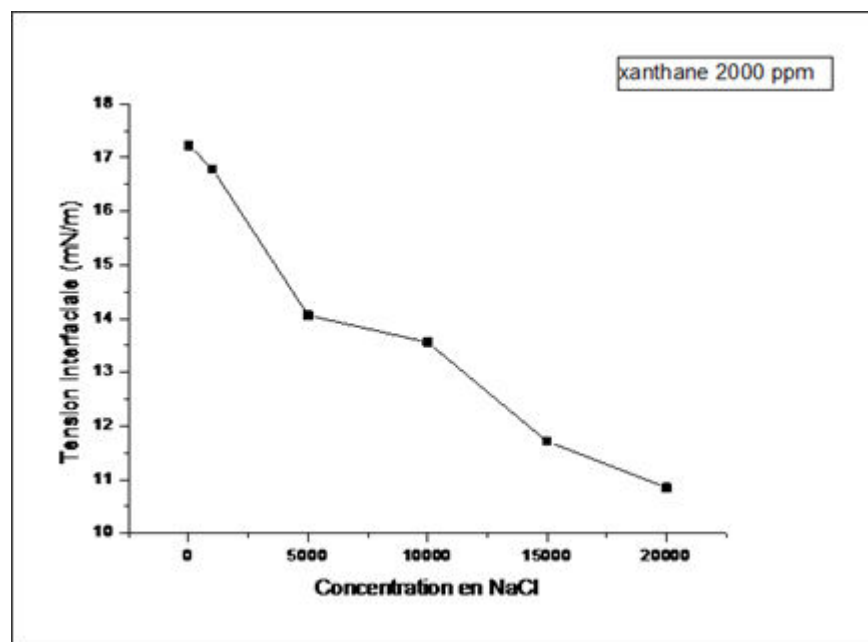


Figure IV.22. courbes de tension interfaciale de XAPH en fonction de NaCl

✓ Discussion :

Il semble que le xanthane modifié, en plus des interactions induites par les forces ioniques qui sont à l'origine du comportement remarquable de cette molécule qui change de conformations, présente une activité de surface justifiée par un abaissement de la tension interfaciale. Cet abaissement devient plus accentué pour les fortes teneurs en sel, ce qui peut être très intéressant pour les gisements à forte teneur en sel

Néanmoins, cette notion très importante pour les agents de surface mérite d'être plus approfondie afin de mieux expliquer la conformation du xanthane en solution et les paramètres générant son comportement.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette présente étude était la mise au point d'un biopolymère présentant un caractère amphiphile afin de l'utiliser en récupération assistée du pétrole par voie chimique

Dans une première étape, la réaction d'estérification du xanthane en phase organique avec le le Diméthylformamide comme solvant été réalisée à des températures qui dépassent les 50 °C. La fixation du groupement hydrophobe est réalisée par une réaction d'estérification avec une substitution nucléophile (SN) sur les groupements hydroxyles de la chaîne latérale macromoléculaire. Ce groupement a été mis en évidence par des analyses spectroscopiques telles que la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

L'application en récupération assistée du pétrole par voie chimique a consisté à une étape préliminaire sur l'étude du comportement de phase du polymère en présence de certaines conditions réelles du gisement à savoir la salinité et la température. Cette étude a révélé que :

- ✓ Le xanthane à l'état natif n'a aucune influence sur les paramètres physico-chimiques du système binaire pétrole/eau dans la gamme de salinité et températures étudiées. Deux phases distinctes ont été obtenues justifiant l'immiscibilité des systèmes, aucun changement n'a été observé au cours de 48H
- ✓ Par contre le xanthane modifié à une concentration de 0.2% en xanthane modifié et 0.025 % en NaCl, une solubilisation totale du pétrole dans la phase aqueuse a été enregistrée, la microémulsion obtenue est monophasique et c'est la plus recherchée en récupération assistée du pétrole. En absence de sel, le polymère se comporte comme à l'état natif
- ✓ Ce comportement remarquable du xanthane modifié a été attribué aux fortes interactions électrostatiques induites par la présence de sel dans le milieu et permettent ainsi de stabiliser le système

- ✓ L'étude rhéologique a mis en évidence le caractère rhéofluidifiant des systèmes étudiés. La présence de la phase organique dans le système influence la viscosité, résultats confirmés par les tests de thixotropie. Les courbes d'écoulements justifient clairement l'effet du groupement hydrophobe sur la phase organique.
- ✓ Les mesures des tensions superficielles montrent clairement que le biopolymère modifié présente des activités de surface par abaissement de la tension interfaciale eau/huile. Un abaissement de plus de 50% a été enregistré pour le système jugé optimal pour cette présente étude.

Enfin, le résultat le plus intéressant qui découle de cette présente étude est que pour les conditions de certains gisements Algériens, le xanthane modifié à très faible concentration (2000ppm) permet de solubiliser le pétrole dans l'eau. Ce qui permet de se prononcer sur l'aspect économique très important qui a toujours limité le recours aux biopolymères dans le domaine pétrolier.

Ce travail est très loin d'être achevé, il serait intéressant d'affiner l'étude par une étude systématique en optimisant les conditions opératoires par le tracé des diagrammes de phase et d'étudier la tolérance du xanthane modifié aux réelles conditions du gisement telles que la présence des sels divalents constituant la dureté de l'eau et les propriétés physico-chimiques des roches réservoirs.

La combinaison tensioactif/polymère en faibles concentration est un autre volet envisagée pour les travaux en perspectives.

Enfin, l'Algérie est un pays qui comme le reste du monde a adopté une stratégie pour l'équilibre socio-économique. Les gisements déjà exploités constituent la nouvelle issue pour une récupération chimique. La découverte de nouveaux agents d'injection naturels et à bas prix représente un nouveau challenge pour les entreprises pétrolières et pour les chercheurs dans ce domaine.

REFERENCES

- [1] SKENDER , A ,« chemical functionalization of xanthane gum for the dispersion of double-walled carbon nanotubes in water » ; Blida ; 2016r
- [2] DJEDRI-BANI, S, « interaction tensioactifs / polymères et leurs influence sur le comportement de phases , application a la récupération assistée du pétrole », Blida ; Février 2015
- [3] Neel, J., “Structure Chimique des Polyosides”, Exposés de Chimie Macromoléculaire, Ed. Gauthier Villar, Paris, (1965).
- [4] Binkley,R.W.,“Modern Carbohydrate Chemistry”, MarcelDekker, New York, (1988).
- [5] Nishiyama, Y., Langan, P., Chanzy. H., “Crystal Structure and Hydrogen-Bonding System in Cellulose I β from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber”, Journal of American Chemical Society, V. 124, n° 31,(July 2002), 9074-9082.
- [6] Nishiyama, Y., Sugiyama, J., Chanzy, H., Langan, P., “Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction”, Journal of American Chemical Society, V.125, n°47,(November2003), 14300-14306.
- [7] Glicksman, M., “Gum technology in the food industry”, Academic Press, New York, (1969), 555.
- [8] Xiong, G., Cheng, W., Ye, L., Du, X., Zhou, M., Lin, R., Geng, S., Chen, M., Corke, H., Cai, Y.-Z., “Effects of konjacglucomannan on physicochemical properties of myofibrillar protein and surimi gels from grass carp (*Ctenopharyngodonidella*)”, Food Chemistry, V. 116, n°2, (September 2009), 413-418.
- [9] Morris V.J., Stephen A.M.,“Food polysaccharides and their applications”, Marcel-Dekker edition, 34, New York, (1995).
- [10] Rekharsky, M.V., Inoue, Y., “Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins”, Chemical Reviews, V.98, (1998), 1875-1917.
- [11] Hedges, A.R., “Industrial Applications of Cyclodextrins”, Chemical Reviews, V.98, (1998), 2035-2044.
- [12] Uekama, K., Hirayama, F., Irie, T., “Cyclodextrin Drug Carrier Systems”, Chemical Reviews, V.98, n°5, (June 1998), 2045-2076.
- [13] Armspach, D., Matt, D., “Metal-capped α -cyclodextrins: the crowning of the

- oligosaccharide torus with precious metals'', Chemical Communications, n°12, (1999), 1073-1074.
- [14] from *Xanthomonas campestris* ", Carbohydrate Research, vol. 45, 275-282 (1975).
- [16] Sato, T., Norisuye, T., Fujita, H., " Double-stranded helix of xanthan : dimensional and hydrodynamic properties in 0,1 M aqueous NaCl ", Macromolecules, vol. 17, 2696-2700 (1984).
- [17] Capron, I., Brigand, G., Muller, G., " About the native and renatured conformation of xanthan exopolysaccharide ", Polymer, vol. 38, 5289-5295 (1997).
- [18] Liu, W., Sato, T., Norisuye, T., Fujita, H., " Thermally induced conformational change of xanthan in 0,01 M aqueous sodium chloride ", Carbohydrate Research, vol. 160, 267-281 (1987).
- [19] Norton, I.T., Goodball, D.M., Frangou, S.A., Morris, E.R., Rees, D.A., " Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide ", Journal of Molecular Biology, vol. 175, 371-394 (1984).
- [20] Capron, I., " Traitement thermique des moûts de fermentation et organisation moléculaire du xanthane, conséquences rhéologiques ", Thèse de doctorat, Rouen, France (1996).
- [21] Sealey, J.E., Frazier, C.E, Samaranayake, G., Glasser, W.G, "Novel cellulose derivatives. V. Synthesis and thermal properties of esters with trifluoroethoxy acetic acid'', Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, V. 38, n° 3, (February 2000), 486-494.
- [22] Sioumis, A.A., Wallis, A.F.A., Puri, V.P., "Chemical celluloses derived from *Pinus radiata* wood pulps for nitrocellulose preparation'', Polymer International, V. 25, n° 4, (1991), 203-209.
- [23] Talába, P., Sroková, I., Hodul, P., Ebringerová, A., "New Procedure for the Preparation of Cellulose Esters with Aromatic Carboxylic Acids'', Chem. Papers, V. 50, n° 6, (May 1996), 365-368.
- [24] Yang, C.Q., Wang, X., "Formation of Cyclic Anhydride Intermediates and Esterification of Cotton Cellulose by Multifunctional Carboxylic Acids: An Infrared Spectroscopy Study'', Textile Research Journal, V. 66, n° 9, (September 1996), 595-603.
- [25] Finelli, I., Chiess, E., Galesso, D., Renier, D., Paradossi, G., "Gel-like structure of a hexadecyl derivative of hyaluronic acid for the treatment of osteoarthritis'',

- Macromolecular Bioscience, *Macromolecular Bioscience*, V. 9, n° 7, (July 2009), 646-653.
- [26] Creuzet, C., Kadi, S., Rinaudo, M., Auzély-Velty, R., “New associative systems based on alkylated hyaluronic acid. Synthesis and aqueous solution properties”, *Polymer*, V. 47, n° 8, (April 2006), 2706-2713.
- [27] Lodige, W., Lodige, F., Lucke, J., Lipp, E., “Process for the preparation of cellulose alkyl ethers”, US Patent, 4117223, (September 1978).
- [28] C. J. Rulison, R. Y. Lochhead, Kinetic study of the adsorption of nonionic and anionic surfactants and hydrophobically modified water-soluble polymers to oil-water interfaces, *ACS Symposium Series* 1995, 615, 280-313.
- [29] E. Rotureau, E. Marie, E. Dellacherie, A. Durand, From polymeric surfactants to colloidal systems (3): Neutral and anionic polymeric surfactants derived from dextran, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 2007, 301, 229-238.
- [30] Thomas S. Enhanced Oil Recovery : An Overview. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 2008; **63**: 9-19.
- [31] Terry R. Enhanced oil recovery. In: Robert A Meyers, ed. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Academic Press, 2000; 503-18.
- [32] Jorge Antonio Avendano Benavides . *Viscoelasticite et recuperation ameliorée du petrole*, 2012 ;14-16.
- [33] Salager, JL. *Recuperacion Mejorada del Petroleo*. ULA. [S357-C]. 2005. Merida. Cuadernos FIRP.
- [35] Needman R, Doe P. Polymer Flooding Review. *SPE Journal of Petroleum Technology* 1987; SPE 17140.
- [36] Zirnsak MA, Boger DV. Axisymmetric entry flow of semi-dilute xanthan gum solutions: prediction and experiment. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 1998; 79: 105-36.
- [37] Kohler N, Chauveteau G. Xanthan Polysaccharide Plugging Behavior in Porous Media - Preferential Use of Fermentation Broth. *SPE Journal of Petroleum Technology* 1981; SPE 7425.
- [38] Bonn D, Meunier J. Viscoelastic Free-Boundary Problems: Non-Newtonian Viscosity vs Normal Stress Effects. *Physical Review Letters* 1997; 79: 2662-5.
- [39] Becher, P., Fishman, M. M., “Emulsions—Theory and Practice”, *Journal of The*

- Electrochemical Society, V. 106, n°4, (1959), 108C.
- [40] Guering, P.H., “Etude Structurale des Microémulsion par Effet Keer et Resonance Magnetique Nucléaire ”, thèse de doctorat de l’université Paris-sud, (1985).
- [41] Wade, W.H., Morgan, J.C., Schechter, R.S., Jacob-son, J.K., Salager, J.L., “Interfacial Tension and Phase Behaviour of Surfactant Systems.”, Soc. Pet. Eng. J, V. 18, n° 4, (1978), 242-252.
- [42] Healy, R.N., reed, R.L., Stenmark, D.G., “Multiphase Microémulsions Systems ”, Soc. Pet. Eng. J, V. 16, n° 3 ,(1976), 147-160.
- [43] Ruckenstein, E., Chi, C. H., “Stability of microemulsions”, Chem. Soc., Faraday Trans. 2, V. 71, (1975), 1690-1707.
- [44] Poré, J., “Emulsions, Microémulsions, Emulsions Multiples.”, Editions Techniques des Industries des Corps Gras, Neuilly, (1992), 20-75.62. Shinoda, K., Kunieda, H., “Phase Properties
- [45] Taugbol, K., Ly, Tai.Van., Austad, T., “Chemical Flooding of Oil Reservoirs 3.Dissociative Surfactant-Polymer Interaction with a Positive Effect on Oil Recovery”, Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects, V.103, n° 1-2, (1995), 83-90.
- [46] Samanta, Abhijit., Ojha, Keka; Sarkar, Ashis; Mandal, Ajay., “Surfactant and Surfactant-Polymer Flooding for Enhanced Oil Recovery”, Advances InPetroleum Exploration And Development, V.2, n°1, (2011), 13-18.
- [47] Siano, D.B., Bock, J., “A Polymer-Microemulsion Interaction: The Coacervation Model”, Journal of Colloid and Interface Science, V.90, n°2, (1982), 359-372.
- [48] Gabitto, J., “Surfactant-Polymer Interaction for Improved Oil Recovery”, Fossil energy, Prairie view A&M University, Texas, (1998).
- [49] Austad, T., Ekran, S., Fjelde, I., Taugbøl, K., “Dynamic Adsorption of Surfactant on to Sandstone Cores From Injection Water with and Without Polymer Present”, chemical flooding of oil reservoirs Part 9, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng., V.127, n°1-3, (1997), 69-82.
- [50] Strand, S., Standnes, D.C., Austad, T., “Spontaneous Imbibition of Aqueous Surfactant Solutions into Neutral to Oil-Wet Carbonate Cores: Effects of Brine Salinity and Composition”, Energy & Fuels, V.17, n° 5,(2003), 1133-1144.

- [51] Hamcerencu, M., Desbrieres, J., Popaa, M.,Khoukhh, A.,Riessc, G., ‘‘New unsaturated derivatives of Xanthan gum: Synthesis and characterization’’, Polymer, V. 48, n° 7, (March 2007), 1921-1929.