

UNIVERSITE DE BLIDA -1-

Faculté De Technologie

Département De Génie des procédés

THESE DE DOCTORAT

En Génie Chimique

INTERACTION TENSIOACTIFS / POLYMERES ET LEURS
INFLUENCE SUR LE COMPORTEMENT DE PHASES :
APPLICATION A LA RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE.

Présenté par

DJEDRI-BANI Safia

devant le jury composé de :

| | | |
|-----------|--------------------------------------|-----------------------|
| O.BOURAS | Professeur, U. de Blida-1- | Président |
| A.KHELIFA | Professeur, U. de Blida-1- | Examineur |
| M. KREA | Professeur, U. yahia fares Medea | Examineur |
| M.KHODJA | directeur de recherche CRD Sonatrach | Examineur |
| R.ISSAADI | Professeur, U. de Blida-1- | directeur de thèse |
| D. LECERF | Professeur, U. de Rouen, France | co-directeur de thèse |

Blida, Février 2015

ملخص :

ركز العمل المنجز في إطار رسالة الدكتوراة في اعداد أوساط منظمة مثل المستحلبات الدقيقة، زيت في الماء، هذه النظم مستقرة منظارا للديناميكية الحرارية ويكون لها توتر بيني منخفض جدا. في هذه الدراسة تم البحث عن المستحلبات الدقيقة المسماة نوع برسم مخططات الطور. تأثير الملوحة يوضح وجود القيمة المثلى من كلوريد الصوديوم التي من أجلها التوتر البيني يأخذ القيم الدنيا في حدود تم قياس وحساب خصائص أخرى من أجل فهم أفضل لهذه الأنظمة المصاغة صيغت نوعين من المستحلبات الدقيقة، الأولى (ME) حضرت بواسطة مادة فعالة أيونية مصنعة من قص النفط والثانية (ME²) حضرت بواسطة مادة فعالة أيونية تجارية (SDBS) تطبيق أنظمة المستحلبات الدقيقة في أكثر من مجال في الصناعة وخاصة في مجال الاستخلاص المعزز للنفط. ولكن لزوجة هذه الأنظمة (10^{-3} سائلة كالماء) مما يثير مشكلة كبيرة خلال الحقن بسبب تشققات الصخور الخزنة، ولذلك من الضروري زيادة نسبة لزوجة هذه المستحلبات الدقيقة. من الضروري زيادة نسبة الزوجة هذه المستحلبات الدقيقة، ان إضافة متع Penta-1-ol / SDBS ثب في الماء مثل هيدروكسيل اتيل سليلوز (HEC) و نضيره هيدروكسيل اتيل سليلوز معدل المائية الرهايبية (hmHEC) بنتت فعاليتها لكن يجب استخدامه بكثير من الحثيات نظرا لكبر كتلته و نصف قطره الدوران. قد أجريت ونقشة دراسة لفهم التفاعلات القائمة بين محاليل المادة الفعالة ومتعدد الأجزاء من جهة وبين المستحلبات الدقيقة ومتعدد الأجزاء من جهة أخرى. في هذه الدراسة تمكنا من تبيان ان إضافة متعدد الأجزاء (HEC, hmHEC) لا يمكن تنفدها على كافة انظمة المستحلبات الدقيقة، ماء في الزيت نوع في حين ان المستحلبات الدقيقة (ماء (محلول ملحي)) / propa-1-ol/ DS (gasoil) تعطي رد فعل ايجابي باضافة متعدد الأجزاء مبديا لزوجة مثيرة للاهتمام وتضافر جيدة، النضم (محلول ملحي) / (SDBS) (soltrol 130/ butan-1-ol) و (ماء(محلول ملحي) / soltrol 130/SDBS/penta-1-ol) تبيان فصل تميزي في الطور و بالتالي انخفاض في الكفاءة. على صعيد آخر فان إضافة متعدد الأجزاء المعدل الرهايبية ضعيفة الامفييلية يعطي فصل ترابطي في الطور. تم إجراء التحليل الطيفي للأشعة السينية (SAXS) و ذلك من اجل التعميق في فهم عدم توافق المسافات بين الأجسام التي حصلنا عليها. تأثير التغيرات في التفاعلات الكهروستاتيكية عن تخفيف من المستحلبات الدقيقة بالماء المقطر نوقشت.

RESUME

Le travail de recherche effectué au cours de ces années de doctorat a mis l'accent sur la préparation de milieux organisés tels que les microémulsions huile dans eau. Ces systèmes sont thermodynamiquement stables et présentent des tensions interfaciales très basses. Dans cette étude, des systèmes microémulsions dits type Winsor III ont été recherchés par le tracé de diagramme de phase. L'effet de la salinité démontre l'existence d'une valeur optimale en NaCl pour laquelle la tension interfaciale prend des valeurs minimales de l'ordre de 10^{-4} mN/m. D'autres propriétés ont été mesurées et calculées afin de mieux définir les systèmes formulés.

Deux types de microémulsions ont été formulés, le premier (ME) avec un tensioactif anionique synthétisé à partir d'une coupe pétrolière, le second (ME') avec un tensioactif commercial (SDBS). L'application de ces systèmes microémulsions est très recherchée dans plus d'un domaine de l'industrie et surtout dans le domaine de la récupération assistée du pétrole mais leur faible viscosité (< 10 mPa.s, aussi fluide que de l'eau) pose de gros problèmes du fait des fissurations de la roche réservoir qui engendre des pertes importantes lors de l'injection, il est donc indispensable d'augmenter la viscosité de nos microémulsions. L'ajout de polymère hydrosoluble tel que l'hydroxyéthylcellulose (HEC) et son homologue hydroxyéthylcellulose hydrophobiquement (hmHEC) modifié s'avère efficace mais leur utilisation doit être effectuée avec beaucoup de réserve vue la masse et le rayon de giration de ces derniers. Une étude de compréhension des interactions existantes entre les solutions tensioactifs/ biopolymères d'une part et d'une autre part entre solutions microémulsions /polymères ont été effectuées et discutées. On a pu démontrer ainsi que l'addition des polymères (HEC, hmHEC) ne peut être effectuée sur tous les systèmes microémulsions huile dans l'eau type Winsor III alors que les

microémulsions (eau (saumure/ tensioactif synthétisé/propan-1-ol/gasoil) réagissent positivement à l'ajout du polymère donnant des viscosités intéressantes et une bonne synergie. L'addition d'homopolymères (HEC) aux systèmes (eau (saumure)/SDBS/butan-1-ol/soltrol130) et (eau (saumure) /SDBS/pentan-1-ol/soltrol 130) conduit à une séparation de phase d'ordre ségrégative avec une phase riche en polymère et donc une diminution de l'efficacité. En revanche, l'addition de polymères hydrophobiquement modifiés (hmHEC) qui sont faiblement amphiphile, induit une séparation de phase associative.

Une analyse par spectroscopie de rayon X à petit angle (SAXS) a été réalisée afin d'approfondir la compréhension de cette incompatibilité des mesures des distances inter-objet ont été obtenus, l'effet de la variation des interactions électrostatique par la dilution des microémulsions a été discuté.

Abstract

The work done during these years of PhD focused on the preparation of organized media such as oil-in-water microemulsions, these systems are thermodynamically stable and exhibit very low interfacial tensions. In this study of microemulsions systems called Winsor III type were searched by the route of the phase diagram. The effect of salinity demonstrates the existence of an optimum value of NaCl for which the interfacial tension takes minimum values on the order 10^{-4} mN / m⁻¹. Other properties were measured and calculated in order to better define the formulated systems. Two types of microemulsions were formulated, the first (ME) with anionic surfactant synthesized from petroleum cut, the second (ME') with commercial surfactant (SDBS).

The application of these microemulsion systems is searched in more than one domain of industry and especially in the domain of enhanced oil recovery but their low viscosity (<10mPa.s, as fluid as water) poses big problems due to cracking of the reservoir rock which causes significant losses during injection. It is therefore essential to increase the viscosity of our microemulsions, the addition of water-soluble polymer such as hydroxyethyl cellulose and her counterpart hydroxyethyl cellulose hydrophobically modified, turns effective but their use must be carried out with great reserve, sight their mass and their radius of gyration.

A comprehension study of existing interactions between surfactant solutions / biopolymers one hand and between microemulsion solutions / polymers on the other hand were carried out and discussed. During this study, it could be demonstrated that the addition of polymer (HEC HMHEC) cannot be carried out on all oil in the water microemulsion systems type Winsor III. Whereas microemulsions (water (brine / synthesized surfactant / propan-1-ol / gasoil) reacted positively to the addition of the polymer giving interesting viscosities and good synergy, the systems (water (saumure/SDBS/butan-1-ol/soltrol 130) and (water (saumure/SDBS/ pentan-1-

ol/soltrol 130) show segregated phase separations for the homopolymer (HEC) and associative for the hydrophobically modified polymer (hmHEC).

An analysis by X-ray scattering at small angle (SAXS) was performed in order to deepen the understanding of this principle measures of inter-object distances obtained, the effect of changes in electrostatic interactions by dilution of microemulsions was discussed.

REMERCIEMENTS

J'exprime ma plus sincère reconnaissance au Professeur R. ISSAADI, qui a dirigé mon travail de recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide, les conseils, les critiques et le suivi de ce travail, pour la patience et la compréhension dont il a fait preuve et pour m'avoir fait profiter de son expérience et de sa grande compétence.

Professeur N. Moulay Mustepha a également supervisé cette thèse. Ses conseils avisés et sa pertinence dans le domaine de la formulation ont permis de faire avancer ce travail.

Ma gratitude s'adresse au Professeur D. Le Cerf, responsable de l'équipe SCC du laboratoire Polymères, Biopolymères et surfaces à l'université de Rouen, pour la confiance qui m'a accordé en m'accueillant au sein de son équipe. Les séances de travail effectuées avec lui et avec le professeur L. Picton m'ont été d'un grand soutien, précisément les analyses effectuées sur la SEC/MALLS, en particulier leur approche des questions scientifiques restera pour moi un exemple. Je les remercie très chaleureusement.

Mes remerciements s'adressent également à l'équipe du département chimie et physico-chimie appliqué de l'IFPen, sous la direction du professeur J.F. Argillier pour leur gentillesse et leur soutien lors de mes stages effectués au sein de leurs laboratoires. Merci à Loïc barré pour les fits de la SAXS (même s'il manque quelques-uns).

L'ensemble des enseignants, ingénieurs et techniciens, responsable de la bibliothèque et administrateurs du département de chimie Industrielle trouveront dans cette thèse ma plus grande gratitude pour leur sympathie et disponibilité, merci.

Je remercie ma grande famille (ma mère, mes frères et sœurs) pour leurs encouragements ainsi que ma petite famille pour leurs soutiens (merci Bessma, merci Nerdjes). Enfin merci M'hamed Bani d'avoir toujours été à mes côtés pour partager des instants parfois difficile.

C'est aux parents que sa revient tout le mérite. Ca me tient à cœur de dédier le fruit de mes longues études à la mémoire de mon cher père, Djedri Ahmed.

Table des matières

| | |
|--|----|
| Introduction | 13 |
| Chapitre 1 : Rappels théoriques | |
| 1.1. Les tensioactifs | 18 |
| 1.1.1. Généralités | 18 |
| 1.1.2. Classification des tensioactifs | 19 |
| 1.1.3. Propriétés des tensioactifs en solution | 21 |
| 1.2. Les microémulsions | 30 |
| 1.2.1. Représentation des microémulsions | 32 |
| 1.2.2. Paramètres influençant la formulation de la microémulsion | 35 |
| 1.3. Les polymères | 38 |
| 1.3.1. Les biopolymères cellulosiques | 39 |
| 1.3.2. Les degrés de substitution | 41 |
| 1.3.3. Polysaccharides en solution aqueuse | 42 |
| 1.3.4. Les propriétés des biopolymères | 44 |
| 1.3.5. Interaction polymère hydrosoluble-tensioactif | 47 |
| 1.4. Application des systèmes microémulsions polymères dans le domaine de la récupération assistée du pétrole. | 52 |
| Chapitre 2. Matériels et méthodes | |
| 2.1. Matériels | 57 |
| 2.1.1. Tensioactifs | 57 |
| 2.1.2. Cotensioactifs | 59 |
| 2.1.3. Les Huiles | 60 |
| 2.1.4. Les biopolymères | 60 |
| 2.1.5. Préparation des microémulsions | 62 |
| 2.2. Techniques expérimentales | 63 |
| 2.2.1. Caractérisation des tensioactifs synthétisés | 63 |

| | |
|--|-----|
| 2.2.2. Caractérisation des microémulsions | 64 |
| Chapitre 3. Propriétés en milieux aqueux des tensioactifs anioniques | |
| 3.1. Caractérisation des tensioactifs synthétisés | 76 |
| 3.1.1. Caractérisation structurale | 76 |
| 3.1.2. Caractérisation physicochimique | 81 |
| 3.1.3. Conclusion | 86 |
| 3.2. Caractérisation du tensioactif Commerciale | 87 |
| 3.2.1. Effet du sel sur la CMC | 88 |
| 3.2.2. Effet de la température sur la CMC | 90 |
| 3.2.3. Effet de l'ajout de l'alcool sur la CMC | 91 |
| 3.2.4. Conclusion | 93 |
| Chapitre 4 : Propriétés en milieux aqueux des biopolymères neutres | 94 |
| 4.1. Caractérisation structurelle de biopolymères | 95 |
| 4.2. Caractérisation physico-chimique | 99 |
| 4.2.1. Etude de l'effet de la concentration du biopolymères | 99 |
| 4.2.2. Etude de l'effet de sel (NaCl) | 102 |
| 4.2.3. Etude de l'effet de l'ajout du tensioactif | 106 |
| 4.3. Détermination de la concentration micellaire critique et de la concentration d'agrégation critique. | 110 |
| 4.4. Etude de l'effet de l'ajout d'alcool | 113 |
| 4.5. Conclusion | 114 |
| Chapitre 5 : Formulation de microémulsion et Effet de l'ajout de polymères | 116 |
| 5.1. Formulation de microémulsion avec le tensioactif synthétique | 117 |
| 5.1.1. Optimisation des paramètres de formulation | 117 |
| 5.1.2. Effet de la concentration en tensioactif_ | 118 |
| 5.1.3. Effet du rapport tensioactif/Cotensioactif (TA/COTA) | 120 |
| 5.1.4. Effet du rapport eau/huile (E/H) | 122 |
| 5.1.5. Effet de la salinité sur le déplacement du Winsor | 122 |
| 5.1.6. Identification et caractérisation des microémulsions | 126 |
| 5.1.7. Effet de l'ajout du polymère hydrosoluble dans | |

| | |
|---|-----|
| la microémulsion. | 132 |
| 5.2. Formulation de microémulsion avec le tensioactif commercial | 138 |
| 5.2.1. Optimisation des paramètres de formulation. | 139 |
| 5.2.2. Effet de la variation de la concentration en sel sur le déplacement du Winsor. | 140 |
| 5.2.3. Identification et caractérisation des microémulsions | 143 |
| 5.2.4. Effet de l'ajout du polymère hydrosoluble dans les microémulsions type Winsor III. | 149 |
| 5.2.5. Effet du changement de l'alcool. | 151 |
| 5.2.6. Effet de la dégradation du polymère (HEC). | 153 |
| 5.2.7. Analyse de la distance inter-objet par spectroscopie de rayon X a petit angle (SAXS). | 156 |
| CONCLUSION GENERALE | 164 |
| APPENDICE | 168 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 222 |

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

| | | |
|--------------|--|----|
| Figure 1. 1 | Représentation d'une molécule tensioactive. | 19 |
| Figure 1. 2 | Représentation schématique des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface. | 21 |
| Figure 1. 3 | Schéma simplifié d'une micelle. | 24 |
| Figure 1. 4 | Détermination de la concentration micellaire critique. | 24 |
| Figure 1. 5 | Représentation schématique des deux types de micelles : (a) Micelle directe ; (b) Micelle inverse ; d'après Evans et Wennerstrom. | 26 |
| Figure 1. 6 | Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif. A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse. | 28 |
| Figure 1. 7 | Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau. CMC : concentration micellaire critique ; T_k : température de Krafft. | 29 |
| Figure 1. 8 | Classification des tensioactifs selon leur HLB. | 30 |
| Figure 1. 9 | Types de microémulsion, a) huile dans l'eau (H/E), b) eau dans l'huile (E/H) [Strey 1994]. | 31 |
| Figure 1. 10 | Diagramme de phase pseudoternaire . | 32 |
| Figure 1. 11 | Evolution du type de microémulsion en fonction des variables dites de formulation physico-chimique. | 34 |
| Figure 1. 12 | Représentation schématique du poisson de Kahlweit | 36 |
| Figure 1. 13 | Schéma représentant l'action du cotensioactif sur le rayon de courbure et sur la taille de la gouttelette d'émulsion. | 37 |
| Figure 1. 14 | Structure de la Cellulose. | 39 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Figure 1. 15 | Structure d'un éther de cellulose avec R=H, OCH ₃ , POOH ou EOOH. | 41 |
| Figure 1. 16 | Structure de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC). | 42 |
| Figure 1. 17 | Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*) séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$). | 43 |
| Figure 1. 18 | Les états d'une solution de polymère en fonction de la masse molaire et de la concentration [Bouldin 1988]. | 44 |
| Figure 1. 19 | Représentation schématique des configurations adoptées par des chaînes de polymère adsorbées ou greffées sur une surface. | 46 |
| Figure 1. 20 | Présentation schématique de la tension superficielle du coexistence de tensioactif et du polymère [Krister 2002]. | 50 |
| Figure 1. 21 | Représentation schématique de la structure de chapelets. | 50 |
| Figure 1. 22 | Nombre de publications sur le thème de microémulsions pour chaque année entre 1943 à 2003. | 52 |
| Figure 1. 23 | Nombre de publications utilisant des microémulsions dans les différents domaines applications. | 53 |
| Figure 1. 24 | Taux de récupération par microémulsion formulé à partir tensioactif commercial (MCS). | 56 |
| Figure 1. 25 | Taux de récupération par microémulsion formulé à partir tensioactif synthétisé en laboratoire (MLS). | 56 |
| Figure 2.1 | Structure du dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS). | 59 |
| Figure 2.2 | Structure de l'Hydroxyethyl cellulose (HEC). | 61 |
| Figure 2.3 | Structure de l'Hydroxyethyl cellulose hydrophobiquement modifier (hmHEC). | 61 |
| Figure 2.4 | Montage du tensiomètre à goutte tournante. | 65 |
| Figure 2.5 | Exemple de visualisation d'une goutte. | 67 |
| Figure 2.6 | Schéma conventionnelle de principe d'instrument de diffusion dynamique de la lumière à 90°. | 70 |
| Figure 2.7 | Description du montage SAXS de l'IFP. | 71 |
| Figure 3.1 | Caractérisation des tensioactifs synthétisés par | |

| | | |
|-------------|--|-----|
| | spectroscopie UV-Visible. | 79 |
| Figure 3.2 | Caractérisation des tensioactifs synthétisés par spectroscopie IR. a-TAGO, b- TAKE, c-TAPT, d- TAPB. | 79 |
| Figure 3. 3 | Influence de la température sur la solubilité. | 82 |
| Figure 3. 4 | Influence de la salinité sur la solubilité des différents tensioactifs synthétisés. | 83 |
| Figure 3.5 | Effet de l'influence de la température sur la valeur de la CMC des tensioactifs synthétisés. | 84 |
| Figure 3.6 | Effet de l'influence d la salinité (NaCl) à 25°C sur la valeur de la CMC des tensioactifs synthétisés. | 85 |
| Figure 4.1 | Détermination de l'incrément d'indice de réfraction de HEC et HMHEC en solution dans l'eau pure à 25°C. | 95 |
| Figure 4. 2 | Présentent la concentration des masses moléculaires des échantillons en fonction du volume d'éluion du SEC/MALLS. | 98 |
| Figure 4. 3 | Présentent du rayon de giration des échantillons en fonction du volume d'éluion du SEC/MALLS. | 98 |
| Figure 4.4 | Courbes d'écoulement des biopolymères à différentes concentrations, NaCl =0% a : HEC, b : hmHEC. | 99 |
| Figure 4. 5 | Schéma d'état de la matière en solution (a) avant et (b) après cisaillement. | 100 |
| Figure 4.6 | Mécanisme de réticulation des polymères lors de l'augmentation de la concentration en polymère. | 102 |
| Figure 4.7 | Courbes d'écoulement des solutions de biopolymère HEC en fonction de la variation de la concentration en NaCl. | 103 |
| Figure 4.8 | Evolution schématique de la viscosité de la solution en fonction de la concentration en biopolymère HEC en présence de sel. | 103 |
| Figure 4. 9 | Courbe d'écoulement des solutions de biopolymère hmHEC en fonction de la variation de la concentration en NaCl, et en hmHEC (a: 0,5% hmHEC, b: 1% hmHEC c: | |

| | | |
|-------------|--|-----|
| | 1,5% hmHEC d: 2% hmHEC). | 104 |
| Figure 4.10 | Evolution schématique de la viscosité de la solution en fonction de la concentration en biopolymère hmHEC en présence de sel. | 105 |
| Figure 4.11 | Phénomène de demixage d'un polymère en présence de NaCl. | 105 |
| Figure 4.12 | Courbes d'écoulement des solutions des biopolymères HEC, hmHEC en régime dilué en absence et en présence de SDBS. | 107 |
| Figure 4.13 | Courbes d'écoulements des solutions des biopolymères HEC, hmHEC en régime semi-dilué en absence et en présence de 3%. | 107 |
| Figure 4.14 | Evolution schématique de la viscosité des solutions en fonction de la concentration en biopolymères HEC et hmHEC en présence de sel et SDBS. | 108 |
| Figure 4.15 | Présentation de la structure d'un polymère en régime semi dilué avant et après l'ajout d'un tensioactif anionique (SBDS). | 108 |
| Figure 4.16 | Evolution de la viscosité des solutions en fonction de la concentration en biopolymères a) HEC et b) hmHEC en présence de 1% NaCl. | 109 |
| Figure 4.17 | Evolution de la viscosité des solutions en fonction de la concentration en biopolymères a) HEC et b) hmHEC en présence de NaCl. | 110 |
| Figure 4.18 | Variation de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif (SDBS) en présence de HEC. | 111 |
| Figure 4.19 | Variation de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif en présence de hmHEC. | 111 |
| Figure 4.20 | Courbes d'écoulement de la solution des biopolymères, a) 1% HEC, b) 1% hmHEC en absence de sel et en présence de 3% en SDBS, 4,5% pentan-1-ol. | 114 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Figure 5.1 | Influence de la température sur le déplacement de Winsor en fonction du rapport tensioactif (TA)/cotensioactif (COTA) (rapport eau/huile =1 ; concentration DS+ propan-1-ol =20%). | 119 |
| Figure 5.2 | Influence du rapport tensioactif/cotensioactif sur la microémulsion. eau/huile=1/2 ; DS+ propan-1-ol =20%, NaCl= 0%. | 121 |
| Figure 5.3 | Représentation d'un diagramme pseudoternaire. | 123 |
| Figure 5.4 | Diagramme de phase Saumure/DS/propan-1-ol/gas oil at 70 °C en présence de NaCl; a) NaCl = 0 % (w/w); b) NaCl = 0.5 % (w/w); c) NaCl = 1 % (w/w); d) NaCl = 1.5 % (w/w); e) NaCl = 2 % (w/w); f) NaCl = 2.5 % (w/w). | 125 |
| Figure 5.5 | Représentation de la structure bicontinue. | 128 |
| Figure 5.6 | Distribution en volume de la taille des gouttelettes de la microémulsion ME5'. | 131 |
| Figure 5.7 | Viscosité apparente de la microémulsion en fonction du taux cisaillement : ME1' + a) HEC, b) hmHEC. | 136 |
| Figure 5.8 | Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement de la microémulsion : ME'5 + a) HEC, b) hmHEC. | 137 |
| Figures 5.9 | Diagramme de phase rapport TA/COTA en fonction de la concentration du tensioactif, NaCl=0.5%, WOR=1/4. | 140 |
| Figure 5.10 | Diagramme de phase rapport TA/COTA en fonction de la concentration du tensioactif a)NaCl=1%, b) NaCl=1,5%, c) NaCl=2%, WOR=1/4. | 141 |
| Figures 5.11 | Effet de la variation du rapport tensioactif/cotensioactif sur le type de Winsor pour le système saumure (NaCl=1%)/SDBS /1-butanol / Soltrol. | 142 |
| Figure 5.12 | Représentation graphique des différents cas de figure de la dispersion des gouttelettes. | 146 |
| Figure 5.13 | Représentation du nombre de distribution de la taille en fonction du diamètre des gouttelettes du système : | |

| | | |
|--------------|---|-----|
| | Saumure /SDBS/butan 1 /Soltrol). [NaCl] = 2% ; rapport SDBS/Butan-1-ol = 1 / 2,5, [SDBS]= 5% ; huile/eau = 1/4. | 147 |
| Figure 5.14 | Représentation de la fonction de corrélation en cumulant en fonction du temps du système, Saumure /SDBS/ butan-1-ol /Soltrol). [NaCl] = 2% ; rapport SDBS/Butanol1 = 1 / 2,5, [SDBS]= 5% ; huile/eau = 1/4. | 147 |
| Figure 5.15 | Représentation schématique du diagramme de phase typique d'un système microémulsion rapport huile/eau=1, modélisé par STREY et VAN AKEN. | 148 |
| Figure 5.16 | Microémulsion Win III des systèmes ME+ HEC ; TA/COTA=1/1,5, WOR=1/4. | 151 |
| Figure 5.17 | Effet de l'ajout HEC et hmHEC 0.1% sur la viscosité d'une microémulsion type Win III (ME1). | 153 |
| Figure 5.18 | Représentation de la fraction cumulative en poids en fonction de la masse molaire de l'hydroxyéthyl cellulose à différents temps de dégradation. | 155 |
| Figure 5.19 | Représentation de la masse molaire en nombre et en poids de l'hydroxyéthyl cellulose (HEC) en fonction du temps de dégradation. | 155 |
| Figure 5.20 | Microémulsion type winsor III SDBS 7% salinité 2% + 2% HEC dégradé 25000. | 156 |
| Figure 5.21 | Spectres SAXS des différentes microémulsions. | 161 |
| Figure 5.22 | Dilution de microémulsion type Winsor III (Saumure (1%)/SDBS +pentan-1-ol/soltrol 130) avec de l'eau distillée. | 162 |
| Figure 5.23 | Mesure de la distance entre répétition d'une même phase. | 162 |
| Tableau 1. 1 | Principales familles d'éthers de cellulose avec le type de réactif donnant chacune de ces familles. | 40 |
| Tableau 2. 1 | Température initiale et finale et les teneurs en familles d'hydro-carbures des coupes pétrolières. | 58 |
| Tableau 3. 1 | Densité, indice de réfraction et point d'aniline des coupes pétrolières et du pétrole brut. | 77 |

| | | |
|--------------|---|----------|
| Tableau 3. 2 | Teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières. | 77 |
| Tableau 3. 3 | Rendements de la réaction de sulfonation. | 78 |
| Tableau 3. 4 | Evaluation de la masse moléculaire moyenne et Pourcentage en matière active des tensioactifs synthétisés. | 81 |
| Tableau 3. 5 | Propriétés physicochimiques des tensioactifs synthétisés (NaCl = 0). | 81 |
| Tableau 3. 6 | Evaluation de la HLB des tensioactifs synthétisés. | 85 |
| Tableau 3.7 | Concentration micellaire critique du dodécyl sulfonate de sodium. | 82 88 |
| Tableau 3. 8 | Effet de la salinité sur la valeur de la concentration micellaire critique, déterminé par conductimétrie et par tensiométrie. | 88 |
| Tableau 3. 9 | Effet du sel sur la taille des micelles (nm). | 90 |
| Tableau 3.10 | Effet de la température sur la valeur de la valeur de la concentration micellaire critique, déterminé par conductimétrie et par tensiométrie. | 91 |
| Tableau 3.11 | Effet de l'ajout de l'alcool sur la concentration micellaire critique. | 92 |
| Tableau 3.12 | Effet de l'ajout de l'alcool sur la taille des micelles. | 93 |
| Tableau 4.1 | Paramètres structurels du HEC et du hmHEC. | 99 |
| Tableau 4.2 | Viscosités au repos en fonction de la concentration des solutions des biopolymères HEC et hmHEC en absence de sel. | 101 |
| Tableau 4.3 | Effet du rajout du polymère HEC sur la CMC et la CAC de Solutions de SDBS. | 112 |
| Tableau 4.4 | Effet du rajout du polymère hmHEC sur la CMC et la CAC de solutions de SDBS. | 112 |
| Tableau 5.1 | Quantification de l'huile émulsifiée en fonction de la quantité des paramètres de formulations. | 120 |
| Tableau 5.2 | Effet de la salinité sur la variation de l'aire Winsor III sur un diagramme de phase. | 126 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Tableau 5.3 | Effet de la salinité sur la solubilité de l'huile. | 127 |
| Tableau 5.4 | Effet de la salinité sur la variation de la tension interfaciale lors d'une formulation de microémulsions. | 128 |
| Tableau 5.5 | Mesure de la viscosité des microémulsions à différentes concentration en sel (NaCl). | 129 |
| Tableau 5.6 | Valeurs de nombres de gouttes et de l'air des gouttes en fonction de la salinité et de la fraction de l'huile émulsifiée. | 132 |
| Tableau 5.7 | Effet de l'ajout du HEC sur l'aspect de la phase aqueuse (tensioactif+cotensioactif), NaCl=0% et NaCl=2. | 133 |
| Tableau 5.8 | Effet de l'ajout du hmHEC sur l'aspect de la phase aqueuse (tensioactif+cotensioactif) NaCl=0% et NaCl=2%. | 134 |
| Tableau 5.9 | Effet de l'émulsification du gasoil dans la phase aqueuse contenant du HEC en absence et en présence de NaCl=2%, (DS=4%, DS/ propan-1-ol=1/4, eau/huile=1/2). | 135 |
| Tableau 5.10 | Effet de l'ajout du HEC à une microémulsion type Winsor III en absence de NaCl. | 136 |
| Tableau 5.11 | Effet de l'ajout du hmHEC à une microémulsion type Winsor III en absence de NaCl. | 137 |
| Tableau 5.12 | Effet de l'ajout du HEC à une microémulsion type Winsor III, NaCl=2%. | 138 |
| Tableau 5.13 | Effet de l'ajout du hmHEC à une microémulsion type Winsor III en présence de 2% en NaCl. | 138 |
| Tableau 5.14 | Caractérisation de microémulsion type Win III des systèmes Soltrol / SDBS / 1-butanol / 1% NaCl. WOR=4. | 144 |
| Tableau 5.15 | Caractérisation de microémulsion type Win III des systèmes Soltrol / SDBS / 1-butanol / 1,5% NaCl WOR=4. | 145 |
| Tableau 5.16 | Caractérisation de microémulsion type Win III des systèmes Soltrol / SDBS / 1-butanol / 2% NaC. WOR=4. | 145 |
| Tableau 5.17 | Variation des paramètres physico-chimique des microémulsions en fonctions de la concentration en sel | |

| | | |
|--------------|--|-----|
| | (NaCl). | 149 |
| Tableau 5.18 | Variation de fraction de l'huile solubilisée, de la tension interfaciale et du diamètre des microémulsions en fonction de la concentration en sel de la phase aqueuse. | 152 |
| Tableau 5.19 | Evolution de quelques paramètres sur la microémulsion ME1 et des microémulsions diluées. | 157 |
| Tableau 5.20 | Résultats des mesures par SAXS du diamètre (d), de la distance inter-objet (ξ) et la densité de longueur de diffusion $\langle \eta \rangle$. | 163 |

INTRODUCTION

Le domaine de la formulation aqueuse intéresse un nombre croissant de domaines d'applications (agro-alimentaire, cosmétiques, galéniques, dépollution, extraction pétrolière...). Le contrôle des propriétés physico-chimiques (rhéologie, interface, libération contrôlée...) est en partie assuré par l'utilisation de polymères hydrosolubles et/ou de molécules tensioactives. Leur association est particulièrement très courante dans les formulations industrielles. Ces deux espèces peuvent interagir et conduire à la formulation de structures nouvelles offrant des propriétés bénéfiques supplémentaires au système suite à un effet de synergie. Les mécanismes des interactions moléculaires restent un sujet polémique. Aussi, l'étude de comportement de phase des mélanges tensioactifs/polymères connaît un intérêt croissant. D'une façon générale, la bibliographie parle de deux mécanismes principaux d'interaction : électrostatique et hydrophobe bien que d'autres mécanismes avec un rôle plus secondaire sont souvent cités.

Dans l'étude de la compatibilité du couple tensioactif-polymère dans le domaine pétrolier (récupération assistée), le choix du polymère doit prendre en considération plusieurs paramètres importants pour l'obtention d'une solution de viscosité adéquate avec des tensions interfaciales assez basses. Parmi ces paramètres, on citera la solubilité, la température, la salinité, l'amphiphilie, l'épaississement. Ceci nous mène à rechercher un polymère avec des propriétés assez spécifiques. Il doit être hydrosoluble, thermorésistant, faiblement influencé par les sels, peu amphiphile et peu épaississant. La présence de différents composants dans une microémulsion (tensio-actif anionique, cotensioactif, polymère, eau, huile) conduit à de nombreuses interactions entre tous les composés ce qui rend difficile de prévoir le comportement de chacun dans ce mélange complexe. Il a été reconnu que l'addition de petites quantités de polymère dans des microémulsions provoque

une série d'effets différents en fonction de la structure moléculaire du polymère [1]. De nombreux travaux de recherche ont été effectués dans ce domaine. Ainsi, les travaux de CATHERIN et al en 1979 [2] ont permis de conclure que l'utilisation du polyacrylamide dans la récupération assistée du pétrole est déconseillée car ce dernier par oxydation donne du formaldéhyde responsable de la formation de dérivés insolubles nuisibles pour les propriétés rhéologiques des solutions. Siano et al, [3] ont démontré que des interactions de polymères solubles dans l'eau avec des agents tensioactifs présents à des concentrations élevées dans les microémulsions se traduisent souvent par une séparation de phase ou un changement dans les limites de phases du mélange dont l'étendue dépend des conditions externes comme la température ou la salinité. L'équipe de FOSS [4], dans le cadre d'un programme de développement et d'évaluation du xanthane en vue de son utilisation dans les projets de récupération assistée des hydrocarbures en mer du Nord a montré que le xanthane est très soluble dans l'eau mais donne de fortes viscosités. Ce problème de forte viscosité paraît surmontable puisque l'équipe de NASR [5] a montré que la viscosité du xanthane est réduite en présence de solution alcaline. Elle peut être aussi affectée par la salinité.

Les polydiméthylsiloxane PDMS, polystyrène sulfonates PSS, polyacrylamide sulfonate PAMS ont été étudiés par LANGEVIN [6]. Ce dernier a démontré que le tensioactif non ionique (C10E5) donne de forte interaction avec le PSS et pas d'interaction avec le PAMS. L'effet du poly (oxyde d'éthylène) (PEO) et du PEO modifié de façon hydrophobe (hmPEO) sur le comportement de phase, la microstructure et la rhéologie du ternaire riche en eau glycol dodécyl eau de micro-émulsion / n-décane / pentaéthylène (C12E5) a été étudié. Il a été constaté que les deux polymères déstabilisent le système micellaire et les phases lamellaires avec une séparation de phase ségrégative de la phase lamellaire en PEO-riche phase aqueuse et une microémulsion a été observée lors de l'addition de PEO. L'addition d'hmPEO associatif a provoqué la séparation de phase en une phase aqueuse presque pure et un agent tensioactif concentré, de l'huile et la phase polymère [7]. Filali et al [8] rapporte que la proportion de décane pur augmente avec la quantité de polymère ce qui reflète une diminution du rayon des gouttes d'une microémulsion de décane dans

l'eau, cette dernière est décorée par des chaînes polaires de polyoxyéthylène PEO greffées à une extrémité par une chaîne $C_{12}H_{25}$ apolaire qui s'adsorbe dans la goutte de microémulsion. Le PEO avec une chaîne $C_{12}H_{25}$ peut provoquer des interactions répulsives alors que le PEO avec deux chaînes $C_{12}H_{25}$ provoque des interactions attractives efficaces. Il a été constaté que les deux polymères déstabilisent les micellaires et les phases lamellaires. Lorsque le PEO est ajouté, une séparation ségrégative de la phase lamellaire en une phase aqueuse riche en PEO et une phase de microémulsion sont observées. L'ajout de hmPEO provoque une séparation de phase associative en une phase aqueuse presque pure et une phase contenant l'agent tensioactif, de l'huile, et le polymère à des concentrations élevées [9]. Depuis, une bonne centaine de travaux ont été effectués dans le domaine de la récupération faisant intervenir les polymères d'une manière générale et des biopolymères (polysaccharides) particulièrement, tout en utilisant de nouvelles structures (tensioactifs et polymères) avec pour objectif de nouvelles performances visant à surmonter les problèmes existants [10-14].

Notre principal objectif dans ce travail de thèse se rapporte à la formulation de microémulsions stables huile dans l'eau du type Winsor III avec des tensions interfaciales très basses et une viscosité suffisante en vue d'une utilisation dans le domaine de la récupération assistée du pétrole emprisonné au sein des pores de la roche réservoir.

Pour une meilleure compréhension de la suite du manuscrit, ce dernier a été structuré de la manière suivante :

Dans un premier chapitre, nous avons présenté les définitions, les propriétés physico-chimiques des tensioactifs et des polymères ainsi qu'une revue bibliographique sur les travaux relatifs aux interactions entre ces derniers.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différents produits utilisés dans la synthèse des tensioactifs anioniques à partir des coupes pétrolières et du pétrole brut par sulfonation avec de l'oléum ainsi que dans la formulation des microémulsions. L'étude de ces systèmes ne serait d'un

grand intérêt en absence d'appareils et de techniques de caractérisation. Ainsi, cette partie comprend également tous les dispositifs de caractérisation utilisés durant notre travail (tensiomètre à goutte tournante, nanosizer, rhéomètre,...) ainsi que les techniques de mesure.

Dans le troisième chapitre, la caractérisation physico-chimique (tension de surface, CMC, solubilité, ...) des tensioactifs synthétisés ainsi qu'un tensioactif commercial (SDBS) a été effectuée afin de sélectionner celui qui nous permet d'avoir les propriétés recherchées pour la formulation de microémulsion huile dans l'eau.

Le chapitre quatre est consacré à une étude approfondie des biopolymères hydrosolubles neutres : l'hydroxyéthyl cellulose (HEC) et son homologue hydroxyéthyl cellulose hydrophobiquement modifié (hmHEC). Cette étude est essentiellement une étude de caractérisation de la structure et des propriétés physico-chimiques et rhéologiques en absence et/ou en présence de sel, de tensioactif et d'alcool.

Le chapitre cinq traite dans un premier temps, de la formulation de systèmes microémulsions huile dans l'eau sans ajout de biopolymère. Deux types de microémulsions ont été étudiés :

1. des systèmes microémulsions huilent (Gasoil) dans l'eau formulés avec le tensioactif synthétisé à partir de la coupe plat format en présence ou non de saumure et d'un cotensioactif (propan-1-ol)

2. des systèmes microémulsions huile (Soltrol® 130) dans l'eau (formulés avec un tensioactif commerciale (SDBS) en présence ou non de saumure et d'un cotensioactif (butan-1-ol, pentan-1-ol).

Par un balayage unidimensionnel des paramètres qui composent ces formualtions (concentration en tensioactif (TA), rapport tensioactif /cotensioactif (TA/COTA), concentration en sel (NaCl)) des diagrammes triphasiques et binaires ont été tracés afin de localiser les microémulsions type Winsor.

Dans un 2^{ème} temps, l'effet de l'ajout d'un biopolymère hydrosoluble neutre (HEC et hmHEC) sur le comportement et la formulation des microémulsions est étudié. Cet ajout se fait selon deux approches :

1. Ajout du polymère dans la phase aqueuse (avant formulation)
2. Ajout du polymère dans les microémulsions du type Winsor III.

Dans cette partie, la spectroscopie de rayon X à petit angle (SAXS) est utilisée pour tenter d'expliquer les phénomènes observés.

Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale dans laquelle nous résumons les principaux résultats auxquels nous avons aboutis ainsi que des recommandations pour le développement futur de cette thématique.

CHAPITRE 1 RAPPELS THEORIQUES

1.1. Les tensioactifs :

1.1.1. Généralités :

Une des caractéristiques principales des dispersions colloïdales est de développer une aire de contact élevée entre la phase dispersée et le solvant, dans un rapport surface sur volume important.

Dans le cas de la séparation de deux phases liquides, les interfaces bidimensionnelles qui délimitent les particules colloïdales ainsi que les interfaces macroscopiques entre deux liquides sont stabilisées par des molécules aux propriétés de surface particulières et définissent un film dit amphiphile (c'est-à-dire qui aime deux types de milieux). En effet, dans ces systèmes, l'énergie nécessaire à la création et au maintien de l'interface est apportée par la présence de molécules qui s'adsorbent fortement à cette interface sous forme d'une couche moléculaire orientée plane ou courbée. Elles permettent la coexistence de domaines habituellement non miscibles, tels que l'eau et l'huile. Les films amphiphiles peuvent être monomoléculaires (dans les micelles ou les microémulsions) ou bimoléculaires (bicouches planes dans des phases lamellaires ou courbes dans le cas de vésicules). Les molécules qui constituent les films sont des composés organiques, naturels ou de synthèse, appelés tensioactifs ou encore amphiphiles ou surfactants [15].

Les tensioactifs sont des molécules possédant d'une part une partie lipophile constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, aromatiques ou encore alkyl aromatiques (apolaire) et d'autre part un groupement à caractère hydrophile (aussi appelé tête polaire). Sa caractéristique amphiphile lui confère la capacité d'altérer le comportement interfaciale entre deux phases immiscibles en contact. Le caractère hydrophobe varie en fonction du nombre d'atomes de carbone et du nombre d'insaturation

ainsi que des ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturation [16, 17].

La structure moléculaire d'un surfactant peut être schématisée selon la figure 1.1, La « tête » de la molécule est constituée par le groupement polaire, tandis que la « queue » est formée par le groupement apolaire.

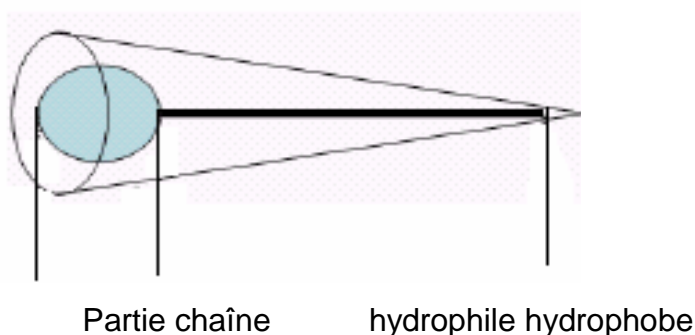


Figure 1.1 : Représentation d'une molécule tensioactive.

1.1.2. Classification des tensioactifs :

On distingue deux groupes principaux de tensioactifs suivant la nature de leur partie polaire : les ioniques (qui peuvent être anionique ou cationique) et les non ioniques (qui peuvent être amphotère ou dipolaire).

1.1.2.1. Tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés. Ils représentent aujourd'hui le plus grand volume de production mondiale. Ils se dissocient en un anion amphiphile et un cation, généralement un métal alcalin ou un ion ammonium. On peut citer à titre d'exemple les alkyls sulfates ($R-OSO^- M^+$), les alkyl benzène sulfonates linéaires ($R-C_3H_6-SO^- M^+$) et les alkyl carboxylates, ou savons ($R-COO^- M^+$).

Les tensioactifs anioniques présentent des propriétés assez intéressantes. Ils abaissent fortement la tension interfaciale, forment des structures auto-assemblées et sont relativement stables. Ces propriétés font qu'ils sont très couramment utilisés dans le domaine de la récupération assistée du pétrole [18].

1.1.2.2. Tensioactifs cationiques :

Les tensioactifs cationiques possèdent une charge positive sur leur partie hydrophile. Ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. PETERSON et MCLAUGHLIN [19, 20], soulignent que ces composés sont rarement présents dans les nettoyants industriels alcalins principalement en raison de leur trop forte affinité pour les substrats rencontrés qui sont généralement chargés négativement (en particulier les métaux) et de leur incompatibilité avec les agents anioniques dans la plupart des cas. Les tensioactifs cationiques sont principalement utilisés pour leurs propriétés fongicides et bactéricides ainsi que dans certaines préparations nettoyantes acides.

1.1.2. 3. Les tensioactifs amphotères :

Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique. Parmi les tensioactifs amphotères existant sur le marché on citera : la sulfobétaïne et la carboxybétaïne [21].

1.1.2.4. Les tensioactifs non ioniques :

Les tensioactifs non ioniques constituent la catégorie des agents de surface qui connaît le plus fort développement actuellement. Leur partie hydrophile est en général de type éther de polyglycol $((\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n)$, qui permet en milieu neutre ou alcalin la formation de liaisons hydrogène avec l'eau.

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par une faible sensibilité à la dureté de l'eau et au pH, ainsi que de faibles CMC, permettant une efficacité satisfaisante à basses températures et en milieu neutre ou faiblement alcalin. Les principales classes de tensioactifs non ioniques sont [22] :

- Les alcools gras (alcanediols en C₁₀-C₂₀)

- Les éthers
- Les alkyls polyglucosides (APG, $R-O-(Glu)_n$)
- Les alkanolamides ($RCONHCH_2CH_2OH$ ou $RCON(CH_2CH_2OH)_2$)
- Les acides gras éthoxylés ($R-COO-(CH_2-CH_2-O)_{n-H}$)
- Les oxydes d'amine ($R-N(CH_3)_2 > O$)
- Les glucamides d'acides gras («fatty acid glucamide», FAGA) ou polyhydroxyamides (PHA).

1.1.2.5. Autres Tensioactifs :

Il existe d'autres types de tensioactifs outre ceux qui viennent d'être nommés, parmi lesquels les amphotériques, polymériques, siliconés, fluorés, etc.

1.1.3. Propriétés des tensioactifs en solution :

1.1.3.1. La tension superficielle

La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la surface (liaisons hydrogène, forces de Van Der Waals ou interactions dipôle-dipôle) et à l'intérieur du liquide (Figure 1. 2).

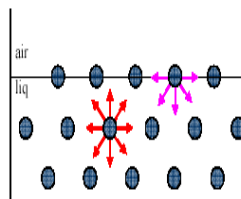


Figure 1. 2 : Représentation schématique des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface [23].

Les forces intermoléculaires, d'intensité égale dans toutes les directions, maintiennent des distances bien définies entre les molécules, qui malgré tout se déplacent librement au sein du liquide. En revanche à la surface du liquide, les molécules vont subir l'action d'une force vers l'intérieur du liquide. Afin de conserver un équilibre, l'interface va alors générer une tension élastique tout le long de la surface. La propriété de l'interface qui lui permet d'exercer cette tension est appelée la tension de surface γ (Equation I.1). On parle de tension

de surface ou tension superficielle dans le cas d'une interface liquide-gaz et tension interfaciale dans le cas d'une interface liquide-liquide.

La surface d'un liquide est la limite entre deux phases, habituellement entre le liquide et l'air ou sa propre vapeur. La stabilité de l'interface, en l'absence de champ gravitationnel, implique que si l'aire interfaciale augmente, l'énergie libre augmente également. Cette exigence conduit à la définition de la tension superficielle γ à la surface du liquide comme la différentielle de l'énergie libre F par rapport à l'aire A , à température, volume et composition constants [23] :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T_i, V_i, n_i} \quad 1.1$$

Les deux propriétés essentielles des composés tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- L'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales: Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification ;
- L'autoagrégation en solution ou micellisation qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification [23].

1.1.3. 2.Adsorption aux interfaces :

Un tensioactif est un composé chimique qui, dissous ou dispersé dans un liquide, possède la propriété surprenante de s'adsorber aux interfaces et qui engendre un ensemble de propriétés physico-chimiques d'intérêt pratique. En effet, cette adsorption conduit à deux types d'effets distincts intervenant séparément ou simultanément : diminution d'une ou plusieurs forces de liaisons aux interfaces du système d'une part, stabilisation des interfaces par formation de couches adsorbées qui s'opposent mécaniquement à toute diminution de l'aire interfaciale et à leur disparition d'autre part. Ces deux facteurs provoquent habituellement un abaissement de la tension superficielle du solvant [24].

1.1.3. 3.Aspects thermodynamiques de l'adsorption des tensioactifs :

L'adsorption est essentiellement une partition sélective de molécules de tensioactifs sur la région interfaciale. Ceci résulte d'interactions énergétiquement plus favorables entre les espèces adsorbées et les espèces chimiques situées à l'interface Qu'entre les molécules de tensioactif et la phase aqueuse continue.

Le moteur de l'adsorption qui est l'énergie libre d'adsorption ΔG^0_{ads} est la somme de diverses contributions et peut être écrite comme [21].

$$\Delta G^0_{\text{ads}} = \Delta G^0_{\text{ele}} + \Delta G^0_{\text{chem}} + \Delta G^0_{\text{C-C}} + \Delta G^0_{\text{C-S}} + \Delta G^0_{\text{H}} + \Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}} \quad 1.2$$

Où les différents termes sont définis par:

ΔG^0_{ele} : terme d'interaction électrostatique.

ΔG^0_{chem} : terme lié à la formation éventuelle de liaisons covalentes.

$\Delta G^0_{\text{C-C}}$: terme représentant les interactions latérales cohésives entre les chaînes hydrocarbonées des molécules de tensioactif.

$\Delta G^0_{\text{C-S}}$: terme d'interaction entre les chaînes hydrocarbonées des tensioactifs et les sites hydrophobes de la surface.

ΔG^0_{H} : terme de contribution des liaisons hydrogène.

$\Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}}$: terme représentant la modification d'énergie consécutive au changement de solvation de la surface et des espèces adsorbées sous l'effet de l'adsorption.

Cette représentation de l'énergie libre d'adsorption permet d'illustrer les différentes contributions à l'adsorption. Ces termes sont interdépendants et leur importance respective sera fonction des conditions dans lesquelles se produit l'adsorption : nature du substrat, concentration du tensioactif, pH, présence de sel...

1.1.3.4. Autoagrégation ou micellisation :

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air et à partir d'une certaine concentration l'interface devient saturer. Pour des concentrations supérieures, les molécules de tensioactif en excès s'auto - associent en solution sous forme d'agrégats

appelés micelles : les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau [17, 25] (Figure 1.3). Cette concentration au-delà de laquelle la tension interfaciale reste constante est appelée concentration micellaire critique (CMC).

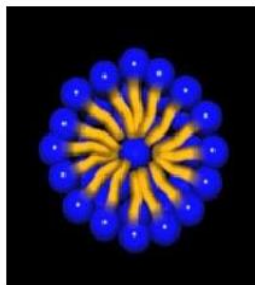


Figure 1.3 : Schéma simplifié d'une micelle.

L'isotherme de Gibbs d'un tensioactif comprend plusieurs zones bien distinctes, numérotées A, B, C comme sur la Figure 1.4.

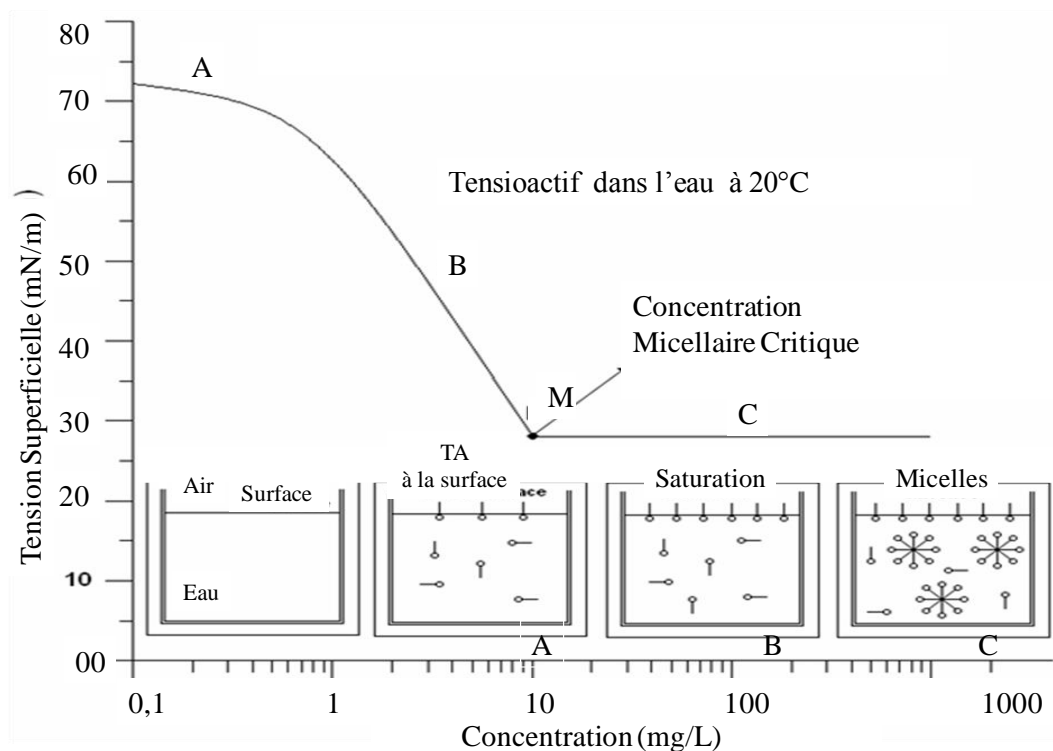


Figure 1.4 : Détermination de la concentration micellaire critique.

Dans la zone A, $[dy / d \log c]$ diminue, donc l'excès superficiel du tensioactif, Γ_{\max} , augmente avec la concentration en tensioactif.

Dans la zone B, $[dy / d \log c]$ est constant, signifiant que la concentration superficielle d'excès reste théoriquement constante : l'interface est proche de la saturation en tensioactif. L'abaissement de la tension superficielle traduit uniquement la variation du potentiel chimique.

Dans la zone C, la tension superficielle est constante, donc $[dy/d \log c] = 0$. L'équation de Gibbs perd alors son sens, Γ_{\max} n'est pas nul et l'interface est toujours saturée en tensioactif. Au-delà de la concentration micellaire critique (point M), l'équation de Gibbs, qui résulte d'une série d'approximations, n'est plus valable. En effet, d'une part les solutions micellaires ne peuvent plus être considérées comme diluées et d'autre part les monomères de tensioactifs sont en équilibre avec les micelles. En réalité, les molécules de tensioactifs supplémentaires forment des micelles en solution [26].

La valeur de CMC dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile et la grosseur du groupement fonctionnel) mais aussi d'autres facteurs externes (concentration aux électrolytes, température, le pH et la présence d'additifs organiques, inorganiques) [15, 27].

Dans une série homologue de tensioactifs, l'augmentation de la partie hydrophobe (la chaîne hydrocarbonée) diminue sensiblement la CMC. Une relation liant la CMC au nombre de carbones a été proposée [28].

$$\log \text{CMC} = a + bN_c \quad 1.3$$

ou a, b sont des constantes et N_c le nombre de carbones.

La CMC d'un tensioactif diminue en présence d'un électrolyte. Cette diminution de la CMC est attribuée à l'affaiblissement des répulsions électriques entre les molécules de tensioactif en présence d'un électrolyte. On aura un changement d'interaction entre les molécules du solvant et les propriétés hydrophiliques du tensioactif [29]. L'effet de l'addition de l'électrolyte sur la CMC peut être calculé à l'aide de la relation empirique suivante]:

$$\log \text{CMC} = -a \log C_i + b \quad 1.4$$

Pour les tensioactifs anioniques, la CMC augmente avec la température du milieu alors qu'elle diminue pour les non ioniques [30].

Une faible quantité de substance organique peut changer énormément la valeur de la CMC dans un milieu aqueux. Ces substances peuvent être des impuretés ou des sous produits provenant de la fabrication des tensioactifs [31].

Cette propriété de micellisation du tensioactif est responsable du phénomène de solubilisation : un composé hydrophobe (huile) peut être solubilisé à l'intérieur du cœur hydrophobe des micelles : on parle alors de micelles gonflées.

La capacité de solubilisation est fonction de la taille des micelles. Les tensioactifs non ioniques conduisent à des micelles de grandes tailles (nombre d'agrégation très important, de la centaine aux milliers) par rapport aux tensioactifs ioniques (nombre d'agrégation de l'ordre des dizaines aux centaines) [17, 25].

Dans le cas où la micelle est dispersée dans un milieu aqueux elle est dite directe (Figure 1.5a). Mais, lorsque le milieu continu est de l'huile et que le tensioactif possède les caractéristiques géométriques appropriées, les queues hydrophobes sont tournées vers l'extérieur de l'agrégat qui se nomme alors micelle inverse (Figure 1.5b).

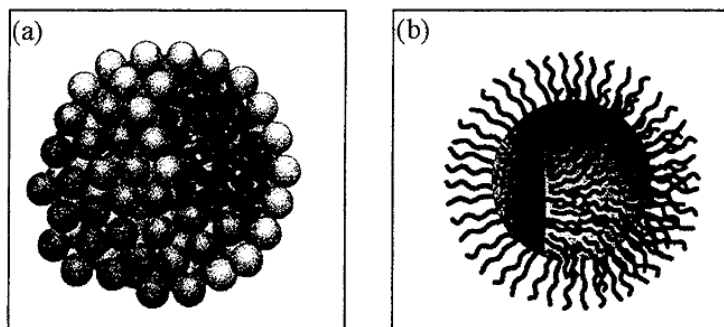


Figure 1.5 : Représentation schématique des deux types de micelles :
(a) Micelle directe, (b) Micelle inverse, d'après Evans et Wennerstrom [32].

Des valeurs de la CMC typiques [33] pour la basse concentration d'électrolyte et à la température ambiante sont :

- Tensioactifs anioniques : $10^{-3} - 10^{-2}$ M
- Tensioactifs cationiques : $10^{-3} - 10^{-1}$ M
- Tensioactifs zwitterioniques : $10^{-3} - 10^{-1}$ M
- Tensioactifs non ioniques : $10^{-5} - 10^{-1}$ M.

Pour des concentrations supérieures à la CMC, les tensioactifs s'assemblent en agrégats micellaires en se plaçant à la frontière entre microdomaines polaires et apolaires [34]. La perte d'entropie de mélange associée au confinement des molécules est compensée par le gain en énergie associé à l'interaction hydrophobe. Ces objets possèdent une courbure spontanée (ou optimale) due à la double interaction entre têtes polaires (chaque tête possédant une aire optimale) et queues hydrophobes. Les agrégats de tensioactifs peuvent adopter différentes morphologies directement reliées à la courbure spontanée de l'interface dont la valeur dépend de l'ensemble des interactions existant entre tensioactifs. Citons par exemple les interactions stériques entre têtes polaires ou encore les interactions coulombiennes entre tensioactifs chargés.

1.1.3. 5. Morphologie d'agrégats :

Dépendant de l'amplitude relative des forces hydrophobes et hydrophiles, les tensioactifs s'autoassocient pour former une grande variété de structures (colloïdes d'association) que l'on peut moduler en ajustant des paramètres moléculaires et thermodynamiques. En effet, en jouant sur l'architecture moléculaire (structure des chaînes hydrophobe et hydrophile) et la concentration du tensioactif, la nature du solvant, la concentration d'un sel ou d'un cotensioactif ajoutés, et enfin la température, on obtient des agrégats de structures très variées : micelles directes sphéroïdales, cylindriques, micelles inverses, vésicules, cristaux liquides lyotropes cubiques, hexagonaux ou lamellaires (bicouches), microémulsions [35-37] (Figure 1.6).

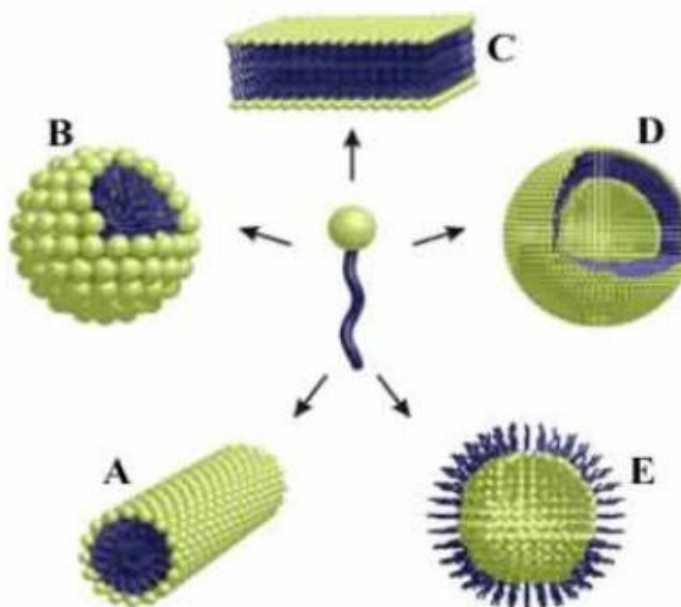


Figure 1. 6 : Exemples de structures formées par des molécules de tensioactif.
 A) micelle cylindrique, B) micelle directe, C) bicouche, D) vésicule, E) micelle inverse.

Ces différentes structures, qui possèdent des propriétés rhéologiques et optiques différentes, doivent leur existence au fait que, dans chaque condition de composition et de température, le système doit opter pour la configuration de plus basse énergie.

1.1.3.6. Solubilité :

KRAFFT et al. [38] ont étudié l'effet de la température et de la concentration sur la solubilité d'un tensioactif. Ils rapportent que pour une même concentration, si on se place au-dessus d'une certaine température, spécifique à chaque molécule, la solubilité s'accroît fortement. Cette augmentation de la solubilité est due à la formation de petits agrégats de trente à cent monomères appelés micelles. La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée point de Krafft ou température de Krafft (T_K) à laquelle est associée une concentration minimale qui est la concentration micellaire critique (CMC). Le phénomène de micellisation est visible sur le diagramme de phase d'un tensioactif dans l'eau représenté sur la figure 1.7 qui suit.

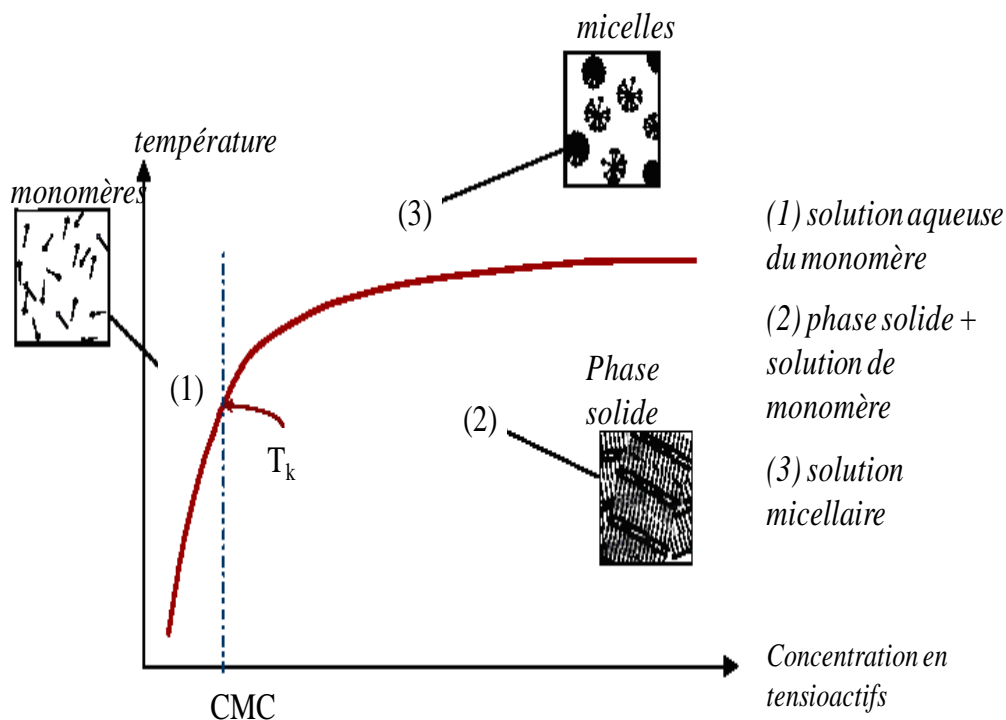


Figure 1.7 : Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau.
 CMC : concentration micellaire critique ; T_k : température de Krafft [38].

Lorsqu'on se situe à une concentration inférieure à la concentration micellaire critique CMC (zone 1), les molécules de monomères sont en solution dans l'eau et ceci pour n'importe quelle température. Une fois la CMC atteinte, deux comportements sont observés: en dessous de la température de Krafft, les monomères constituent une phase solide que l'on pourrait définir comme le mélange de composés organisés tels que des cristaux ou des cristaux liquides au sein de la solution (zone 2). Cela se traduit par une solution d'aspect trouble. Au-delà de la T_k , les monomères adoptent une organisation en micelles rendant les molécules solubles dans la solution (zone 3), se traduisant par le passage d'une solution trouble à une solution limpide.

1.1.3. 7. La balance hydrophile-lipophile (HLB) :

Sa valeur est une fonction directe de l'importance de la partie hydrophile dans la molécule : elle est élevée lorsque la fraction hydrophile est importante et faible si la molécule est majoritairement lipophile (figure 1. 8). Par conséquent, une valeur de HLB proche de 1 caractérise un produit très peu

soluble dans la phase aqueuse alors qu'une valeur supérieure à 20 indique que le produit est très soluble. Les composés dont le HLB se situe entre 15 et 18 sont les plus efficaces en détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification. Il est nécessaire de préciser que la HLB est déterminé à une température donnée et qu'elle peut varier de façon considérable lorsque les conditions changent [39].

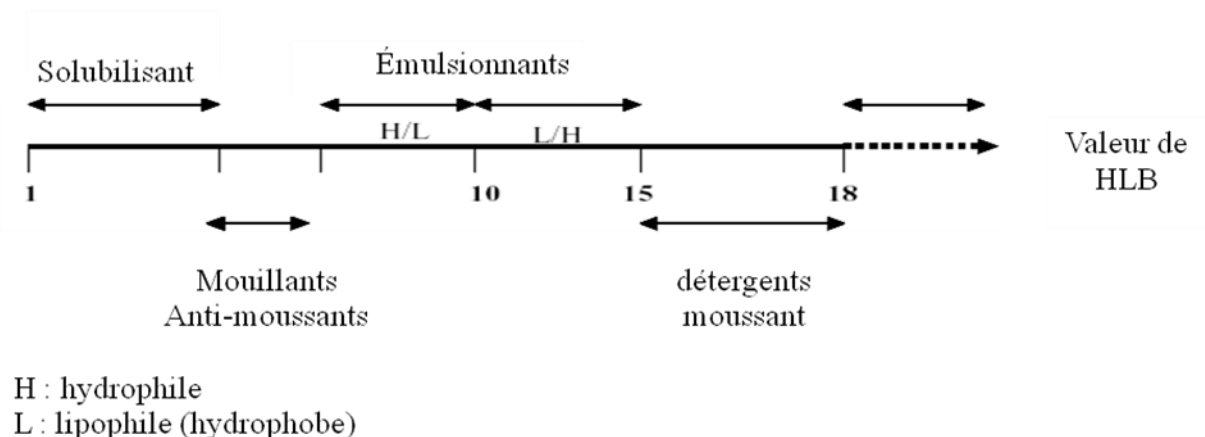


Figure 1.8 : Classification des tensioactifs selon leur HLB.

Griffin [40] a attribué une valeur positive à chaque élément de la partie hydrophile de la molécule et une valeur négative à chaque élément lipophile. La somme de toutes ces valeurs augmentées de 7 donne un nombre appelé le HLB.

Un de ces systèmes consiste à comparer la masse moléculaire de la partie hydrophile (H) et de la partie lipophile (L) pour obtenir un nombre entre 0-20 il est déterminé comme suit [40] :

$$HLB = \frac{H}{H + L} * 20 \quad 1.5$$

1.2. Les microémulsions :

Les microémulsions sont des systèmes thermodynamiquement stables, transparents, isotropes et peu visqueux [41]. La vraie propriété de la

microémulsion est sa tension interfaciale ultrabasse : elle est de l'ordre 10^{-3} à 10^{-4} mN/m [42]. Une propriété remarquable des phases microémulsions est leur possibilité de solubiliser de l'eau et de l'huile dans de très larges proportions [43].

Deux types de microémulsions peuvent être obtenus :

-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 1.9 a).

-Microémulsion inverse : solubilisation eau dans l'huile (E/H). Dans ce cas la phase discontinue est l'eau (figure 1.9 b).

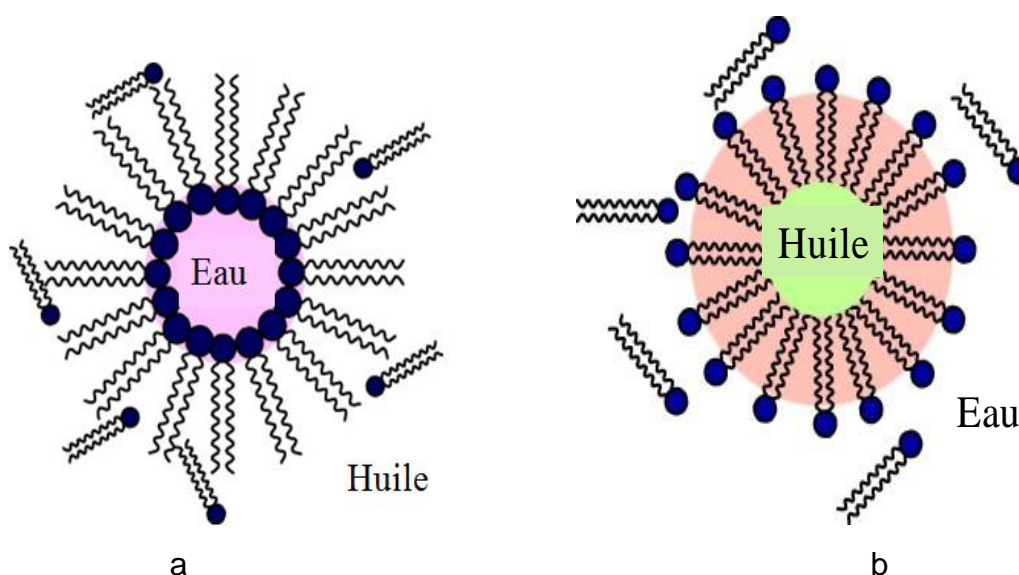


Figure 1.9 : Types de microémulsion

a) huile dans l'eau (E/H), b) eau dans l'huile (H/E).

On reconnaît une microémulsion directe d'une microémulsion inverse par la mesure de la conductivité. Cette dernière est mille fois plus grande que dans le cas d'une microémulsion directe (H/E).

En outre, elles se forment spontanément sans nécessiter l'apport d'énergie et sont thermodynamiquement stables. A ce propos, de nombreuses études ont été menées pour tenter d'expliquer la thermodynamique de formation des microémulsions [44, 45] en postulant tout d'abord que la tension interfaciale devait être négative pour que l'énergie libre du système soit également négative afin d'assurer la formation spontanée. En réalité, elle est proche de zéro [46].

RUCKENSTEIN et al [47], puis STECKER et al [48] ont ensuite complété l'expression de l'énergie libre du mélange et suggéré qu'il fallait considérer la variation totale de cette énergie.

1.2.1. Représentation des microémulsions:

L'étude du domaine d'existence d'une microémulsion se représente souvent sous forme d'un diagramme de phase [49]. Si le système est constitué d'un mélange quaternaire à température et pression constantes, il sera présenté par un diagramme pseudo ternaire (Figure 1.10).

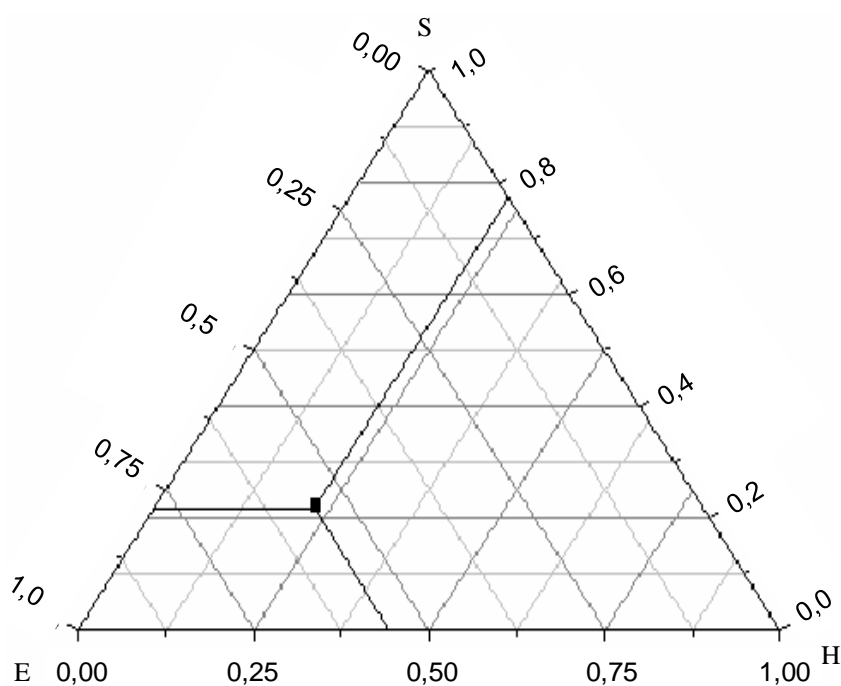


Figure 1.10 : Diagramme de phase pseudo ternaire [51].

En fonction de leur formulation, les systèmes eau/huile/tensioactif/cotensioactif présentent, à l'équilibre, une ou plusieurs phases. WINSOR [50] a défini trois cas d'équilibres :

1 - équilibre entre microémulsion huile dans l'eau et une phase huile en excès, (Win I).

2- équilibre entre microémulsion eau dans l'huile et une phase aqueuse en excès, (Win II).

3- équilibre entre une phase huile, une phase eau et entre les deux une phase microémulsion de structure bicontinue, (Win III).

Il existe par ailleurs un équilibre (Win IV) qui correspond à un système monophasique ne comprenant que la microémulsion.

Selon SALAGER et al [52], la formulation des microémulsions se ramène au choix des valeurs de deux types de variables : les variables de composition et les variables de formulation physico-chimiques.

On appelle variables de composition les proportions relatives des constituants principaux du système : le surfactif, l'eau et l'huile. Lorsque ceux-ci sont purs, les propriétés du mélange peuvent être représentées dans un diagramme ternaire eau/huile/surfactif ou exprimées en fonction de deux variables indépendantes: le rapport volumique eau/huile et la concentration en surfactif. Dans la pratique, il y a beaucoup plus de composés et donc plus de variables de composition indépendantes. Pour étudier de tels systèmes, on est amené à rassembler les constituants en trois pseudo-constituants (composés hydrophiles, lipophiles et surfactifs) supposés se comporter de façon analogue à des constituants purs équivalents.

Les variables dites de formulation physico-chimique incluent tous les autres paramètres physiques (température, pression) ou chimiques (nature des constituants principaux et des additifs, proportion des additifs) susceptibles d'influer sur le système. Celui-ci contient au moins trois composés : la phase aqueuse, la phase huileuse et le(s) surfactif(s). Il faut plus d'une variable pour décrire chacun d'entre eux. Le surfactif est par exemple, défini par la nature chimique de son groupement hydrophile et la longueur de sa chaîne lipophile. En ce qui concerne la phase aqueuse, elle contient généralement un ou plusieurs électrolytes dont le type et la concentration doivent être précisés. Quant à la phase huileuse, c'est souvent le composé le plus difficile à décrire sur le plan chimique car il faut indiquer la longueur du squelette carboné, la présence éventuelle de groupements fonctionnels et les isoméries de position. Le problème est encore plus complexe dans le cas des huiles industrielles (coupes pétrolières, pétrole brut, huiles essentielles, huiles végétales...) car elles sont constituées d'un mélange de dizaines voire de centaines de composés. Enfin, beaucoup de microémulsions contiennent une autre famille d'additifs : les cosurfactifs (alcools et autres amphiphiles à chaîne courte

typiquement de C_3 à C_6) qui se répartissent de façon complexe entre la phase aqueuse, la phase huileuse et la zone interfaciale. Ils ont pour fonction d'éviter la formation de gels en s'insérant entre les molécules de surfactifs susceptibles de former des cristaux liquides.

Le balayage unidimensionnel de formulation est une méthode utilisée pour la détermination de la formulation optimale et des cartes bidimensionnelles, formulation-composition. Cette méthode consiste à préparer une série de systèmes eau/huile/tensioactif identique à l'exception d'une des variables formulation appelée variable de balayage. Le comportement de phase est ensuite observé après mise à l'équilibre. La figure 1.11 montre les diagrammes d'une série de tubes à essais contenant les différents correspondant à un balayage unidimensionnel, ou la variable est la salinité de la phase aqueuse.

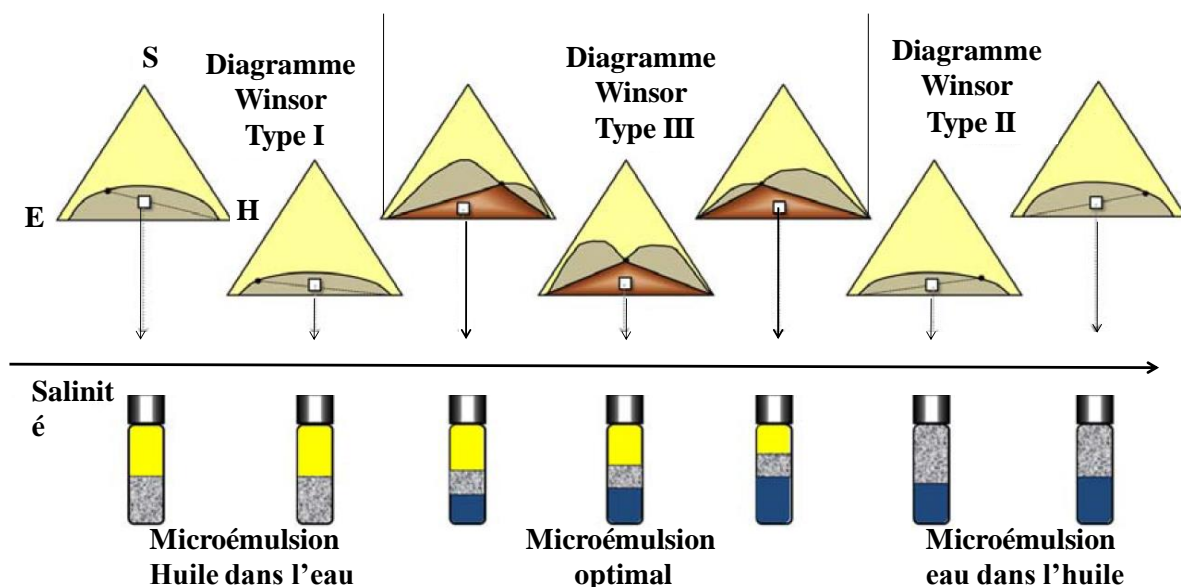


Figure 1.11 : Evolution du type de microémulsion en fonction des variables dites de formulation physico-chimique [53].

Le carré sur les diagrammes de phase représente la composition du système considéré. Quand la salinité augmente, le système évolue d'un diagramme type Winsor I jusqu'à un diagramme type Winsor II, passant par un

diagramme de type Winsor III. Cette préparation des balayages unidimensionnels permet d'identifier la formulation optimale définie comme la formulation à laquelle les interactions du tensioactif avec les phases aqueuse et huileuse sont égales. L'affinité relative du tensioactif pour l'eau ou pour l'huile joue un rôle prépondérant pour ces équilibres. S'il est très hydrophile, la formation du Win II est favorisée alors qu'un Win I est favorisée lorsque l'affinité par rapport à l'eau est voisine à celle de l'huile. Cette affinité peut être influencée aussi par d'autres variables, le cotensioactif (type et concentration), le nombre de carbones de la chaîne alkyle de l'huile et la température [54].

1.2.2. Paramètres influençant la formulation de la microémulsion :

✓ La concentration en surfactant

Lorsque le système eau-huile-surfactif est un ternaire, la zone triphasique (WinIII) est localisée à l'intérieur de la zone polyphasique, pour laquelle la microémulsion contient un volume égal d'eau et d'huile et présente une courbure interfaciale moyenne nulle. Si on augmente progressivement la quantité de surfactif en maintenant constantes les variables de formulation et le rapport eau /huile, on reste dans la formulation optimale mais la microémulsion absorbe de plus en plus d'eau et d'huile jusqu'à atteindre le point critique où le système devient monophasique (Win IV). Au contraire, si l'on diminue la quantité de surfactif, le volume de la microémulsion décroît jusqu'à disparaître complètement lorsque la concentration du surfactif devient inférieure à sa CMC [55,56].

✓ La température

La température influence la formation des microémulsions puisque la solubilité plus ou moins grande des agents émulsifiants en dépend. Les plus connues sont les microémulsions non ioniques préparées à partir de tensioactifs appartenant à la famille des polyoxyéthylène glycol. Le poisson de KAHLWEIT [57] schématisé sur la figure 1.12, présente les différentes phases obtenues en faisant varier la température (T) ou la quantité de tensioactifs (γ). Dans la queue du poisson se situent des microémulsions de type Winsor I, II et III correspondant à des échantillons de type multiphasiques. Dans le

cas des agents actifs ioniques, la formulation est généralement bonne dans un large domaine de concentration et de température [58], néanmoins elle peut favoriser la dissociation des paires d'ions et accroît quelque peu l'hydrophilie du tensioactif [52].

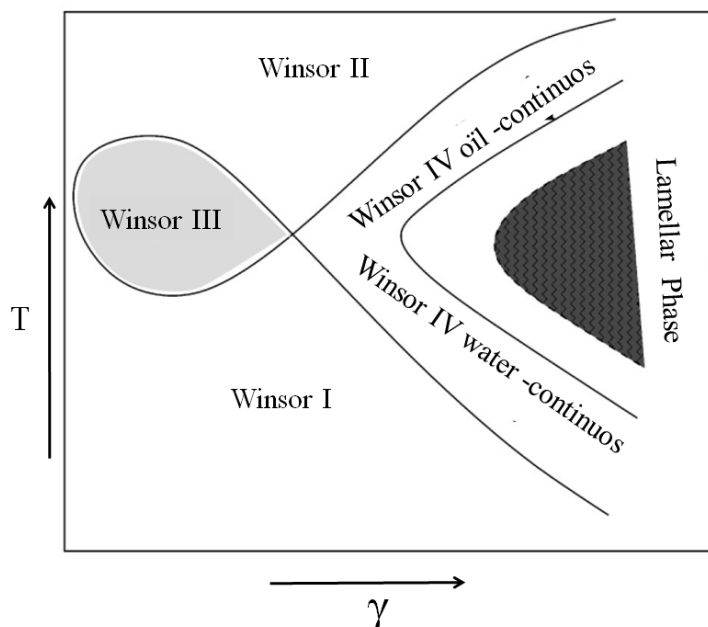


Figure 1.12 : Représentation schématique du poisson de Kahlweit. [63].

✓ La salinité

WADE [59], HEALY [60], 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 varie 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 [61], la diminution d'hydrophilie devient alors très importante. Les sels minéraux solubles interviennent essentiellement sur les interactions électrostatiques en réduisant la rigidité de l'interface à rapport de tensioactif /cotensioactif constant [62].

L'effet de l'addition de sels minéraux dans la phase aqueuse des microémulsions a été étudié à l'aide des diagrammes de phases. Il a été observé que les sels ajoutés ont une grande influence sur la capacité de solubilisation du système de microémulsion [64 - 68].

✓ La concentration en cotensioactif :

C'est souvent la présence du co-tensioactif qui permet d'atteindre le domaine de la microémulsion. Pour obtenir un rayon de courbure propice à la formation de gouttelettes huileuses dans une phase externe de nature hydrophile, l'alcool doit s'insérer à l'interface. De cette façon, la rigidité du film interfacial se trouve réduite ce qui favorise la courbure (figure 1.13)

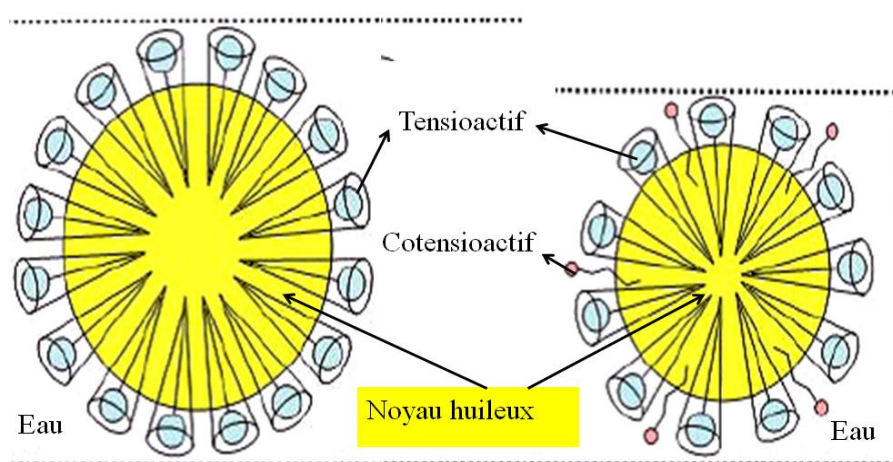


Figure 1.13 : Schéma représentant l'action du cotensioactif sur le rayon de courbure et sur la taille de la gouttelette d'émulsion.

La différence d'efficacité entre plusieurs cotensioactifs dépend de la longueur de la chaîne carbonée. RUTH et al [69] montrent que le butanol est sept fois plus efficace que l'éthanol à quantité égale pour former une microémulsion. EL-NOKALY et al [70] récapitule le rôle spécifique du cotensioactif dans la formulation de microémulsion comme suit :

- Diminue la tension interfaciale,
- Augmente la fluidité de l'interface,
- Détruit les structures liquides cristallines et/ou de gel qui empêcheraient la formation des microémulsions,

- Ajuste la valeur de balance hydrophile lipophile HLB et la courbure spontanée de l'interface en changeant des caractéristiques de division d'agent tensioactif,
- Améliore la fluidité du film interfaciale.

La quantité d'huile à émulsionner influe sur le développement de l'aire de la microémulsion qui peut croître avec l'augmentation de la concentration de la phase organique [71].

1.3. Les polymères :

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive comportant un groupement d'atomes appelées monomères reliés par des liaisons covalentes [72].

Les polymères peuvent être linéaires (les chaînes), ramifiés ou tridimensionnels. La structure du motif et la taille de la chaîne sont deux éléments clés qui permettent de définir la structure chimique d'un polymère. Les réactions de polymérisation sont en général aléatoires de sorte que toutes les chaînes d'un polymère n'ont pas la même longueur. Une chaîne polymère est caractérisée par son degré de polymérisation, qui est le nombre de motifs monomères la constituant, et par sa masse molaire, qui est le produit de la masse molaire d'un motif par le nombre de motifs. Le polymère est alors caractérisé par sa distribution de masses molaires et par ses masses molaires moyennes en nombre et en masse, respectivement définies par :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad 1.6$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad 1.7$$

Où n_i est le nombre de macromolécules de masse molaire M_i .

La chimie des polymères est née de la connaissance d'un biopolymère courant : la cellulose plus connue sous le nom de bois. En effet, la cellulose appartient à la famille des polysaccharides qui est une des familles de biopolymères. Les biopolymères sont donc des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable [73].

1.3.1. Les biopolymères cellulosiques :

Ils sont les homologues macromoléculaires (Figure 1.14). Ils peuvent être modifiés chimiquement pour donner des polymères artificiels qui connaissent, depuis plus d'un siècle, une importance économique certaine [74]. Dans l'eau, les polysaccharides s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent au cours du temps [20].

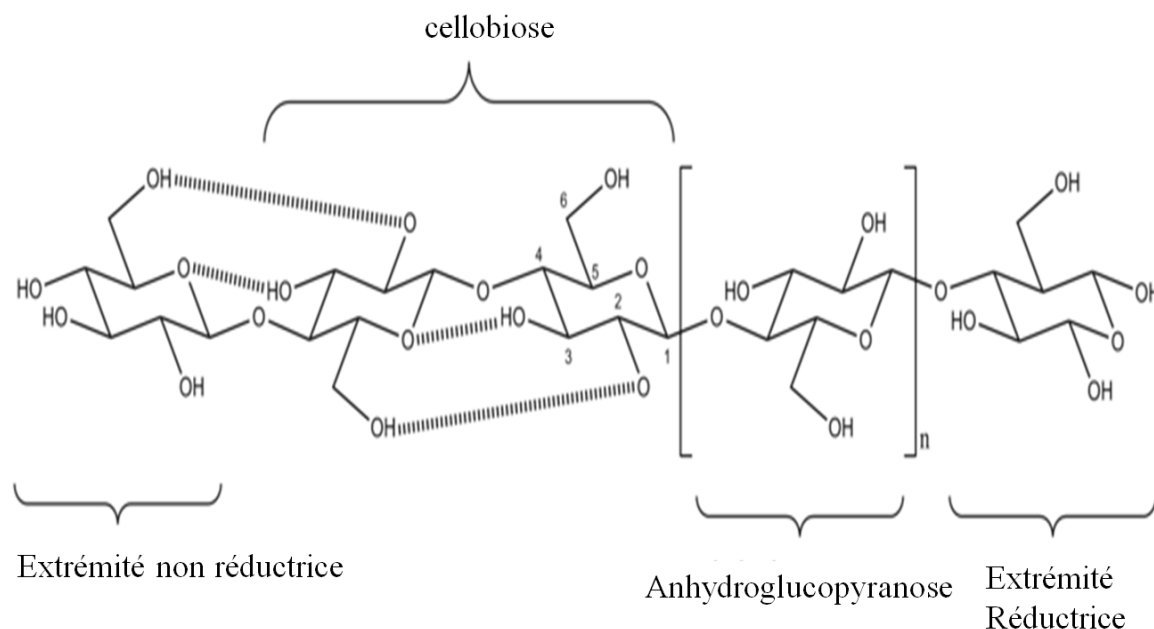


Figure 1.14 : Structure de la Cellulose [73].

La plupart des polymères naturelles (biopolymères) sont dérivés de la cellulose. Les groupements hydroxyles (-OH) de la cellulose peuvent réagir

partiellement ou totalement avec différents réactifs chimiques pour donner les éthers de cellulose (-OR) [75]. Selon le type d'éther de cellulose recherché, les réactifs sont des halogénoalcane, des époxydes ou des acides carboxyliques halogénés. L'emploi d'un réactif approprié permet alors d'obtenir l'éther souhaité [76]. Le tableau I.1, présente les trois principales familles d'éthers de cellulose, le type de réactif donnant chacune de ces familles ainsi que des exemples de chaque famille.

Tableau 1.1 : Principales familles d'éthers de cellulose avec le type de réactif donnant chacune de ces familles.

| Famille | Type de Réactif | Exemple | Réactif | Groupe R |
|--------------|--------------------------------|--|-----------------------------|--|
| Alkyl | <u>Halogénoalcane</u> | <u>Méthylcellulose</u> | <u>Chlorométhane</u> | -CH ₃ |
| | | <u>Ethylcellulose</u> | <u>Chloroéthane</u> | -CH ₂ CH ₃ |
| Hydroxyalkyl | <u>Époxydes</u> | <u>Hydroxyéthyl cellulose</u> | <u>Oxyde d'éthylène</u> | -CH ₂ CH ₂ OH |
| | | <u>Hydroxypropyl cellulose (HPC)</u> | <u>Oxyde de propylène</u> | -CH ₂ CH(OH)CH ₃ |
| | | <u>Hydroxyéthyl méthyl cellulose</u> | | -CH ₃ ou -CH ₂ CH ₂ OH |
| | | <u>Hydroxypropyl méthyl cellulose (HPMC)</u> | | -CH ₃ ou -CH ₂ CH(OH)CH ₃ |
| Carboxyalkyl | Acides carboxyliques halogénés | <u>Carboxyméthyl cellulose (CMC)</u> | <u>Acide chloroacétique</u> | -CH ₂ COOH |

Les éthers de cellulose ont une structure très riche en fonction hydroxyle (-OH) qui leur permet de créer des interactions avec les molécules d'eau par le biais de liaisons hydrogènes. Dans l'eau, ils peuvent se trouver sous la forme de gels plus ou moins visqueux selon leur concentration dans le milieu, la température et le degré de substitution [77,78].

1.3.2. Les degrés de substitution :

Les adjuvantiens utilisent deux paramètres appelés DS et MS pour caractériser ces degrés de substitution [80] :

- Le DS correspond au nombre de carbones (variant entre 0 et 3) par motif d'anhydroglucose qui ont subi le greffage d'un groupement parmi les carbones C2, C3 et C-6 décrits sur la figure 1.15. Par exemple, la molécule présente au moins une substitution pour le carbone C-6 du premier motif d'anhydroglucose, pour le C-6 du second motif, pour C-2 et C-6 du troisième motif. Avec 4 carbones substitués sur trois motifs, le DS vaut 4/3.

$$DS(OCH_3) = \frac{\%OCH_3 * 162}{31 \left(100 - \left(\frac{\%OC_3H_6OH}{1,293} + \%OCH_3 * 0,452 \right) \right)} \quad 1.8$$

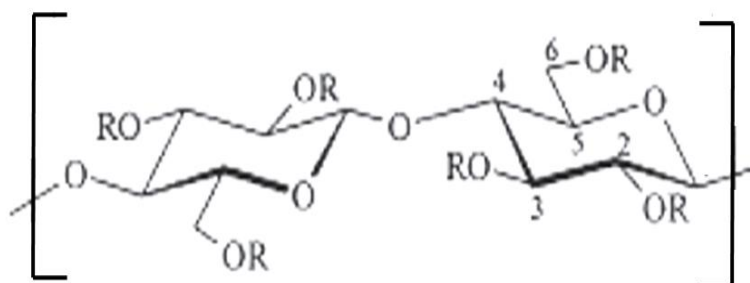


Figure 1.15 : Structure d'un éther de cellulose avec R=H, OCH₃, POOH ou EOOH.

- Le MS correspond au nombre de groupements substitués par motif d'anhydroglucose. Pour la molécule de la figure 1.16, deux groupements EOOH sont greffés sur le premier motif d'anhydroglucose, un groupement sur le

second motif, puis deux groupements sur le troisième motif. Industriellement, le DS et le MS d'un MHPC se calculent des équations 1. 8 et 1.9 [80].

Des abaques existent également pour connaître rapidement le DS et le MS à partir des pourcentages massiques des différents groupements. Le paramètre DS détermine ainsi plutôt la teneur en groupements méthoxyle et le MS celle en groupement hydroxyéthyle ou hydroxypropyle.

$$MS(POOH) = \frac{\%C_3H_6OH}{75} * \frac{162}{100 - \left(\frac{\%OC_3H_6OH}{1,293} + \%OCH_3 * 0,452 \right)} \quad 1.9$$

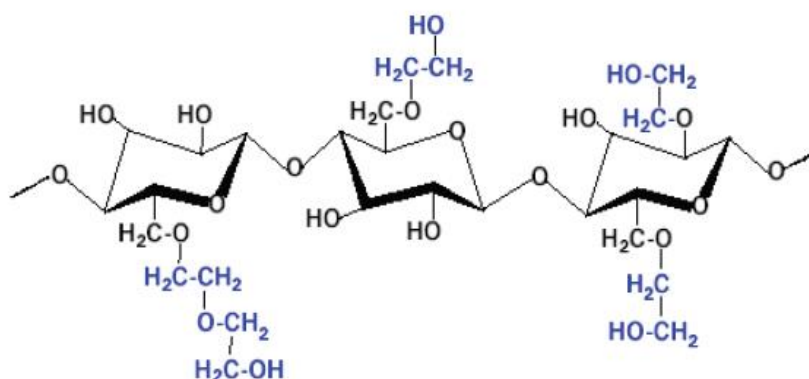


Figure 1.16 : Structure de l'hydroxyéthyle cellulose (HEC).

1.3.3. Polysaccharides en solution aqueuse :

Dans l'eau, les polysaccharides s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent au cours du temps [81].

Le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère dépend des interactions polymère-solvant mais il est lié également aux interactions polymère- polymère à partir d'une certaine concentration. Cette concentration critique est appelée concentration de recouvrement géométrique c^* . Elle délimite deux domaines de concentrations : dilué et semi-dilué [82].

Le régime semi-dilué peut se diviser lui-même en deux sous régimes : non enchevêtré et enchevêtré [83].

En solution diluée ($c \ll c^*$), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre chaînes de polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum (Figure 1.17). En revanche, pour des solutions plus concentrées, des enchevêtrements de molécules apparaissent et les interactions polymère-polymère deviennent prédominantes. Dans ce cas, la solution est dite *semi-dilué* et la concentration est supérieure à c^* .

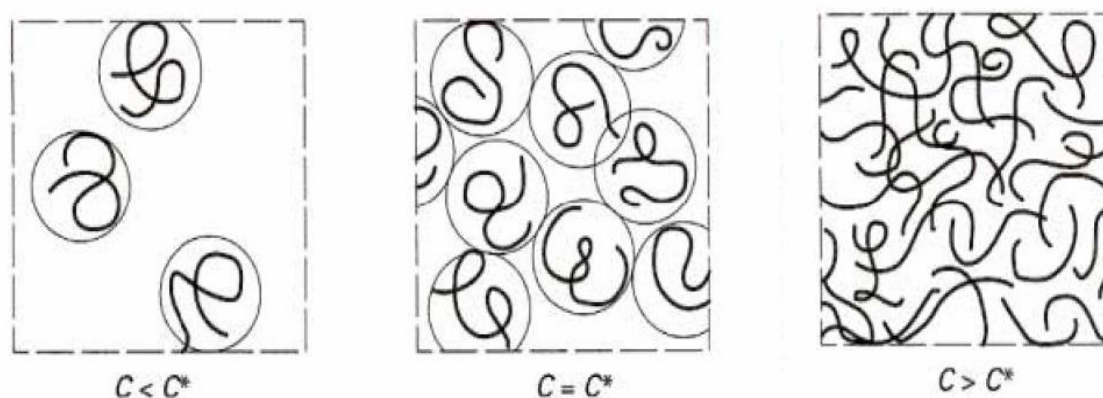


Figure 1.17 : Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*) séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$) [82].

D'après BOULDIN et al. [84], on peut présenter les différents états de solutions de polymère, en fonction de la masse molaire et de la concentration, les auteurs ont réparti les solutions polymères en cinq états possibles (figure 1.18) [85] : i) Solution diluée, ii) semi-diluée non enchevêtrée, iii) semi-diluée enchevêtrée, iv) solution concentrée, v) solution concentrée formant un réseau 3D.

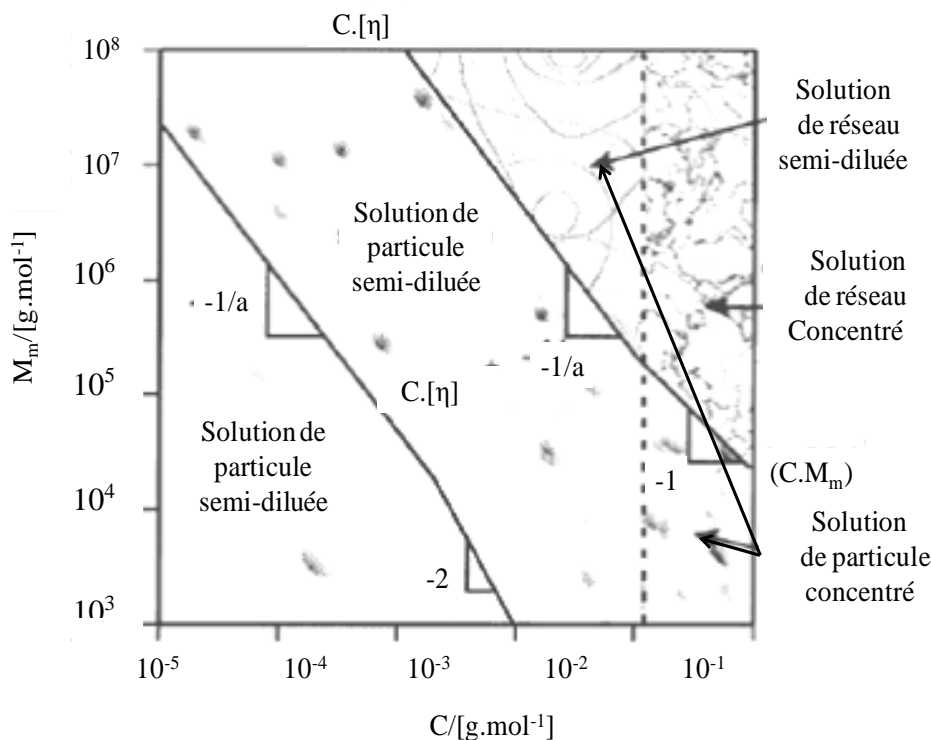


Figure 1.18 : Les états d'une solution de polymère en fonction de la masse molaire et de la concentration [84].

1.3.4. Les propriétés des biopolymères :

De part leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes. La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile [86, 87]. La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyle sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters [88, 89].

1.3.4.1. Solubilité :

La solubilité d'un polymère dans l'eau est déterminée par la balance des interactions entre les segments hydrophiles et hydrophobes du polymère et la balance des interactions de ces segments avec le solvant [16, 17]. Elle se lie à l'état d'ionisation des groupements carboxyles mais aussi au degré de

polymérisation et à leur distribution. En effet, l'ionisation des fonctions carboxyliques permet l'individualisation des chaînes grâce aux répulsions électrostatiques entre les charges et donc la solubilisation du polymère. Dans un milieu aqueux, il se produit d'abord un gonflement des chaînes, puis celles-ci s'individualisent et la solubilisation proprement dite a lieu. Ce processus se traduit par une augmentation de la viscosité du milieu [90].

1.3.4.2. Flexibilité :

La flexibilité des polyélectrolytes peut être évaluée sur la base de mesures de la viscosité intrinsèque en fonction de la force ionique du milieu. En effet cette viscosité diminue quand la force ionique augmente, du fait de l'écrantage des interactions électrostatiques entre les chaînes du biopolymère. La flexibilité ainsi définie est donc dépendante principalement de la contribution électrostatique des chaînes à la viscosité intrinsèque. La nature des substituants et le nombre de charges portées par les chaînes peuvent l'influencer [91].

1.3.4.3. Adsorption de polymères sur une surface :

L'adsorption est un phénomène physique de fixation des constituants d'une phase liquide ou gazeuse sur une surface solide [92, 93].

Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la macromolécule adsorbée ainsi qu'à la nature de la particule absorbante. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de type Van Der Waals électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène [94]. Si les monomères présentent une affinité pour la surface et abaissent la tension superficielle, alors le polymère va s'adsorber fortement et bien souvent de façon irréversible.

Les polymères en solution explorent un grand nombre de configurations. Leur adsorption sur une surface va par conséquent limiter leur nombre de conformations et impliquer un changement de leur structure. Selon la nature des monomères qui constituent la chaîne, différents comportements à la surface peuvent être distingués (figure 1.19) [95].

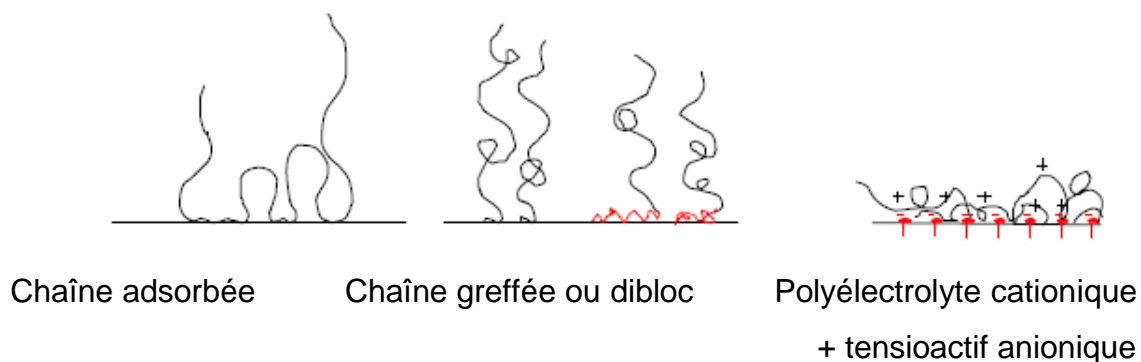


Figure 1.19 : Représentation schématique des configurations adoptées par des chaînes de polymère adsorbées ou greffées sur une surface [95].

L'adsorption dépend de la flexibilité et des dimensions des chaînes de polymère qui sont étroitement liées à la structure chimique moléculaire, aux répulsions entre les groupements chargés sur la chaîne, à la densité de charge du polymère et à la concentration ionique du milieu. Les interactions pendant l'adsorption ne sont qu'un résultat d'une concurrence entre les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogéniques et les forces électrostatiques d'attractions ou de répulsion [96].

1.3.4.4. Hydrophilie :

L'hydrophilie du polymère est une caractéristique qui dépend de la structure de la molécule, en particulier de la présence de groupements hydroxyles. L'hydrophilie peut être estimée de plusieurs façons : l'une des méthodes utilisées pour évaluer ce paramètre est la détermination de la capacité du polymère à absorber la vapeur d'eau dans des conditions bien déterminées d'humidité relative (HR) et de durée d'exposition : 30 jours à 74% HR.

L'hydrophilie peut être comparée entre les différents polymères dans l'ordre suivant : l'hydrophilie est comparable entre l'Hydroxypropyl cellulose (HPC) et la Méthyl cellulose (MC) mais est inférieure à celles de l'Hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC), qui à son tour présente une hydrophilie inférieure à celle de l'Hydroxyéthyl cellulose (HEC) [97].

HPC = MC < HPMC < HEC.

1.3.4.5. La biodégradabilité :

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O [98].

1.3.4.6. La perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères:

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes [99].

1.3.5. Interaction polymère hydrosoluble-tensioactif :

Les polymères et les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leurs propriétés caractéristiques individuelles.

La solubilité d'un polymère dans l'eau est déterminée par la balance des interactions entre les segments hydrophiles et hydrophobes du polymère et la balance des interactions de ces segments avec le solvant. De même, l'agrégation des tensioactifs en solution aqueuse est régie par la balance entre les interactions ioniques, hydrophiles et hydrophobes. Ainsi, les solutions aqueuses contenant à la fois des polymères et des tensioactifs présentent des propriétés variées et souvent différentes de celles de chacun des éléments pris seul en raison de l'interaction du polymère avec l'agent tensio-actif.

En fonction des caractéristiques du polymère, celui-ci pourra ou non être un bon candidat pour être associé avec des tensioactifs pour des applications industrielles.

On distingue trois grands types de couples polymère-tensioactif où les deux espèces interagissent entre elles en solution aqueuse :

1. Polymère neutre hydrosoluble-tensioactif ionique
2. Polyélectrolyte-tensioactif de charge opposée
3. Polymère modifié hydrophobe (polymère associatif)-tensioactif.

Alors que les forces dominantes responsables de l'interaction sont assez claires pour les deux dernières catégories (l'interaction est dominée par les interactions à longue portée Coulomb au large de faibles concentrations de tensioactif et d'interaction hydrophobe à portée de fortes concentrations de tensioactif [100-102], le moteur de l'interaction dans les systèmes polymère neutre-tensioactif chargé auxquels nous allons nous intéresser est moins évident. Les tensioactifs ioniques interagissent beaucoup plus fortement que les tensioactifs non ioniques avec des polymères non ioniques [16]. En effet, les tensioactifs anioniques ont une affinité plus élevée pour des polymères non ioniques que des agents tensioactifs cationiques [103].

Les systèmes polymère neutre hydrosoluble-tensioactif ionique les plus largement étudiés cette dernière décennie sont :

1. L'hydroxypropyl cellulose (HPC), le carboxyméthyl cellulose (CMC)-SDS, SDBS [104],
2. le polyacrylamide hydrophobiquement modifié (HMPAM)-SDS, [105],
3. l'hydroxyéthylcellulose hydrophobiquement modifié (hmHEC), l'hydroxyéthylcellulose HEC-SDS [106],
4. le propyléthylglucol (PEG)-SDS [107],
5. le polyéthyl oxyde (PEO)-SDS [108, 109, 110],
6. dérivé cellulosique non ionique-SDS [111], Polyvénylpropyl (PVP)-anionique surfactant [112].

YAN [113] conclut qu'il existe une différence frappante entre les sulfates de sodium et les sulfonates de sodium de même chaîne hydrocarbonée quant à leurs interactions avec les polymères tels que le polyéthyl oxyde (PEO). Il

explique que le groupement de tête des $C_{12}SO_4$ a plus de charges négatives que celui du $C_{12}SO_3$. Ainsi les interactions électrostatiques du $C_{12}SO_4$ sont plus fortes avec les chaînes PEO, par conséquent le $C_{12}SO_4$ et PEO ont tendance à former une structure plus complexe.

Comme il a été indiqué précédemment, l'addition de tout agent à une solution tensioactif est capable de réduire les interactions défavorables (répulsion entre les têtes ou grande surface de contact eau-chaînes hydrocarbonées), va promouvoir la micellisation.

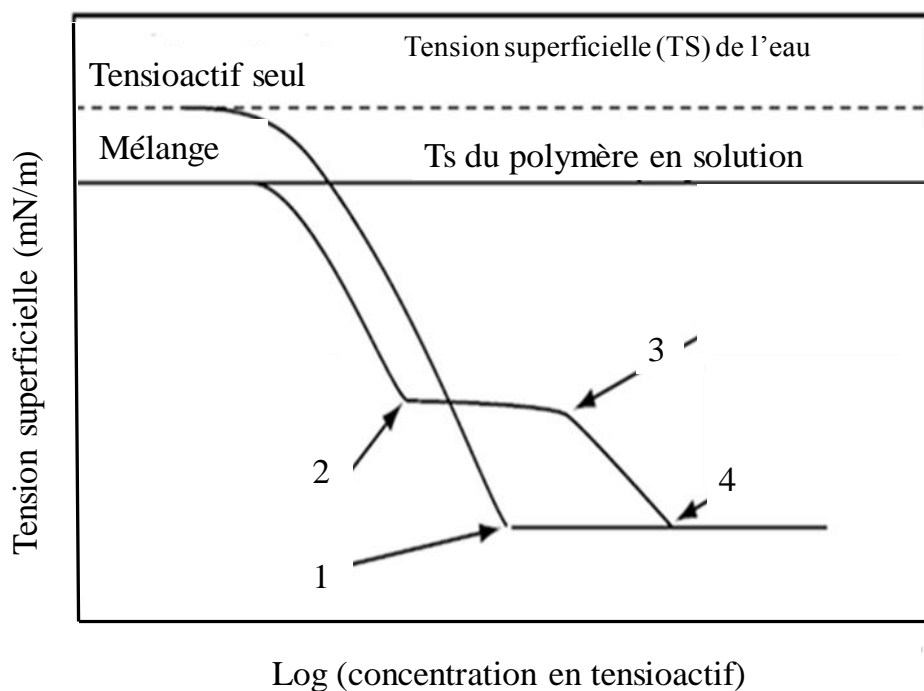
Ainsi l'addition d'un polymère neutre hydrosoluble se compose typiquement de zones hydrophiles et de régions hydrophobes, si la macromolécule est suffisamment flexible. Il est possible alors d'envisager une configuration permettant à la fois une association ion-dipôle entre la tête ionique du tensioactif et la partie hydrophile de la chaîne de polymère et un contact entre les régions hydrophobes du polymère et l'aire hydrocarbonée de la micelle exposée à l'eau. Cette configuration permet d'écranter des répulsions électrostatiques et diminuer l'aire hydrocarbonée exposée à l'eau.

Dans un système de concentration fixe en polymère dans lequel sont ajoutées des quantités croissantes de tensioactifs, Jones [114] a défini deux concentrations critiques en tensioactif :

- La Concentration d'Agrégation Critique (CAC) : c'est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le polymère et le tensioactif se produit formant une structure de micelles liées au polymère appelée agrégation.

- La concentration en tensioactif pour laquelle le polymère est saturé de tensioactifs.

Ces deux concepts essentiels pour comprendre et étudier les interactions polymère-tensioactif s'illustrent simplement par des courbes de tension de surface (figure 1.20) [114, 17, 115].



- 1- Concentration micellaire critique
- 2-Début de formation de micelle sur le polymère
- 3-Polymère saturation
- 4- formation de la micelles

Figure 1. 20 : Présentation schématique de la tension superficielle dans un mélange tensioactif - polymère [118].

La formation de chapelets [116, 117], c'est-à-dire de micelles de tensioactifs liées à la chaîne de polymère (Figure 1.21) est énergétiquement plus favorable que l'autoassociation des molécules amphiphiles ce qui se manifeste dans une concentration d'agrégation critique (CAC) plus basse que la concentration micellaire critique (CMC).

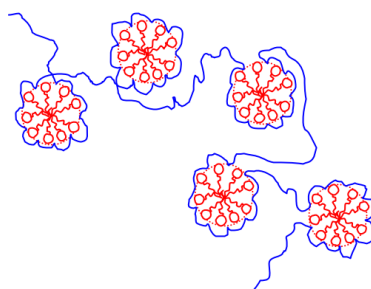


Figure 1.21 : Représentation schématique de la structure de chapelets [116].

Basés sur la concentration d'agrégation critique DIAMANT [119] a classé les systèmes polymères tensioactifs dans deux catégories :

1. les systèmes dont la CAC est beaucoup plus petit que CMC

$$\varphi_{CAC} \ll \varphi_{CMC}$$

2. les systèmes où la CAC est inférieure ou comparable CMC

$$\varphi_{CAC} \leq \varphi_{CMC}$$

La première catégorie est reliée à des polyélectrolytes et systèmes chargés d'agent tensio-actif. L'attraction électrostatique forte entre les deux espèces cause une CAC beaucoup plus basse que le CMC normale de l'agent tensio-actif chargé. Les interactions entre le polymère cationique JR400 et l'agent tensio-actif anionique SDS est un exemple pour cette catégorie. Le dernier cas correspond habituellement aux polymères non ioniques et à l'agent tensioactif ionique. Le système contenant le polymère non ionique HEC et l'agent tensio-actif anionique SDBS est le meilleur exemple étudié pour la deuxième catégorie [113]. Ce système a été choisi comme système modèle dans cette thèse. Le mélange des polyélectrolytes et des agents tensioactifs non ioniques appartient également à la deuxième catégorie. Les systèmes où les deux espèces sont neutres, montrent seulement un effet très faible.

Les études menées sur les systèmes polymère-tensioactif ne prennent généralement en considération que les interactions électrostatiques entre les groupements chargés du polymère et du tensioactif, et les attractions hydrophobes entre chaînes alkyle du tensioactif [120].

Les interactions polymère-tensioactif peuvent être hydrophiles, par exemple via des interactions électrostatiques entre la tête polaire d'un tensioactif ionique et un polyélectrolyte. Dans le cas des polymères associatifs, les interactions peuvent être de type hydrophobe entre les chaînons alkyle du polymère modifié et la partie lipophile du tensioactif [121].

1.4. Application des systèmes microémulsions polymères dans le domaine de la récupération assistée du pétrole :

La découverte des systèmes microémulsions remonte à 1943, avec les premières observations de HOAR et al qui ont produit les phases de microémulsion lors de l'addition d'alcools à chaîne moyenne à une émulsion de savon [122]. Il est intéressant de noter que la recherche de la base de données SciFinder® avec «microémulsion» comme mot clé récupère plus de 10 000 références. La figure 1.22 présente le nombre de publications sur le thème de microémulsions pour chaque année entre 1943 à 2003 où il est clair que le niveau d'intérêt pour les microémulsions ne cesse de croître. 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 de microémulsions doit encore être économiquement viable et largement mis en œuvre, la recherche initiale et la caractérisation de ces systèmes au cours des années 1970 et 1980 a donné lieu à l'utilisation de microémulsions dans de nombre autres domaines. La figure 1.23 illustre les différentes applications de microémulsions en termes de nombre de publications dans chaque application microémulsion liés entre 1943 et 2003.

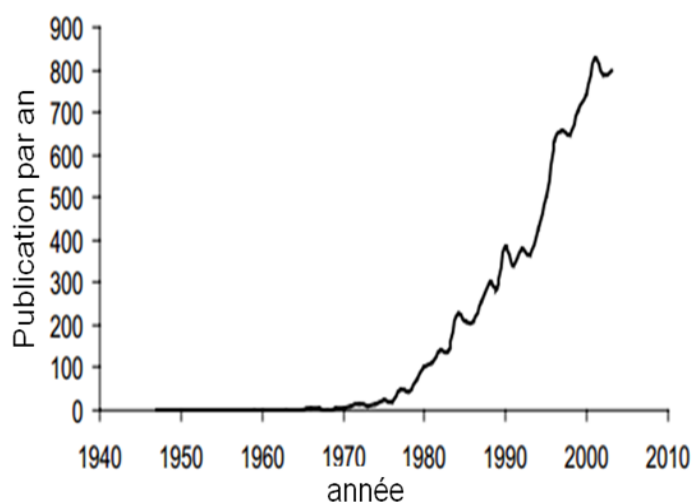


Figure 1.22 : Nombre de publications sur le thème des microémulsions entre 1943 à 2003 [123].

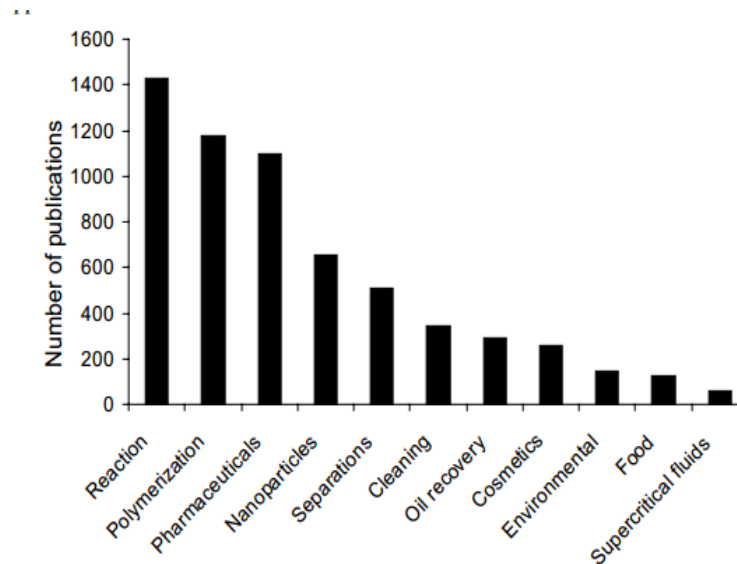


Figure 1.23 : Nombre de publications utilisant des microémulsions dans les différents domaines applications (2003) [123].

L'intérêt de 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 [124-132]. Les interactions microémulsion-polymère sont très souvent défavorables pour de nombreuses formulations. L'incompatibilité se traduit généralement par une séparation de phase liquide-liquide [133, 134].

Les microémulsions sont des systèmes assez complexes où les interactions existantes sont liées à plus d'un composant (eau (saumure)/tensioactif, cotensioactif, huile) même en absence de polymère et par conséquent l'étude de leurs interactions avec les polymères ont tendance à être phénoménologiques.

Dans le domaine de la récupération assistée du pétrole (RAP), la microémulsion a été suggérée comme une méthode alternative [135]. Les résultats d'une application réussie de cette technologie auront un impact décisif sur les programmes de conservation d'énergie pour tout pays producteur de pétrole. En 1968, GOGARTY et al [136] parlaient déjà de l'utilisation de solutions micellaires à la récupération assistée du pétrole. Ils ont testé au laboratoire et sur le terrain l'efficacité d'une solution micellaire constituée d'un

agent tensioactif, alkylarylsulfonate, un hydrocarbure, le pentane, le brut de tête de colonne, ou le gasoil, et un co-tensioactif, de l'alcool isopropylique. Beaucoup de travaux ont été effectués entre les années 70-80 où l'agent de surface [tensioactif] a été injecté en solution micellaire afin de réduire la tension interfaciale et permettre ainsi de récupérer plus de pétrole. L'étude fondamentale reposait sur les effets de nombreux paramètres, nature de tensioactifs, longueur de la chaîne, effet de sel et de la température [137-142].

Ces études ont été quasi abandonnées pendant quelques années par certaines compagnies entre les années 85-90 pour deux raisons : la première est d'aspect économique : prix du pétrole durant ces années, la deuxième est d'aspect technique ; pertes du tensioactif lors de l'injection par adsorption sur la roche réservoir du gisement pétrolier. [143]. Toutefois, les travaux de recherche au laboratoire visaient à minimiser les coûts de la récupération tertiaire [144-146]. Les tensioactifs utilisés dans les principales récupérations assistées du pétrole ont été les sulfonates aromatiques et les sulfonates de pétrole. Toutefois, d'autres composés ont été étudiés et ont montré des résultats prometteurs tels que les Oléfinesulfonates [147, 148] ainsi que les alcanes sulfonates primaires et secondaires (SAS) [149, 150]. De nombreuses formulations contenant des agents tensioactifs bon marché tels que les sulfonates de pétrole ont bien fonctionné [151].

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 [152] et STRAND [153] 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. BAVIERE [154] et RIVAS [155] ont étudié le contrôle de la mobilité de l'huile dans un gisement ainsi que la rétention des tensioactifs. Le processus de la récupération par les microémulsions consistait alors à mettre en œuvre des tensioactifs, des polymères, et les alcalis en combinaison afin de tirer le meilleur profit des propriétés de chaque additif. Ceci permet de minimiser la quantité de tensioactif injecté et à maximiser la récupération du

pétrole. [156] a comparé les différents procédés de récupération assistée du pétrole (injection d'eau, thermique et chimique avec un agent tensioactif, de polymère et de saumure (NaCl) sur les mêmes échantillons de roches. Avec des roches grès de Berea et des échantillons de pétrole lourd, des augmentations significatives de la récupération finale et des taux de récupération ont été observées avec l'utilisation de toctylphenoxyéthoxyéthanol comme agent tensioactif. BABADAGLI et al [157] injectent des volumes poreux (PV) de microémulsion en grès branche contenant 35% d'huile résiduelle, ils soulignent qu'une relation linéaire existe entre les valeurs de PV injecté et la récupération du pétrole. Les résultats ont généralement montré une récupération du pétrole résiduel de 45% lors de l'injection 10 PV de microémulsion. GURGEL et al. [158] concluent que les microémulsions sont des candidats potentiels à la récupération assistée du pétrole, en particulier en raison de ses très faibles valeurs de tension interfaciale, atteintes entre l'huile et l'eau en contact avec les microphases qui les composent.

Un nombre important de travaux ont pu montrer que les systèmes triphasiques dits Winsor III (win III) formulés à partir de tensioactifs anioniques présentent des tensions interfaciales basses favorables à une meilleure récupération de l'huile résiduelle [159-163].

SANTANNA et al [135] ont étudié l'application des différents types de microémulsion pour la récupération assistée du pétrole. L'un a été préparé avec un tensioactif commercial (MCS) et l'autre contient un agent tensioactif synthétisé en laboratoire (MLS). Les résultats obtenus leur ont permis de constater que l'utilisation de microémulsion préparée avec les MCS commerciaux permet d'avoir une récupération aussi élevée que 87,5%, tandis que l'utilisation de la microémulsion MLS permet une récupération plus élevée que 78,7% (Figures 1.24 et 1.25).

Ils concluent que ceci est dû à la différence de viscosités des microémulsions, confirmée par le fait que la microémulsion MCS (viscosité de 32 mPa.s) pourrait récupérer plus de pétrole que la microémulsion MLS (viscosité de 27 mPa.s). Les travaux de SANTANNA [135] confirment que l'injection de microémulsions avec des propriétés telles que la capacité de

provoquer de très faibles tensions interfaciales et une forte viscosité permettent de faire augmenter considérablement l'efficacité d'extraction de l'huile.

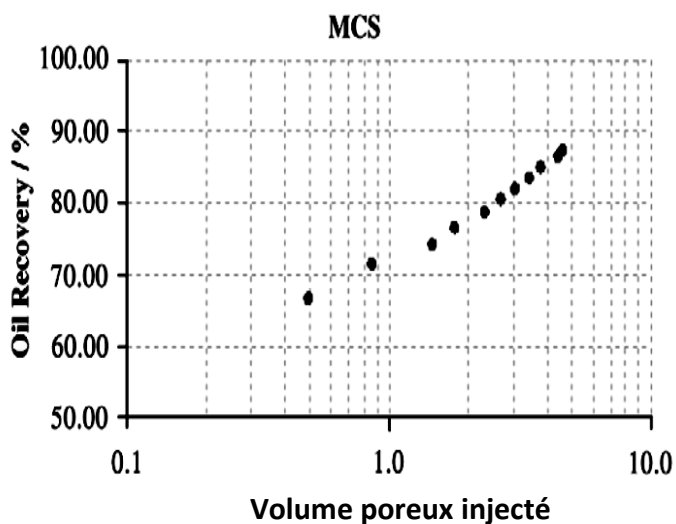


Figure 1.24 : Taux de récupération par microémulsion formulée à partir tensioactif commercial (MCS) [135].

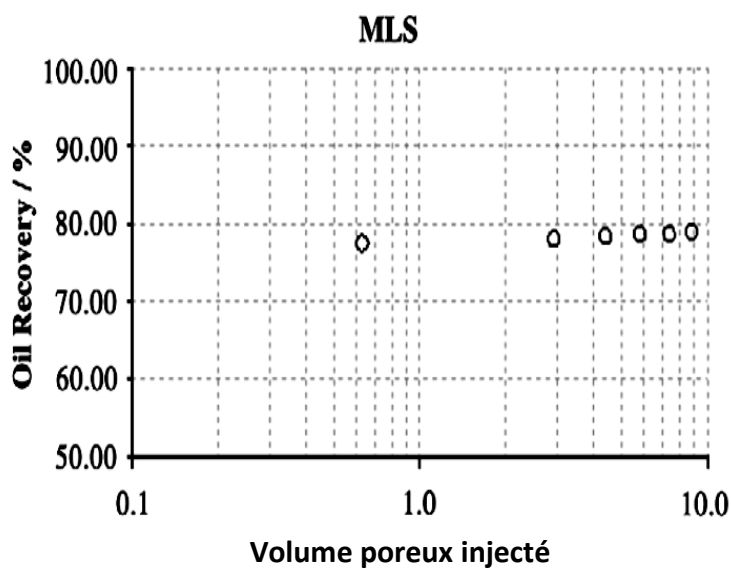


Figure 1.25 : Taux de récupération par microémulsion formulée à partir tensioactif synthétisé en laboratoire (MLS) [135].

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1. Matériels :

2.1.1. Tensioactifs :

En vue d'une application ultérieure à la récupération assistée du pétrole par injection chimique de systèmes microémulsions, les tensioactifs utilisés doivent être solubles dans l'eau dure, atteindre des tensions interfaciales basses sans cotensioactif, stables à température relativement élevée (70 °C). Pour ces applications l'utilisation des sulfonâtes est recommandée car ils sont plus stables que les sulfates [164].

2.1.1. 1. Les sulfonâtes de pétrole :

Pendant la crise pétrolière, de nouvelles méthodes de récupération assistée du pétrole telles que les microémulsions ont été fortement étudiées. La curiosité scientifique a également conduit des recherches de tensioactifs dans des domaines tels que l'organisation des molécules de surfactant dans des formes et des structures intéressantes, le tout avec des propriétés uniques [165]. Les résultats obtenus dans de nombreuses recherches ont été très encourageants, c'est dans cette optique qu'on s'est intéressé à la synthèse de tensioactifs à partir de pétrole brute et de coupes pétrolières par sulfonation avec l'oléum. Ces dernières ont été obtenues à partir de la distillation du pétrole brut de Hassi Messaoud, fournies par la raffinerie d'Alger. Leur point initial et point final de distillation ainsi que les teneurs en familles d'hydrocarbures sont regroupés sur le tableau 2.1.

Le sulfonâtes de pétrole utilisé a été synthétisé au laboratoire [166] par sulfonation à l'oléum (SO_3 dissous dans H_2SO_4 concentré) d'hydrocarbures à

une température de 60°C. L'agitation doit être suffisante afin d'assurer une bonne homogénéisation et éviter l'excès d'acide.

Tableau 2.1 : Température initiale et finale et teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières et pétrole brut.

| Coupe pétrolière | Gasoil (GS) | Kérosène (KE) | Plat format (PT) | Pétrole brut (PB) |
|---------------------------|-------------|---------------|---|-------------------|
| Température initiale (°C) | 178 | 142 | Reforming de mélange solvant lourd et solvant léger | / |
| Température finale (°C) | 364 | 247 | | / |
| X _{ar} (%) | 11,23 | 24,22 | 45,02 | 7,22 |
| X _{pF} (%) | 66,33 | 69,94 | 49,15 | 60,23 |
| X _{np} (%) | 22,44 | 5,84 | 5,83 | 32,55 |

Selon la méthode de synthèse proposée par GILBERT [167] et KACHMAR [168], la sulfonation de la charge s'effectue en réalisant trois traitements successifs en utilisant pour chaque traitement un volume V/3 d'oléum. A la fin de chaque traitement le contenu du ballon est versé dans une ampoule à décanter et laissé reposer pendant vingt-quatre heures. Aux boues acides récupérées, on additionne de l'alcool isopropylique dilué (produit Merck, pureté ≥ 98 %) afin de diminuer l'acidité du mélange. Ces boues sont ensuite neutralisées avec une solution de soude (Merck pure) à 80% jusqu'à pH 6,5-7. Le produit soutiré contient encore beaucoup d'eau. Pour éliminer cette eau, on additionne des carbonates de sodium anhydre à une température de 55-60°C en agitant fortement jusqu'à saturation. Le sulfonate de pétrole obtenu est séché à l'étuve sous vide durant au moins 20 heures. Le produit final contient toujours des sels minéraux. Pour le purifier, on le dissout dans de l'alcool éthylique (Merck 99%) à chaud. Après filtration, l'alcool est évaporé sous vide (dans un rotavapeur). Cette opération doit être répétée plusieurs fois.

2.1.1. 2. Le Dodécyl benzène sulfonate de sodium :

Le deuxième tensioactif utilisé est le dodécyl sulfonate de sodium (SDBS) (produit ACROS de masse molaire 348,48g/mole). Il s'agit d'un tensioactif anionique. Sa molécule est constituée d'une chaîne aliphatique hydrocarbonée avec 12 atomes de carbone, d'un cycle aromatique et d'une tête polaire formée d'un groupement sulfonate (figure 2.1). La tête polaire se dissocie dans l'eau, le groupement reste attaché à la chaîne tandis que le contre-ion Na^+ est libéré en solution.

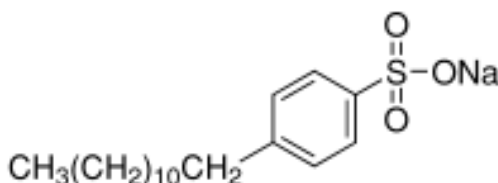


Figure 2.1 : Structure du dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS).

2.1.2. Cotensioactifs :

La structure d'une microémulsion peut être conçue comme une interface repliée sur elle-même, de très grande aire interfaciale et de courbure moyenne quasi-nulle. Pour obtenir de telles microémulsions il faut souvent augmenter la flexibilité de la couche interfaciale par l'incorporation de co-surfactif. Le cotensioactif (COTA) utilisé est très souvent un alcool. Dans la plupart des cas, son emploi est exigé pour formuler une microémulsion avec les agents tensioactifs ioniques [169]. Son rôle est de détruire le cristallin liquide ou les structures de gel qui se forment au lieu d'une phase de microémulsion. ZANA [170] explique que la présence de l'alcool dans les microémulsions diminue le module de flexion, accroît la fluidité de la couche interfaciale ainsi que le désordre moléculaire dans la couche interfaciale].

L'alcool isopropylique, les alcools butyliques et amyliques ramifiés sont les plus utilisés car ils présentent les meilleures caractéristiques exigées. En effet, l'alcool éthylique est un amphiphile mais sa queue est si courte que l'effet hydrophobe correspondant n'est pas assez fort pour la conduire hors de la phase de l'eau. Alors que l'alcool dodecylique est aussi amphiphilique mais le groupement OH n'est pas assez polaire pour compenser la longueur de la

chaîne hydrocarbonée et elle restera dans la plupart des cas dans la phase huileuse [171].

Les alcools à chaîne courte (propanol et isopropanol) sont plutôt hydrophiles et accroissent légèrement l'affinité du surfactif pour la phase aqueuse tandis que les alcools à chaînes plus longues (pentanol, hexanol) se localisent principalement dans la phase huileuse et augmentent l'affinité du surfactif pour l'huile. Les alcools intermédiaires (butanol, isobutanol) possèdent des affinités presque égales pour l'huile et pour l'eau. Ils assouplissent le film interfacial et accélèrent l'obtention de l'état d'équilibre.

Dans notre travail, trois alcools ont été utilisés,

- ✓ Le propan-1ol (C_3H_8O), de poids moléculaire égal à 60,10 g/mol (produit Merck, pureté $\geq 98\%$),
- ✓ Le butan-1ol ($C_4H_{10}O$), de poids moléculaire égal à 74,12 g/mol (produit Merck, pureté $\geq 98\%$),
- ✓ Le pentan-1 ol ($C_5H_{12}O$), de poids moléculaire égal à 88.15 g/mol (Produit de Riedel-de Haen, pureté 98%).

2.1.3. Les Huiles :

Durant notre travail nous nous sommes intéressés à la formulation de deux systèmes de microémulsions. Pour cela deux huiles ont été utilisées :

- la première est du pétrole brut algérien qui est un pétrole léger de densité 0,7240 (20 °C),
- le second est le Soltrol® 130 qui n'est autre qu'un isoalcane (C10 - C13), fourni par Chevron Chemical Company Phillips dont les propriétés physiques sont : point d'éclair 61°C, densité relative : 0.76 (15.6 °C), point d'ébullition 179 - 210 °C, viscosité cinématique 1,5 mPa.s (20 °C).

2.1.4. Les biopolymères :

Les biopolymères utilisés pour la viscosification des microémulsions sont des hydroxy de cellulose (HEC) (Figure 2.2) et leurs homologues : les hydroxy de cellulose hydrophobiquement modifiée (hmHEC) (Figure 2.3). Ce sont des biopolymères hydrosolubles et nonioniques. Ils ont été fournis par Hercules.

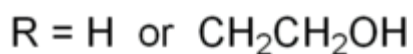
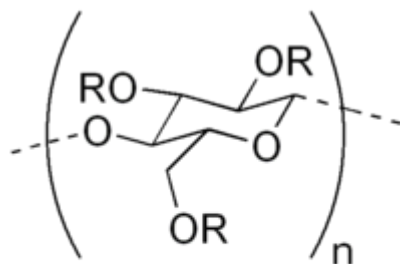


Figure 2.2 : Structure de l'Hydroxyethyl cellulose (HEC).

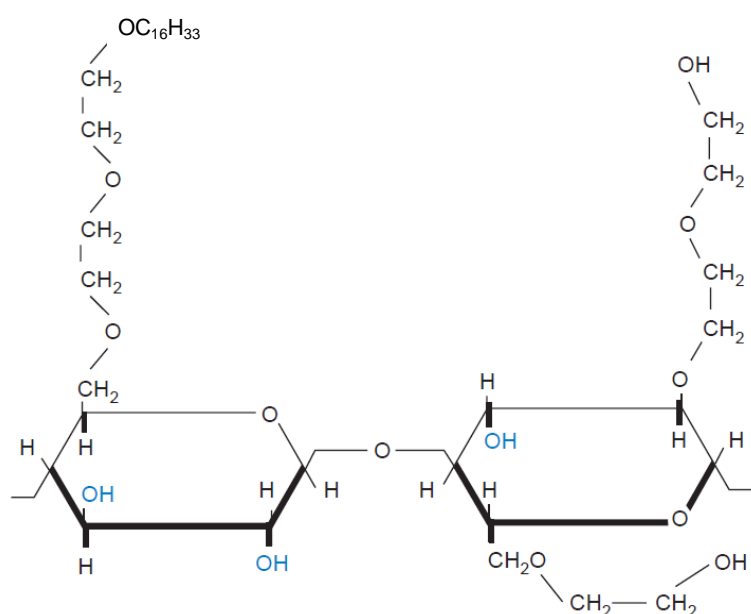


Figure 2.3 : Structure de l'Hydroxyethyl cellulose hydrophobiquement modifié (hmHEC).

Le choix s'est porté sur ce type de polymères pour les raisons principales suivantes :

- c'est un polymère à base de matière première naturelle et abondante donc économique surtout que l'objectif est son utilisation à l'échelle industrielle,
- il est non ionique donc il peut avoir des interactions intéressantes avec les tensioactifs ioniques que nous avons synthétisés,
- sa stabilité thermique dans le mélange (tensioactifs, polymère) si on tient compte de la température élevée ainsi que sa variation dans de nombreux gisements pétroliers.

L'hydroxyéthylcellulose (HEC) utilisé dans notre travail est de substitution molaire (MS) en hydroxyéthyl égal à 3,6 et le hmHEC est greffé par 0,6% (poids/poids) de chaîne C 16-alkyle. Les masses en poids (Mw), masse en nombre (Mn), l'indice de polydispersité ainsi que les rayons de giration (Rg) du HEC et du hmHEC ont été déterminés par chromatographie à exclusion stérique.

2.1.5. Préparation des microémulsions :

La formulation des microémulsions passe obligatoirement par le tracé d'un diagramme de phase qui lui nécessite une optimisation des paramètres de formulation. On distingue les variables de composition et les variables de formulation physico-chimique.

On utilise la méthode de balayage unidimensionnel afin de modifier de façon contrôlée la formulation du système eau-huile-tensioactif-cotensioactif [172]. Un système bien déterminé doit être recherché. Le tracé du diagramme de phase vise à localiser la zone du Winsor III. Cette dernière permet d'obtenir les tensions interfaciales les plus basses.

Une série de mélanges identiques eau-huile-tensioactif-cotensioactif sont alors préparés à l'exception d'une des variables de formulation appelée variable de balayage.

L'eau, l'huile, le tensioactif et le cotensioactif sont pesés et mélangés dans un tube à essai en verre par balancement de ce dernier. Il faut éviter les fortes agitations qui provoquent la formation d'une émulsion. Les tubes sont placés dans un bain-marie à la température de 60°C pour simuler la température du gisement pour les systèmes microémulsions eau (saumure)/tensioactif synthétisé (DS)/propan-1-ol/pétrole brut. Pour les deuxièmes systèmes microémulsions dit "modèle" eau (saumure)/SBS/butan-1-ol ou penta-1-ol/soltrol la formulation des microémulsions a été effectué à une température de 30°C.

Au bout de 24 h, le contenu des tubes sont à nouveau délicatement mélangés. On observe en suite les tubes au cours du temps en notant le nombre de phases et la hauteur de la phase médiane. L'équilibre est atteint quand les volumes respectifs de chacune des phases n'évoluent plus dans le

temps. L'évaluation de l'optimum des différentes variables à savoir la concentration en tensioactif+cotensioactif, les rapports tensioactif/cotensioactif et eau/huile ont été déterminés en fonction de la solubilisation maximum de l'huile dans la phase aqueuse [173].

La détermination de la fraction massique de l'huile émulsifiée (φ_h) a été calculée comme suit :

$$\varphi_h = \frac{m_{he}}{m_{he} + m_{ME}} \quad 2.1$$

m_{he} (masse de l'huile émulsifiée),

m_{ME} (masse de la microémulsion).

2. 2. Techniques expérimentales :

2.2.1.Caractérisation des tensioactifs synthétisés :

La caractérisation structurale des tensioactifs à été effectuée par des méthodes spectroscopiques à savoir :

- UV-Visible. L'appareil utilisé est du type SHIMADZU UV-1201 UV-VIS. Des solutions très diluées ont été préparées et remplies dans des cellules de 1 cm³. Etant donné que les solutions sont incolores, le balayage a été effectué dans le domaine de l'UV proche (200-400 nm).
- l'Infrarouge. La spectroscopie infrarouge est idéale pour confirmer la présence de groupements fonctionnels. L'appareil utilisé est un spectromètre du type Mattson GENFSIS 2 FTIR. L'identification des spectres a été faite à l'aide d'un logiciel type IR Mentor pro 2.0.

La détermination de la masse moléculaire moyenne ainsi que le pourcentage en matières actives des tensioactifs synthétisés ont été obtenus respectivement par méthode empirique selon la référence [174] et par méthode volumétrique selon la référence [175].

La détermination de la concentration micellaire critique ainsi que la concentration d'agrégation critique peuvent se faire par plusieurs techniques impliquant plusieurs appareils de mesure. On citera : le tensiomètre pour la

mesure de la tension superficielle, le conductimètre mesurant la conductivité de chaque solution en fonction de la concentration en tensioactif, le turbidimètre, etc. D'autres méthodes ont été développées cette dernière décennie permettant de mesurer la CMC avec plus de précision, comme par exemple la spectroscopie ultrasonique de haute résolution.

Dans notre cas, ces paramètres ont été déterminés par la mesure de la conductivité des solutions. Cette conductivité définit la mobilité des ions en solution. L'appareil utilisé est un conductimètre de type EC 214-215 HANNA Instruments.

La mesure de la tension superficielle a été réalisée à l'aide d'un tensiomètre Kruss K12 muni d'une lame en platine. Le liquide à étudier (solution aqueuse) est contenu dans un cristalliseur en verre. La température de l'échantillon est maintenue constante grâce à un bain thermostaté. Pour effectuer la mesure, l'appareil fait monter le cristalliseur jusqu'à ce la surface du liquide entre en contact avec la lame qui doit être maintenue bien verticale (pour assurer une bonne mesure). A l'instant où le contact s'établit, la valeur absolue de la tension superficielle est mesurée.

2.2.2. Caractérisation des microémulsions :

2.2.2.1. Mesure de la tension interfaciale :

La microémulsion se caractérise dans un premier temps par sa transparence ainsi que le type qui peut être déduit selon Winsor (types I, II, III, IV). Ces deux paramètres ne peuvent être suffisants.

S'il est facile de déduire à l'œil nu la nature de la dispersion (H/E, E/H) de la microémulsion pour les systèmes dits Winsor I (Win I) et Winsor II (Win II), cela ne peut être possible pour les systèmes Winsor III (Win III) et Winsor IV (Win IV) sans une mesure conductimétrique qui reste une indication rapide de la phase externe. La conductivité électrique des microémulsions d'huile dans l'eau peut atteindre des valeurs de l'ordre du mS/cm, alors qu'elle est cent à mille fois inférieures pour des émulsions d'eau dans l'huile [125].

La tension interfaciale et la taille moyenne des gouttelettes sont de première importance pour évaluer la qualité d'une microémulsion.

Il existe dans la littérature plusieurs méthodes d'étude des propriétés interfaciales d'une interface liquide-liquide. Généralement, la tension interfaciale est mesurée par la méthode de Wilhelmy ou encore par la méthode de l'anneau de nouy [176]. Cependant, ces deux méthodes ne sont pas appropriées pour des systèmes à faible tension interfaciale. La méthode de la goutte tournante est préférentiellement utilisée lorsque les valeurs de la tension interfaciale sont faibles et que les tensiomètres classiques ne peuvent pas fournir de mesures. Sa sensibilité permet de déterminer des valeurs de tension comprise entre 10 et 10^{-5} mN.m^{-1} [177-181].

Dans notre cas, les mesures des tensions interfaciales ont été effectuées à l'aide d'un tensiomètre à goutte tournante (site 100 de Krüs, figure 2.4), parfaitement adapté à notre étude. Cette appareil permet d'accéder à des mesures des tensions interfaciales ultras basses (de l'ordre de 10^{-6} mN.m^{-1}).

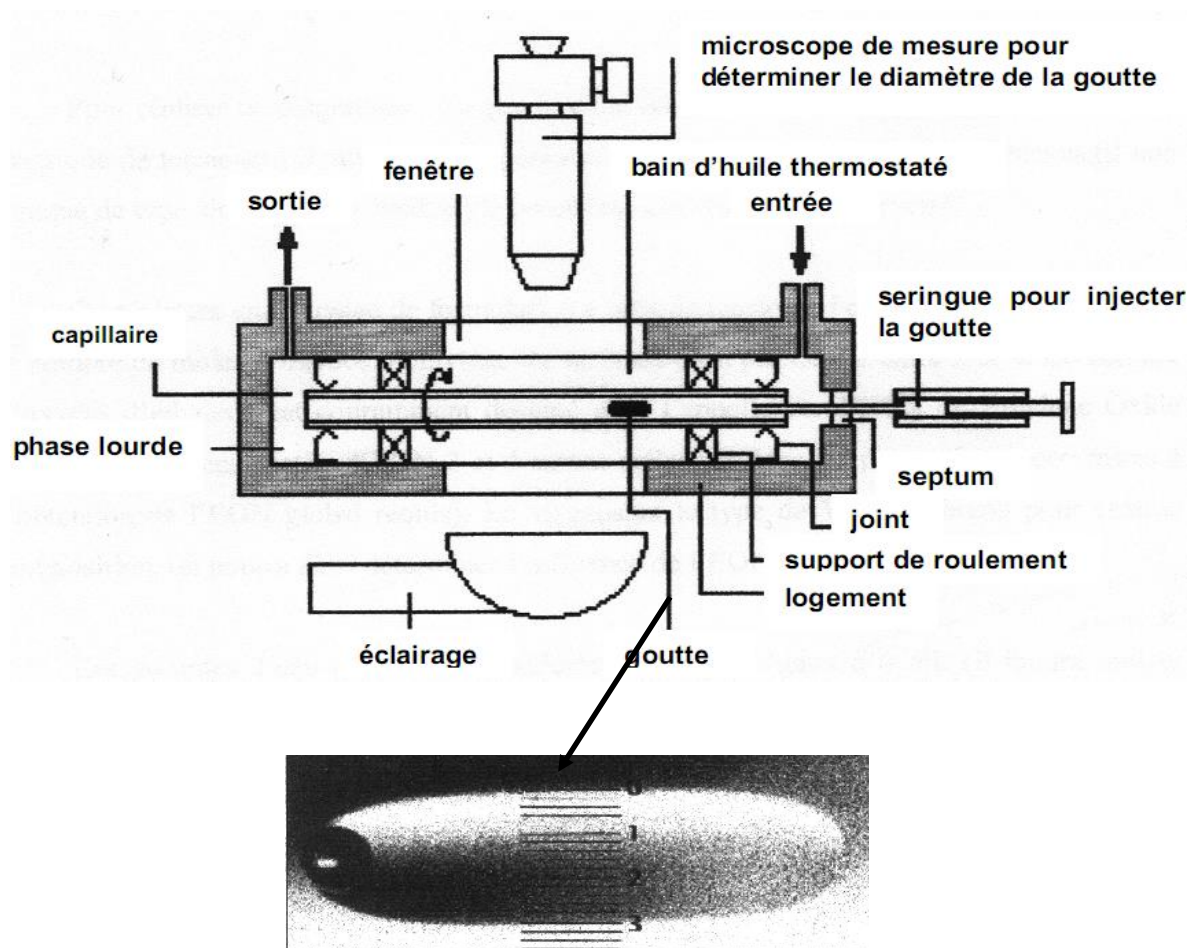


Figure 2.4 : montage du tensiomètre à goutte tournante.

L'étude se fait toujours sur une goutte de la phase légère introduite dans la phase lourde avec laquelle elle est en équilibre à la température de la formulation de la microémulsion. La phase légère est l'huile tandis que la phase lourde est la microémulsion pour les systèmes Win I et Win III. L'injection de la phase lourde se fait avec une seringue de 2 mL alors que l'injection de la phase huile se fait avec une seringue de 10 μ L. Une fois l'étape de l'injection réalisée, le système est mis en rotation et grâce au plateau inclinable, une goutte étendue de la phase légère de dimension correcte est recherchée dans la phase lourde. Lorsqu'une goutte est repérée, le système est stabilisé dans la lentille d'observation et des mesures du diamètre à plusieurs vitesses de rotation sont effectuées.

VONNEGUT [182] fut le premier à étudier l'effet de la vitesse de rotation sur l'allongement d'une goutte et à suggérer qu'on pouvait l'utiliser pour la mesure de la tension interfaciale (γ). Il montre qu'on peut déduire simplement γ de la forme de la goutte quand la vitesse de rotation du tube est élevée. Dans ce cas, la goutte forme un cylindre à bouts arrondis. Si r est le rayon du cylindre on a :

$$\gamma = \frac{\Delta\rho w^2 r^3}{4} \quad 2.2$$

w étant la vitesse de rotation angulaire.

PRINCEN et al [183] ont donné un traitement plus complet en utilisant l'équation de Laplace sous forme :

$$\gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \frac{2\gamma}{b} - \frac{\Delta\rho w^2 \gamma^2}{2} \quad 2.3$$

La forme de la goutte est définie à partir d'un paramètre sans dimension :

$$\alpha = \frac{\rho w^2 p^3}{2\gamma} \quad 2.4$$

p étant le rayon de courbure de la goutte le long de son grand axe. Il est alors possible d'exploiter les profils de la goutte à l'aide d'équations établies par les auteurs en fonction du rapport L-R ; L étant la longueur de la goutte, R sa plus grande largeur.

Schechter et Wade [184] ont donné un large essor à cette méthode à propos de la récupération assistée du pétrole. Elle utilise habituellement la relation de Vonnegut, valable lorsque L est au moins quatre fois égale à R (diamètre quatre fois supérieur à la longueur, voir figure 2.5), pour évaluer les tensions interfaciales de 10^{-5} à 1mN/m . La hauteur et la vitesse de rotation doivent être mesurées avec précision puisque ces paramètres interviennent au cube et au carré respectivement. La friction du tube au cours de la rotation sur le fluide qui l'entoure, chauffe le tube. Or la tension interfaciale est très sensible à la température. L'appareil est donc thermostabilisé. La mesure est reproductible si les deux phases sont en équilibre ce qui demande un temps parfois long pour une même mesure.

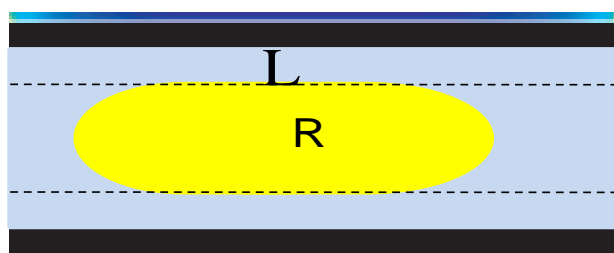


Figure 2.5 : exemple de visualisation d'une goutte.

2.2.2.2. Mesure de la taille des gouttelettes :

La taille et la distribution de la taille des gouttelettes des microémulsions sont fonction de différents paramètres qui ne sont pas indépendants les uns des autres en particulier le type d'agent tensioactif et sa concentration [185, 186].

Les méthodes de dispersion ont été largement appliquées dans l'étude des microémulsions. Il s'agit notamment de la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS), de la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ainsi que des techniques de diffusion quasi élastique (dynamique) de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS). L'intensité du rayonnement diffusé $I(q)$ est

mesurée en tant que fonction du vecteur de diffusion Q : $Q = (4\pi/l) \sin(q/2)$ où q est l'angle de dispersion et l la longueur d'onde du rayonnement.

✓ Diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS) :

La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon, contenu dans une cellule en verre, un faisceau lumineux. Ce dernier est diffusé avec une intensité différente suivant la taille et la concentration des objets contenus dans la solution. Une particule de petite taille diffuse peu la lumière contrairement à un gros objet qui lui diffuse beaucoup la lumière (voir Figure 2.6). Ainsi, la gamme de détection de l'appareil s'étend de l'ordre du nanomètre au μm . Les échantillons doivent impérativement être dilués pour éviter de fausser les résultats. En effet, les micelles peuvent interagir entre elles de deux façons en solution soit en se repoussant soit en s'attirant. Dans les deux cas, il en résulte une certaine structuration des objets ce qui induit une modification du profil de diffusion.

En réalité, l'appareil mesure le coefficient de diffusion de la lumière en fonction du temps et non directement le diamètre apparent des objets. En effet, pendant l'analyse, les particules animées d'un mouvement brownien, bougent en solution. C'est pourquoi les mesures sont effectuées en fonction du temps et qu'il s'agit de diffusion dynamique de la lumière. Pour relier la taille des particules au coefficient de diffusion, le logiciel applique la loi de Stokes-Einstein qui suppose les particules sphériques et que les mouvements des molécules sont des translations. Cette loi s'écrit [187] :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad 2.5$$

D : coefficient de diffusion (mesuré par l'appareil).

k : constante de Boltzmann.

T : température du milieu.

η : viscosité dynamique de la phase continue (ici l'eau).

R : rayon de la particule (ou des micelles).

L'appareil utilisé est Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK) qui effectue les analyses à un angle de diffusion fixe de 90° (figure 2.6). Les mesures sont traitées par un logiciel DTS nano qui fournit les résultats sous deux formes distinctes :

- La méthode cumulative donne la moyenne en z du diamètre apparent et l'indice de polydispersité (PDI). C'est le résultat le plus juste et c'est donc celui à considérer dans le cas d'une distribution de taille possédant une unique population. Le PDI indique si la population en question est large c'est-à-dire très dispersée ou fine. Plus la valeur du PDI est petite plus la population est mince. Les valeurs PDI présentent la largeur de la distribution de diamètre de particule : une petite valeur PDI indiquant une distribution des diamètres de particules étroite et vice-versa [188].

- L'analyse en distribution est fournie à l'aide d'un algorithme qui a tendance à diverger. Pour parer à cette divergence le logiciel effectue une correction qui biaise légèrement les résultats. Cependant, cette analyse en distribution se révèle être très intéressante car elle permet de déterminer non seulement le nombre de populations présentes au sein de l'échantillon mais aussi la valeur de l'intensité diffusée en fonction du diamètre apparent des objets.

Avant chaque analyse, il faut bien veiller à filtrer, à l'aide de préférence d'un filtre de type nylon $0,45\mu\text{m}$, les échantillons pour éviter la présence de poussières qui peuvent induire un artefact de mesure à savoir la création d'une nouvelle population de gros objets.

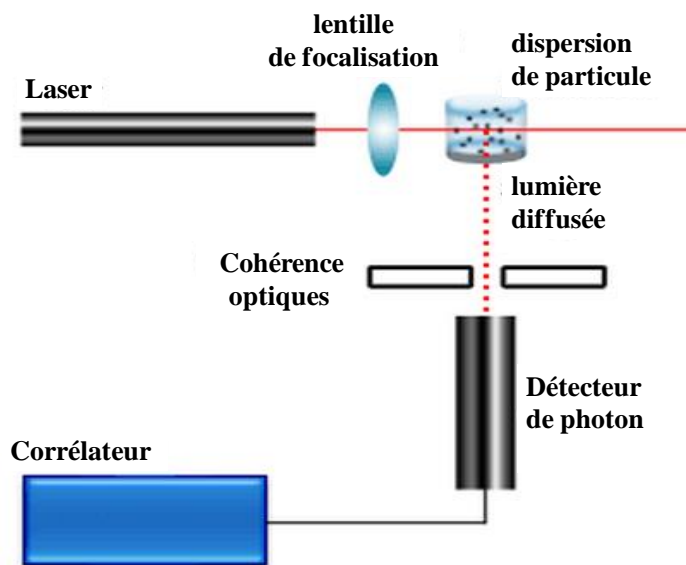


Figure 2.6 : Schéma conventionnel de principe de l'instrument de diffusion dynamique de la lumière à 90°.

✓ Diffraction des rayons X aux petits angles SAXS :

C'est une technique où la diffusion élastique de rayons X par un échantillon qui présente une non homogénéité dans la gamme des nanomètres, est enregistrée à des angles très faibles (typiquement 0,1 - 1). La dispersion de rayons X aux petits angles (SAXS) est une diffusion aux petits angles (SAS) capable de délivrer des informations de structure de macromolécules entre 5 et 25 nm et des distances de répétition dans les systèmes partiellement ordonnés jusqu'à 150 nm.

Les techniques de diffusion des rayons X aux petits angles ont longtemps été utilisées pour obtenir des informations quantitatives sur la taille, la forme et la dynamique des structures [189]. L'utilisation de sources de rayonnement synchrotron avec laquelle l'échantillon à des distances de détection qui sont plus grandes (1,5 m au lieu de 30-50 cm avec comme sources de rayons X en laboratoire), des améliorations significatives ont été atteintes. Avec un rayonnement synchrotron, plusieurs spectres définis sont obtenus et une large gamme de systèmes peuvent être étudiés [190, 191].

L'expression générale de l'intensité de diffusion de sphères monodispersées interagissant par répulsion d'une sphère dure est :

$$I(q) = n_d P(q) S(Q) \quad 2.6$$

où n_d est le nombre volumique de la sphère, $P(q)$ est le facteur de forme, qui exprime la section efficace de diffusion de la particule et $S(Q)$ est le facteur de structure qui prend en compte l'interaction particule-particule. $P(q)$ et $S(q)$ peuvent être estimés en utilisant des expressions analytiques appropriées. La limite inférieure de taille qui peut être estimée à l'aide de ces techniques est d'environ 2 nm.

Dans notre travail, Les mesures S.A.X.S ont été réalisées sur le montage de l'Institut Français du Pétrole (IFP) (voir figure 2.7). Les paramètres expérimentaux suivants ont été choisis pour réaliser les mesures :

- Distance échantillon/Détecteur = 150 cm, soit un domaine de q allant de $6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ à $0,25 \text{ \AA}^{-1}$
- Ouverture des fentes $F_1=F_2=0,3 \text{ mm}$
- Les échantillons ont été injectés dans un capillaire en quartz ($\phi=1.4 \text{ mm}$) centré sur le faisceau. Entre chaque mesure, un rinçage à l'eau et l'éthanol et séchage a été effectué.

Les procédures standards [Instruction IFP en "Réaliser une mesure par S.A.X.S" [192]] ont été utilisées pour l'acquisition et la réduction des données.

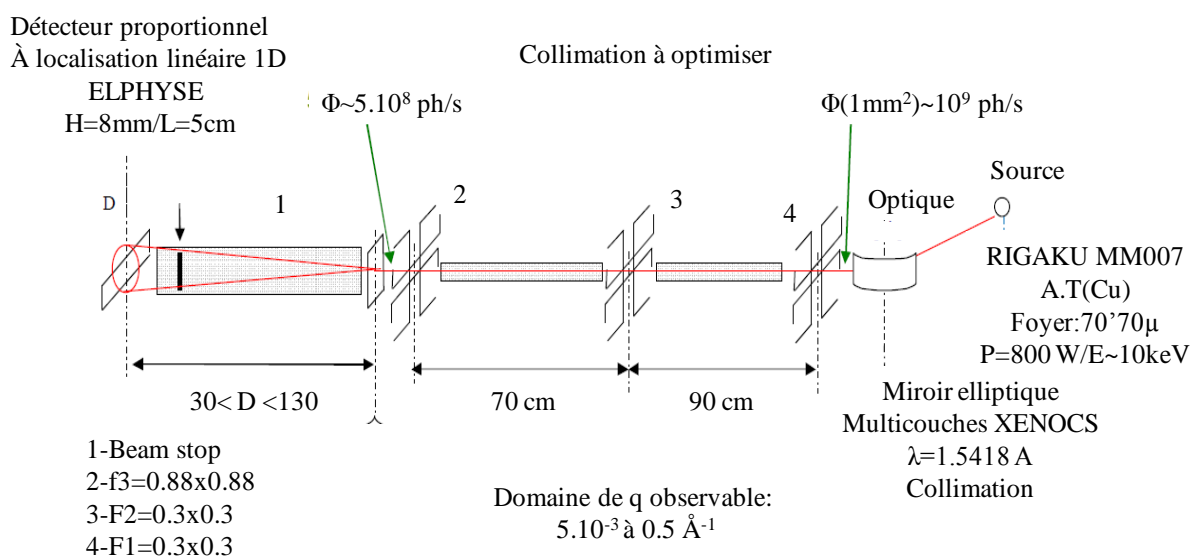


Figure 2.7 : Description du montage SAXS de l'IFP [191].

Le modèle phénoménologique de TEUBNER & STRAY [193] décrit souvent de manière assez précise la diffusion par des microémulsions bicontinues. L'intensité diffusée, dans le cadre de ce modèle s'exprime par la relation :

$$I(q) = \frac{8\pi \langle \eta^2 \rangle / \xi}{a^2 - 2bq^2 + q^4} \quad 2.7$$

Avec $\langle \eta^2 \rangle = \langle (\rho - \bar{\rho})^2 \rangle$ où ρ désigne la densité de longueur de diffusion, $a^2 = (q^2 + 1/\xi^2)^2$ est une constante positive et $b = q^2 - 1/\xi^2$ peut être positif ou négatif selon l'amplitude relative de $d = 2\pi/q$ et ξ . Une valeur positive de b , i.e $\xi \geq d/2\pi$, donne un pic à $q_{\max} = \sqrt{b}$ alors que pour $\xi < d/2\pi$, i.e des valeurs négatives de b , aucun pic n'apparaît. La longueur d représente une distance de répétition quasi-périodique entre les régions d'eau et d'huile dans la solution alors que la longueur de corrélation, ξ , correspond à une longueur caractéristique des corrélations de position.

La fonction de corrélation correspondante dans l'espace réel, $\gamma(r)$, qui incorpore alternativement des régions d'eau et d'huile est donnée par la relation :

$$\gamma(r) = \frac{\sin(qr)}{qr} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad 2.8$$

En pratique, les paramètres extraits des fits de type "Marquart-Levenberg" de $I(q)$ sont $\langle \eta \rangle$, ξ et d . Le logiciel *SASFit* [194] a été utilisé pour réaliser les ajustements.

2.2.2.3. La détermination de la viscosité et du comportement rhéologique :

L'étude rhéologique des microémulsions est d'une importance capitale car elle permet d'identifier si le système dispersé est une microémulsion. En effet, il a été montré que le comportement rhéologique de ce type de système colloïdal

obéit à la loi constitutive de Newton [195] du fait que la viscosité apparente enregistre aussitôt un palier constant en fonction de la vitesse de cisaillement imposée. L'explication de ce comportement est justifiée par le fait qu'à l'échelle structurale, les gouttelettes huileuses de la phase discontinue, au repos, ne se présentent pas sous forme d'agrégat car elles ne sont pas soumises aux forces d'attraction de Van Der Waals. Ceci est dû d'une part, à leur très petite dimension et d'autre part à leurs distances inter-gouttelettes qui sont supérieures au seuil nécessaire à la manifestation de ces forces d'attraction. En conséquence, ces gouttelettes grasses seront d'emblée dispersées, si bien que les forces de cisaillement de répulsion imposées par le viscosimètre, ne peuvent pas générer une modification supplémentaire sur cet état structural.

Ainsi, quelque soit l'intensité des sollicitations imposées (de la plus faible à la plus grande), les globules grasses de la microémulsion résistent avec constance à son écoulement.

Nous avons utilisé dans notre travail, deux types de rhéomètre et ce pour des raisons de commodité. Dans le premier, (Physica MC100) des volumes entre 20 et 100 mL sont indispensables pour effectuer la mesure. Ce type de rhéomètre à été utilisé pour les mesures des solutions en phase aqueuse des tensioactifs et des polymères. Alors que dans le deuxième rhéomètre (carri 50) fonctionnant sous vide, la mesure peut se faire avec quelques millilitres de la solution (5 à 10 mL), il a été utilisé pour les mesures des microémulsions en présence et en absence de polymère.

Les rhéomètres de type rotatif à géométrie à double entrefer couplés à des logiciels d'analyse permettent d'une part la programmation et l'exécution de divers protocoles de mesures et d'autre part, l'acquisition et le traitement des données. Le logiciel permet en outre une visualisation instantanée des rhéogrammes (enregistrement de la contrainte (τ) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$)) et le calcul des différents paramètres rhéologiques selon la modélisation choisie pour l'écoulement.

La température de la cellule de mesure est maintenue constante à 25 °C \pm 1 °C durant tout le travail grâce à un cryostat.

Pour le tracé des diagrammes de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement, on utilise le logiciel carri 50 pour convertir les fichiers du rhéomètre carri 50.

Pour les volumes inférieurs à 5 mL, un rhéomètre type rheosense a été utilisé. Les avantages de ce type de rhéomètre est d'assurer une large déformation du liquide a petite inertie. Ainsi il permet la compréhension du comportement des liquides complexes à petite échelle de longueur.

2.2.3. La chromatographie à exclusion stérique :

La détermination de la masse moléculaire (M_w), la masse moléculaire en nombre (M_n) ainsi que du rayon de giration des biopolymères utilisés est réalisée par chromatographie à exclusion stérique (SEC, Size Exclusion Chromatography) au laboratoire polymères, biopolymère et surface de Rouen.

La chromatographie d'exclusion stérique est une chromatographie en phase liquide à haute vitesse dont le but est de fractionner une population de molécules selon leur taille ou plus exactement selon leur volume hydrodynamique en solution.

Le principe de cette méthode est d'éluer une solution de macromolécules possédant une distribution des masses molaires dans une colonne contenant un matériau poreux, appelé phase stationnaire. Selon leur taille, les macromolécules vont pouvoir s'attarder plus ou moins longtemps dans les pores et sont donc éluées par volume hydrodynamique décroissant.

Le volume qu'une macromolécule est le volume inter-granulaire V_0 auquel s'ajoute une fraction K du volume poreux total V_p , fraction qui dépend bien entendu du volume hydrodynamique de la macromolécule. Soit V_e le volume d'élution d'une macromolécule de taille donnée. On a alors la relation :

$$V_e = V_0 + K \cdot V_p \quad 2.9$$

K varie entre 0 quand il y a exclusion totale, et 1 quand la macromolécule est suffisamment petite pour visiter tous les pores.

Le solvant utilisé est un mélange aqueux de nitrate de sodium (0,1M) et d'azidure de sodium. Un étalonnage avec des échantillons de masses

parfaitement connues et relativement isomoléculaires est nécessaire pour connaître la masse précise associée à chaque volume d'éluion V_e . Les masses molaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w déterminent alors la distribution en masse de l'échantillon ainsi l'indice de polymolécularité I_p , qui est égal au rapport M_w/M_n .

CHAPITRE 3

PROPRIETES EN MILIEUX AQUEUX DES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

3.1. Caractérisation des tensioactifs synthétisés :

3.1.1. Caractérisation structurale :

La matière première (coupes pétrolières et pétrole brut) utilisée pour la synthèse des tensioactifs a été identifiée par les teneurs en familles d'hydrocarbures. La méthode ndPa de Robert a été utilisée [166]. C'est une méthode simple, rapide et peu onéreuse qui repose sur les résultats de corrélations et sur le comportement de mélanges d'hydrocarbures. Elle permet d'avoir rapidement une idée sur la composition. La précision, sans être parfaite, permet toutefois d'approcher la composition du pétrole brut ou de la fraction pétrolière. C'est une méthode basée sur la résolution d'un système d'équations comportant les paramètres suivants : densité (d^{20}_4), point d'aniline (Pa) et indice de réfraction (n^{20}_D). Le système d'équations se présente comme suit :

$$X_{ar} = 1039,4 n^{20}_D - 470,4 d^{20}_4 - 0,315 Pa - 1094,3 \quad (3.1)$$

$$X_{np} = - 1573,3 n^{20}_D + 840,15 d^{20}_4 - 0,4619 Pa + 1662,2 \quad (3.2)$$

$$X_{pf} = 100 - (X_{ar} + X_{np}) \quad (3.3)$$

Où X_{ar} , X_{np} et X_{pf} représentent respectivement les teneurs en composés aromatiques, nahténiques et paraffiniques.

L'utilisation de ces équations a nécessité la connaissance des propriétés physiques telles que la densité (d^{20}_4), l'indice de réfraction (n_D) et le point d'aniline (Pa). Ces dernières sont regroupées dans le tableau 3.1 qui suit :

Les teneurs en familles d'hydrocarbures de ces coupes pétrolières ont pu être ensuite calculées. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.2 qui suit :

Tableau 3.1 : Densité, indice de réfraction et point d'aniline des coupes pétrolières et du pétrole brut.

| Coupe pétrolière | Plat format (PT) | Kérosène (KE) | Gas oil (GO) | Pétrole (PB) |
|------------------|------------------|---------------|--------------|--------------|
| d^4_{20} | 0,746 | 0,770 | 0,834 | 0,724 |
| n_D | 1,4426 | 1,4446 | 1,4647 | 1,4052 |
| Pa (°C) | 29,2 | 66,0 | 78,0 | 58,8 |

Tableau 3.2: Teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières.

| Coupe pétrolière | PT | KE | GO | PB |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| X_{ar} | 45,02 | 24,22 | 11,23 | 7,22 |
| X_{pF} | 49,15 | 69,94 | 66,33 | 60,23 |
| X_{np} | 5,83 | 5,84 | 22,44 | 32,55 |

X_{ar} : teneur en aromatiques.

X_{pF} : teneur en paraffiniques.

X_{np} : teneur en naphthéniques.

On remarque que la coupe pétrolière plat format (obtenue par redorming catalytique) contient le taux d'aromatiques le plus élevé (45%). C'est le composé le plus intéressant pour la synthèse des sulfonates de sodium car cette dernière permet d'obtenir un taux plus important en para-alkyl benzène sulfonates de sodium.

La réaction de sulfonation des différentes coupes pétrolières a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes [166] :

- Rapport coupe pétrolière (g) / volume d'oléum (ml) =10,
- Température de la réaction 55-60°C,
- Durée de la réaction une heure (par traitement),
- Nombre de traitement = 3.

Les rendements de la réaction de sulfonation en fonction du pourcentage en aromatiques de chaque coupe sont représentés sur le tableau 3.3. Ce

rendement est calculé connaissant la masse initiale de la coupe pétrolière utilisée et la masse de la fraction sulfonée.

Tableau 3.3 : Rendements de la réaction de sulfonation.

| Fraction pétrolière | PT | KE | PB | GO |
|----------------------------------|------|------|------|------|
| Teneur en aromatiques (%) | 42,0 | 24,2 | 7,2 | 11,2 |
| Rendement (%) | 21,0 | 11,3 | 12,5 | 5,5 |
| Rendement /teneur en aromatiques | 50,0 | 47,0 | / | 49,0 |

On remarque que le rendement de la réaction de sulfonation est directement lié à la teneur en aromatiques de la fraction considérée. Il augmente avec la teneur en aromatiques. Les rapports rendement/ teneur en aromatiques montrent que le taux de sulfonation de la fraction aromatique présente dans la coupe pétrolière est de l'ordre de 45 à 50% sauf pour le pétrole brut. Ce résultat est en accord avec la littérature. En effet des travaux montrent que lors de la sulfonation des alkylbenzènes, environ 40% de para est isolé sous forme de sel sodium [196].

3.1.1.1. Caractérisation par les méthodes spectroscopiques :

Afin de vérifier la présence de composés aromatiques dans le produit synthétisé, les spectres d'absorption de ces derniers dans le domaine de l'UV (200-400 nm) ont été réalisés. Le maximum d'absorption concernant les tensioactifs synthétisés respectivement à partir des coupes kérosène (TAKE), gazoil (TAGO), plat format (TAPT) et pétrole brut (TAPB), est compris entre 231 et 271nm (figure 3.1). Ces résultats sont en accord avec la littérature qui confirme la présence de composés aromatiques entre 220 et 280 nm [197, 198]. A ce stade de la caractérisation, on ne peut encore prouver rigoureusement que la réaction de sulfonation a réellement eu lieu. Pour vérifier la présence de fonctions sulfonates et des groupements para-sulfonates, la spectroscopie IR a été utilisée.

On retiendra des spectres (figure 3.2) la présence de bandes entre 1090-990 cm^{-1} et 1230-1120 cm^{-1} relatives aux vibrations des liaisons du groupement fonctionnel $\text{R-SO}_3\text{OH}$.

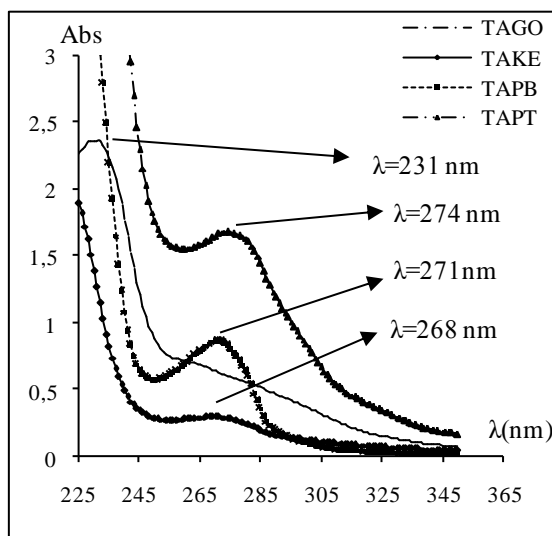


Figure 3.1 : Caractérisation des tensioactifs synthétisés par spectroscopie UV-Visible.

Toutes les bandes supérieures à 3100 cm^{-1} sont des impuretés présentes dans le produit telles que les amines entre 3300-3500 cm^{-1} , les silices entre 3200-3700 cm^{-1} , l'isopropanol entre 3354-3346 cm^{-1} , et la vapeur d'eau à 33750-3530 cm^{-1} .

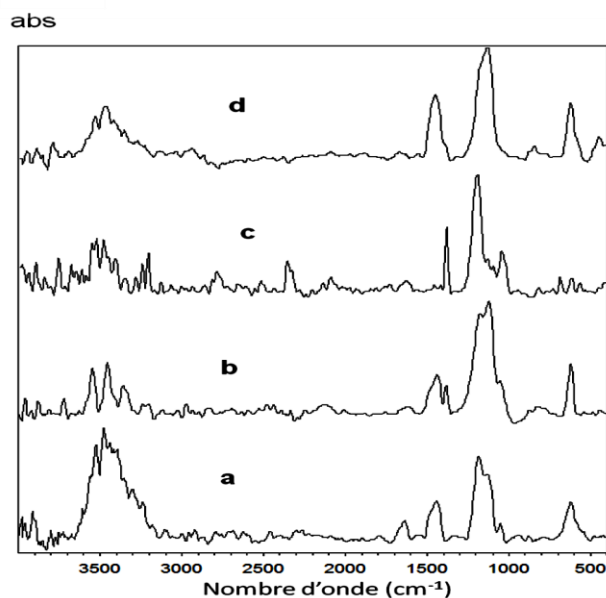


Figure 3.2 : caractérisation des tensioactifs synthétisés par spectroscopie IR.
a: TAGO; b: TAKE; c: TAPT; d: TAPB.

3.1.1.2. Détermination de la masse moléculaire moyenne et du pourcentage de la matière active :

Les masses moléculaires moyennes ont été déterminées par la méthode osmométrique. En effet, la pression osmotique des solutions diluées obéit approximativement aux lois des gaz parfaits. Elle est, à température donnée [199] proportionnelle à la concentration massique C et inversement proportionnelle à la masse moléculaire de substance dissoute, suivant l'équation :

$$\Pi = k (C/M_m) \quad 3.4$$

Où C et M_m sont respectivement la concentration et la masse molaire.

Selon le tableau 3.4, la masse moléculaire la plus élevée est celle du tensioactif préparé à partir de la coupe gasoil. Cette masse n'est pas liée aux teneurs en aromatiques. Ce qui laisse prédire que la masse moléculaire moyenne des fractions pétrolières ainsi que celle du pétrole brut n'est pas proportionnelle à la masse moléculaire moyenne des tensioactifs correspondants. YADLA [200] déduit lors de son étude que les sulfonates de pétrole de masse moléculaire moyenne comprise entre 400-450 g/mole sont hydrophiliques et sont de bons émulsifiants pour les systèmes huile/eau. Ceux supérieurs à 500 g/mol sont hydrophobiques et de bons agents désémulsifiants. Les intermédiaires entre 450 et 500 g/mol ont des caractéristiques qui leur permettent de solubiliser le pétrole et l'eau également dans des conditions exclusives. Dans notre cas, c'est donc les tensioactifs issus de la coupe pétrolière plat format et du pétrole brut qui devraient présenter de bonnes propriétés émulsifiantes pour les systèmes huile/eau par contre le tensioactif issu de la coupe pétrolière gasoil pourrait être un bon agent émulsifiant.

Les valeurs de matière active présentées sur le tableau 3.4 sont appréciables surtout en ce qui concerne le tensioactif plat format. En effet et d'après la littérature, le pourcentage en matière active des tensioactifs du type sulfonates de pétrole ne dépasse guère les 60% [201].

Tableau 3. 4 : Evaluation de la masse moléculaire moyenne et Pourcentage en matière active des tensioactifs synthétisés.

| Tensioactifs | TAKE | TAPB | TAPT | TAGO |
|------------------------------------|--------|------|------|------|
| Masse moléculaire moyenne (g/mole) | 354 | 383 | 398 | 465 |
| % MA | 15 ,16 | 13,8 | 33,8 | 18,4 |

3.1.2. Caractérisation physicochimique :

Les propriétés physico-chimiques des tensioactifs de synthèse sont présentées dans le tableau 3.5.

Tableau 3. 5 : Propriétés physicochimiques des tensioactifs synthétisés (NaCl = 0).

| Tensioactifs | TAKE | TAPB | TAPT | TAGO |
|---|------|------|------|------|
| Concentration micellaire critique (CMC 10^2 g.L ⁻¹) | 2,40 | 2,20 | 2,00 | 1,30 |
| Solubilité (10^2 g.L ⁻¹) | 1,5 | 0,8 | 0,6 | 0,3 |
| Température de Krafft (°C) | 26 | 28 | 29,5 | 42 |

Le tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière kérosène présente la valeur de la CMC la plus grande ($2,4 \cdot 10^{-2}$ g/L) alors que le tensioactif synthétisé à partir de la coupe gasoil présente la valeur la plus faible ($1,3 \cdot 10^{-2}$ g/L). Les deux autres tensioactifs synthétisés à partir de pétrole brut et du plat format se situent entre les deux. Sachant que les masses moléculaires des coupes pétrolières utilisées évoluent selon : kérosène < pétrole brut < plat format < gasoil, on conclue que la CMC diminue lorsque la masse du tensioactif augmente. En effet et selon [202], lorsque la masse moléculaire de la partie hydrophobe croit, le diamètre de la micelle augmente ce qui entraîne une CMC plus faible.

Il est à noter également qu'au-delà des valeurs de la CMC des différents tensioactifs, la conductivité continue à augmenter légèrement. Ce phénomène n'est pas observé habituellement dans les cas des corps purs [175].

L'étude de l'effet de la température sur la solubilité des tensioactifs synthétisés a montré un effet significatif (figure 3.3). Si la variation de la solubilité est pratiquement négligeable entre 15 et 25°C, elle est d'autant plus importante au delà de 25°C. PUIG et al [203] précisent que les tensioactifs anioniques sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croît. Ils expliquent qu'à partir d'une certaine température, appelée point de Kraft, la solubilité augmente beaucoup plus rapidement. Ce phénomène correspond au début de la formation de micelles dans la solution.

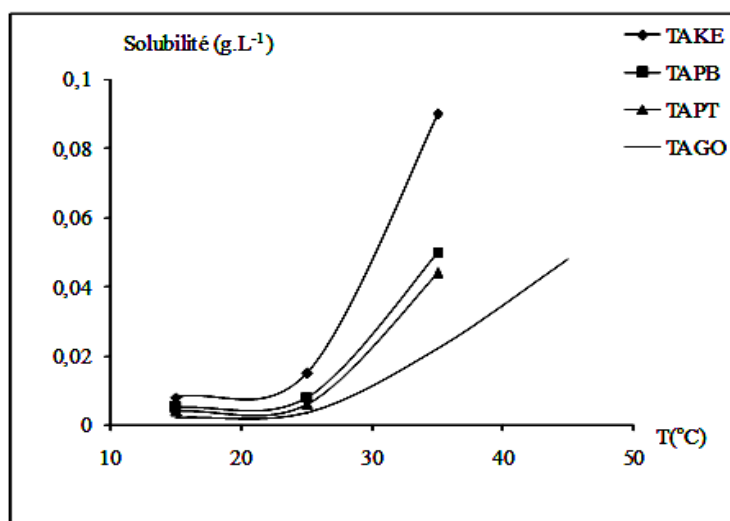


Figure 3. 3 : Influence de la température sur la solubilité des différents tensioactifs synthétisés.

La salinité affecte considérablement la solubilité du tensioactif en milieu aqueux (voir figure 3. 4). Elle passe des valeurs de l'ordre de 10^{-2} % à des valeurs de l'ordre de 10^{-4} % poids. Certains tensioactifs sont plus sensibles que d'autres quant à la variation de la salinité. C'est le cas du tensioactif issu de la coupe kérosène dont la solubilité chute de $1,9 \cdot 10^{-2}$ % à $4,8 \cdot 10^{-4}$ % poids. Par contre, le tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière plat format est moins sensible, sa solubilité passe de $6,5 \cdot 10^{-3}$ à $8 \cdot 10^{-4}$ % poids. Les valeurs de la température de Kraft regroupées dans le tableau 3.5 montrent que cette

dernière est très sensible à la structure du surfactant et aux propriétés hydrophobes. La température de Krafft augmente avec la longueur de chaîne d'hydrocarbure [204].

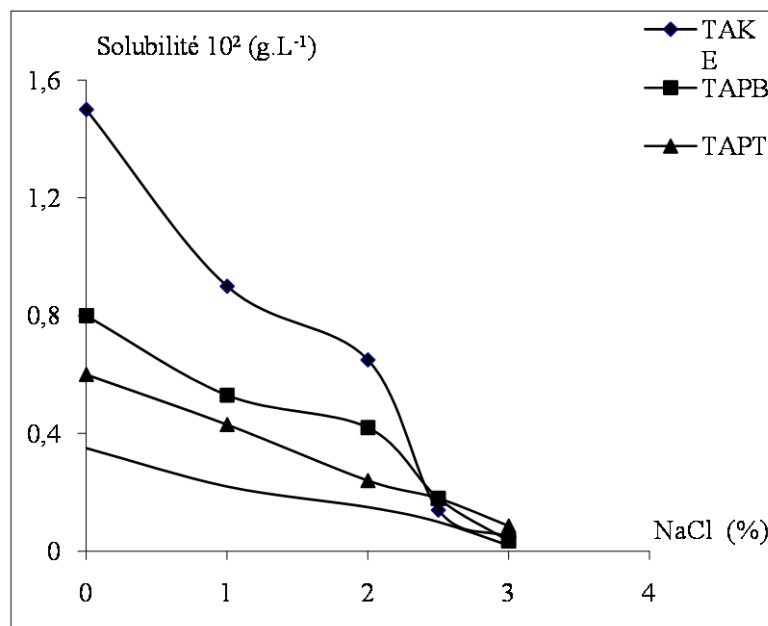


Figure 3. 4 : Influence de la salinité sur la solubilité des différents tensioactifs synthétisés.

GU et al [205] ont montré que pour une grande variété d'agents tensioactifs anioniques, le point de Krafft augmente de 5°C en moyenne pour chaque groupe méthylène ($-\text{CH}_2-$) existant dans la queue hydrophobe. Par contre, MATSUKI et al [206] précisent que l'effet du contre ion peut diminuer significativement ce point de Krafft.

3.1.2.1. Etude de l'influence de la température sur la CMC :

L'effet de la température sur la CMC a été étudié en faisant varier la température entre 15 et 55°C . Cette étude est réalisée pour les quatre tensioactifs et pour une concentration en NaCl = 0. Une augmentation de la CMC est enregistrée lorsque la température du milieu augmente. Ces résultats vont dans le même sens que ceux obtenus par HUIBERS [207] qui confirme également que la valeur de la CMC d'un grand nombre de tensioactifs

anioniques augmente d'une façon modérée lorsqu'on augmente la température du milieu (figure 3.5).

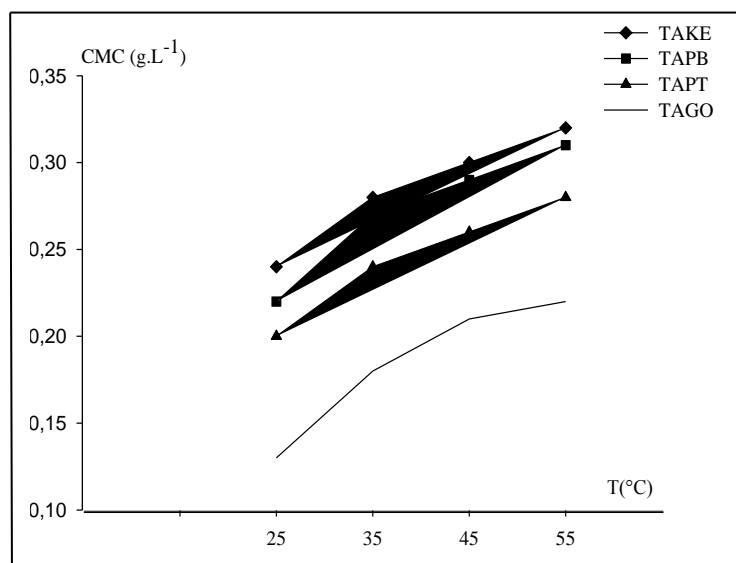


Figure 3.5 : Effet de l'influence de la température sur la valeur de la CMC des tensioactifs synthétisés.

3.1.2.2. Etude de l'influence de la salinité sur la CMC :

Au même titre que la température, la salinité est un paramètre dont il faut tenir compte si l'on veut appliquer ces tensioactifs à la récupération assistée du pétrole. C'est dans cette optique que l'influence de la concentration en NaCl du milieu dans lequel est dissout le tensioactif, sur la valeur de la CMC a été étudiée. Pour cette étude, la température est fixée à 25°C et on fait varier la concentration en NaCl de 0 à 2,5% poids.

Sur la figure 3.6, on voit clairement que la salinité du milieu est un paramètre très important car son influence sur les valeurs de la CMC est très nette. Ces dernières passent de l'ordre de 10^{-2} g/l en poids à 10^{-5} g/l quand la salinité passe de 0 à 2,5%.

Ces résultats s'expliquent par le fait que l'addition de l'électrolyte réduit les répulsions électrostatiques entre les principaux groupements ioniques. La taille des micelles et la polydispersion du milieu augmentent ce qui abaisse la concentration micellaire critique [208, 209].

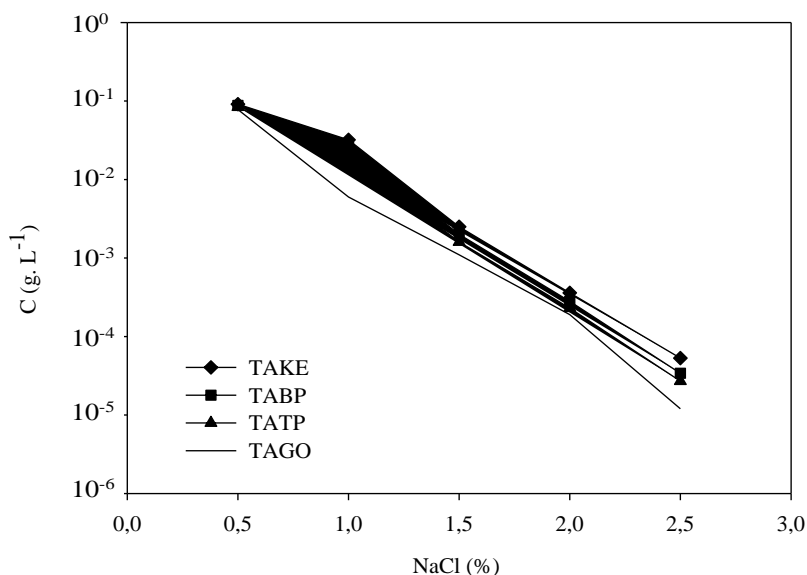


Figure 3.6 : Effet de l'influence d la salinité (NaCl) à 25°C sur la valeur de la CMC des tensioactifs synthétisés.

3.1.2.3. La balance hydrophile /lipophile :

La balance hydrophile /lipophile (HLB) est déterminée expérimentalement en observant l'aspect de la dispersion des tensioactifs dans l'eau. Les résultats de ces dernières pour les différents tensioactifs synthétisés sont reportés dans le tableau 3.6.

Tableau 3. 6 : Evaluation de la HLB des tensioactifs synthétisés.

| tensioactifs | Aspect de la dispersion | Valeur de la HLB | Application |
|--------------|-------------------------|------------------|---------------------|
| TAKE | Dispersion opalescente | 10-13 | Emulsion huile/eau |
| TAPB | Dispersion opalescente | 10-13 | Emulsion huile/eau |
| TAPT | Dispersion opalescente | 10-13 | Emulsion huile/eau |
| TAGO | Dispersion grossière | 3-6 | Emulsion huile /eau |

La littérature [210] situe cette balance entre 10 et 13 pour les tensioactifs ayant les propriétés tensioactives émulsifiantes huile-eau, et des propriétés de mouillage.

Dans le cas où cette balance est inférieure à la valeur 4, c'est plutôt les propriétés tensioactives émulsifiantes eau-huile qui prédominent [211]. C'est le cas du tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière gasoil qui, dissout dans l'eau, conduit à des dispersions grossières. Les autres tensioactifs lorsqu'ils sont dissous dans l'eau conduisent à une dispersion opalescente (translucide).

3.1.3. Conclusion :

La synthèse de tensioactifs sulfonates ainsi que leurs caractérisations ont été effectuées sur les trois coupes pétrolières (gasoil, plat format, kérosène) issues de la distillation du pétrole brute de Hassi-Messoud et du pétrole brut.

L'analyse spectroscopique par UV et IR a montré que la réaction de sulfonation a eu lieu sur ces quatre échantillons de matières premières. Le rendement de la sulfonation le plus élevé est obtenu sur la coupe plate format qui présente le plus grand taux d'aromatiques.

La détermination de la masse moléculaire moyenne des tensioactifs synthétisés a permis de sélectionner le tensioactif issu de la coupe plat format ainsi que celui issu du pétrole brut comme étant appropriés pour la formulation d'émulsion huile/eau et d'exclure le tensioactif issu de la coupe pétrolière gasoil pour ce genre de formulation.

Le tensioactif issu de la coupe pétrolière kérosène possède la concentration micellaire critique la plus élevée mais ce paramètre ne fait pas de lui un bon candidat pour des formulations huile/eau.

L'étude de l'effet de la température et de la salinité sur la concentration micellaire critique a montré que les quatre tensioactifs synthétisés se comportent de la même façon vis à vis de ces dernières.

L'étude de l'influence de la salinité sur la solubilité a permis d'observer l'existence d'une sensibilité du tensioactif issu de la coupe kérosène vis à

vis de cette salinité ce qui nous a permis de l'exclure pour le reste de notre travail étant donné que ce dernier obéit à des conditions de température et de salinité bien déterminées.

Le tensioactif issu de la coupe plat format et celui issu de pétrole brut présentent les meilleures caractéristiques physico-chimiques qui font d'eux de bons émulsifiants huile/ eau.

Pour la suite de notre travail, le tensioactif issu de la coupe plat format (TAPT) a été choisi pour des raisons de commodité. En effet le tensioactif issu de la coupe plat² format dissous dans l'eau forme une phase aqueuse blanchâtre. Par contre, le tensioactif issu du pétrole brut (TAPB) dissout dans l'eau forme une phase aqueuse marron clair. Etant donné qu'on formule des microémulsions, l'observation de cette dernière peut être presque impossible pour le TAPB, par contre pour le TAPT l'observation de la phase microémulsion se fait aisément.

3.2. Caractérisation du tensioactif Commercial :

Durant notre étude, on a utilisé le dodécyl sulfonate de sodium comme tensioactif modèle dans la formulation de microémulsion huile dans l'eau. La détermination de la concentration micellaire critique (CMC) du dodécyl sulfonate de sodium a été déterminée par un grand nombre de travaux. Sur le tableau 3.7 sont regroupées quelques références bibliographiques dans lesquelles certains auteurs ont utilisé plus qu'une méthode afin de confirmer la valeur de cette concentration micellaire critique. Les résultats donnent une valeur de la CMC variant entre 0,27 g.L⁻¹ (47% en MA) et 1 g.L⁻¹ (80-88% en MA).

C'est le cas de DAOYONG [217] où quatre méthodes d'analyse ont été utilisées (la mesure de la tension superficielle, la conductimétrie, la spectroscopie UV Visible et la spectrométrie synchrone de fluorescence à longueur d'onde constante (CW-SFS). Cependant, l'utilisation de ces données doit être faite avec prudence du fait d'une certaine disparité. Les erreurs et les différences notées proviennent probablement de la présence d'impuretés dans le tensioactif ou d'un environnement physico-chimique autre que l'eau.

Tableau 3.7 : Concentration micellaire critique du dodécyl sulfonate de sodium.

| CMC (g/L) | % matière active | Auteur et année |
|-----------|------------------|-------------------------|
| 1 | / | Cabane 1977 [212] |
| 0.8 | 80-85 | Shah 1979 [213] |
| 0,65 | / | Das Burman 2000 [214] |
| 0,97 | / | Hait 2003 [215] |
| 1 | 80 | Zhenghuan Tu 2009 [216] |
| 0,27 | 47 | Silvio R 2010 [217] |
| 0,51 | / | Daoyong 2011 [218] |
| 0.65 | 0,88 | Tyowua 2012 [219] |
| 1,01 | / | Dubey 2012 [220] |

3.2.1. Effet du sel sur la CMC :

La détermination de la concentration micellaire critique a été effectuée par deux méthodes à savoir la tensiométrie et la conductimétrie. Les concentrations micellaires critiques du dodécyl sulfonate de sodium en présence d'électrolyte (NaCl) ont été aussi déterminées. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau 3.8, ces résultats en été déduit des courbes présentées sur les figures de l'APPENDICE B).

Tableau 3. 8 : Effet de la salinité sur la valeur de la concentration micellaire critique, déterminé par conductimétrie et par tensiométrie.

| C _{NaCl} (g/L) | Méthode | Conductivité |
|-------------------------|------------------------------------|----------------------|
| | tension superficielle CMC (g/l) | CMC (g/l) |
| 0 | 1, 74 | 2,00 |
| 3 | 2,0 10 ⁻¹ | 2,2 10 ⁻¹ |
| 5 | 9,0 10 ⁻² | 9,7 10 ⁻² |
| 10 | 1,0 10 ⁻³ | 1,1 10 ⁻³ |
| 15 | 3,5 10 ⁻³ | 4,0 10 ⁻³ |
| 25 | 1,0 10 ⁻⁴ | 9,7 10 ⁻⁴ |
| 30 | 3,2 10 ⁻⁴ | 2,7 10 ⁻⁴ |

On a pu constater que la salinité du milieu est un paramètre très important car son influence sur les valeurs de la CMC est très nette. Ces dernières passent de l'ordre de 1,74 g/l à 10^{-4} g/l quand la salinité passe de 0 à 1%. Elle continue à diminuer pour atteindre des valeurs de l'ordre de 10^{-5} mole/l pour des concentrations en sel de 3%.

Ces résultats s'expliquent par le fait que l'addition de l'électrolyte réduit les répulsions électrostatiques entre les principaux groupements ioniques. La taille des micelles et la polydispersion du milieu augmentent ce qui abaisse la concentration micellaire critique [208, 209].

Les résultats obtenus sont conformes avec la bibliographie. Sébastien [29] lors de son étude trouve que la CMC d'un tensioactif anionique diminue en présence d'un électrolyte. Il explique que cette diminution est attribuée à l'affaiblissement des répulsions électriques entre les molécules du tensioactif en présence d'un électrolyte. On aura alors un changement d'interaction entre les molécules du solvant et les propriétés hydrophiliques du tensioactif.

Drew quant à lui explique que l'effet de l'addition de l'électrolyte sur la CMC peut être calculé à l'aide de la relation empirique suivante [221]:

$$\log \text{CMC} = -a \log c_i + b \quad 3.5$$

dans laquelle a et b sont des constantes qui dépendent du tensioactif, de la nature du sel ajouté et de sa concentration C_i .

Sachant que la taille des micelles varie entre 10-100 Å et que le nombre de molécules par micelle ou nombre d'agrégation dépend du type de tensioactif et de l'environnement physico-chimique (électrolyte, alcool, température). L'étude de l'évolution de la taille de micelles en fonction de la concentration en tensioactif et de la concentration du sel (tableau 3.9) a permis de constater que l'effet de la salinité sur la taille des micelles est assez remarquable ; la taille des micelles croient avec l'augmentation de la concentration en sel et ce pour une concentration donnée en tensioactif.

Pour une même concentration en sel, la variation de la concentration en tensioactif présente différents cas de figures. Alors que pour de faibles concentrations en sel 5% la taille des micelles est quasi constante lorsque la concentration en tensioactif est augmentée de 5 à 60 g/l, pour la même variation et une concentration en sel de 1% la taille des micelles diminue.

Tableau 3. 9 : Effet du sel sur la taille des micelles (nm).

| C _{SDBS} (g/L) | NaCl=0,5% | NaCl=1% | NaCl=2% |
|-------------------------|-----------|---------|---------|
| 5 | 2.36 | 8,25 | 11,63 |
| 10 | 2.28 | 7.79 | 17,25 |
| 30 | 2.13 | 7,07 | 14,26 |
| 60 | 2.05 | 6.44 | 8,69 |

L'ajout de sel favorise l'agrégation des tensioactifs et fait augmenter la taille des micelles selon ANACKER [222]. PEREZ [223] a pu constater que pour un même système l'augmentation de la concentration en tensioactif provoque la diminution du diamètre des gouttelettes.

3.2.2. Effet de la température sur la CMC :

L'influence de la température sur la concentration micellaire critique du tensioactif peut être aussi un paramètre important vu que ce tensioactif (dodécyl sulfonate de sodium) est un bon candidat dans le domaine de la récupération assistée du pétrole.

Les valeurs de la concentration micellaire critique déterminées et regroupées sur le tableau 3.10 permettent de constater une faible augmentation lorsque la température passe de 25 à 40°C. Alors que l'effet du sel donne une baisse dramatique de la CMC, l'effet de la température sur cette dernière semble être négligeable.

Tableau 3.10 : Effet de la température sur la valeur de la concentration micellaire critique, déterminée par tensiométrie et par et conductimétrie.

| Température (°C) | Méthode | tensiométrie | conductimétrie |
|------------------|---------|--------------|----------------|
| | | CMC (g/L) | CMC (g/L) |
| 25 | | 1,74 | 2,08 |
| 30 | | 2,01 | 2,19 |
| 35 | | 2,9 | 2,97 |
| 40 | | 3,3 | 3,45 |

3.2.3. Effet de l'ajout de l'alcool sur la CMC :

Pour des raisons pratiques, on utilise fréquemment les tensioactifs simultanément avec un alcool, soit pour le rôle physique de celui-ci, soit pour son influence physico-chimique. Lors de la formulation des microémulsions, la présence d'un alcool dans la phase aqueuse est indispensable étant donné que le tensioactif utilisé est anionique. Pour cela, il nous a été important de voir l'effet de l'alcool utilisé lors de la formulation sur la concentration micellaire critique du tensioactif en question (SDBS).

Tous les alcools ont tendance à réduire la concentration micellaire critique. Cependant, leur influence dépend, d'une part du type d'alcool (poids moléculaire et ramification) et d'autre part de sa concentration c'est-à-dire qu'elle dépend de ses caractéristiques comme cotensioactif.

L'étude de l'effet de l'alcool sur la concentration micellaire critique du dodécylbenzène sulfonate de sodium a été effectuée en faisant varier la quantité (% poids) de l'alcool butylique (butan-1-ol) aux solutions tensioactif. Les résultats des concentrations micellaires critiques déduites sont présentés sur le tableau 3.11. Ces dernières nous permettent de constater que la concentration micellaire critique diminue lorsqu'on augmente la quantité de butan-1-ol.

Tableau 3. 11 : Effet de l'ajout de sur la valeur de la valeur de la concentration micellaire critique, déterminé par tensiométrie et par et conductimétrie.

| Méthode butan-1-ol (%) | tensiométrie | conductimétrie |
|---------------------------|--------------|----------------|
| | CMC (g/l) | CMC (g/l) |
| 0 | 1,74 | 2,08 |
| 0.25 | 1,24 | 1,45 |
| 0.5 | 1,03 | 1,23 |
| 1 | 0,96 | 1,10 |
| 2 | 0,7 | 0,85 |

On a pu démontrer en mesurant la taille des micelles pour différents rapports tensioactif/cotensioactif que l'augmentation de la quantité du cotensioactif ajoutée à une solution tensioactif fait diminuer la taille des micelles provoquant ainsi une diminution de la concentration micellaire critique (voir tableau 3.12).

Pour les sels sodiques d'acides gras linéaires et pour des concentrations basses d'alcools primaires SHINODA [224] a trouvé l'équation suivante, valable jusqu'à une variation d'un ordre de grandeur de la CMC :

$$CMC = CMC^{\circ} - K C(A)$$

Où CMC° représente la CMC en absence d'alcool ; $C(A)$ la concentration de l'alcool et K est une constante de proportionnalité dépendant du type d'alcool (pour un surfactif donné).

SHINODA [224] a trouvé que K augmente avec le nombre d'atomes de carbone de l'alcool, ce qui veut dire que plus l'alcool est lipophile, plus importante est la réduction de la CMC. Ce phénomène s'explique par la formation de micelles mixtes tensioactif-alcool dans lesquelles l'insertion des molécules d'alcool permet de réduire les forces répulsives entre les groupements hydrophiles des molécules voisines de tensioactif ce qui a pour conséquence une diminution de l'énergie de formation des micelles donc une réduction de la CMC.

Tableau 3.12 : Effet de l'ajout de l'alcool sur la taille des micelles.

| Tensioactif/cotensioactif | 1 | 1/2 | 1/4 | 1/3 |
|---------------------------|------|------|------|------|
| d (A°) | 42,6 | 41,2 | 38,6 | 37,3 |

3.2.4. Conclusion:

On comparant les concentrations micellaires critiques du tensioactif synthétisé et le commercial, on remarque que :

- La CMC du tensioactif synthétisé est 5 fois plus petite que celle du tensioactif commercial,
- Les paramètres environnants ont les mêmes effets sur la variation CMC.
- Les diamètres du tensioactif synthétisé sont beaucoup plus petits que ceux du tensioactif commercial ; de tels diamètres ne sont pas assurés par l'appareil de mesure utilisé durant notre travail.

CHAPITRE 4

PROPRIETES EN MILIEU AQUEUX DES DEUX BIOPOLYMERES NEUTRES : L'HYDROXYETHYL CELLULOSE (HEC) ET L'HYDROXYETHYL CELLULOSE HYDROPHOBIQUEMENT MODIFIE (hmHEC).

Introduction

Les polymères associatifs se présentent comme de très bons candidats pour une utilisation dans le domaine de l'extraction améliorée du pétrole. Leurs propriétés sont sensiblement affectées par les paramètres tels que la masse molaire moyenne en masse M_w , la polydispersité, la flexibilité de la chaîne, l'état d'agrégation, la conformation en solution et la nature du solvant. Dans ce contexte, le choix d'un polymère devrait répondre à de nombreuses exigences telles que :

- la compatibilité de ces propriétés avec le tensioactif anionique utilisé,
- sa stabilité thermique dans le mélange : tensioactif- polymère vu la variation et la température élevée dans de nombreux gisements pétroliers,
- ou encore la connaissance du comportement du mélange : tensioactif - polymère en présence de solutions électrolytiques (saumure).

En collaboration avec le laboratoire polymères, biopolymères et surfaces de l'université de Rouen, deux biopolymères non ioniques nous ont été proposés à l'étude : l'hydroxyéthyl cellulose (HEC) et son similaire hydroxyéthyl cellulose hydrophobiquement modifié (hmHEC). Le choix de ces derniers s'est fait pour deux raisons principales : la première est d'ordre technique (thermorésistance) et la seconde d'ordre économique (disponibilité et bas coût).

Nous nous sommes intéressés à déterminer les propriétés de ces biopolymères en milieu aqueux, en présence ou non de tensioactif et/ou de saumure.

4.1. Caractérisation structurale des biopolymères HEC et hmHEC :

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) à diffusion de lumière multiangle (MALLS), notée SEC-MALLS est utilisée pour accéder aux masses molaires moyennes en nombre, M_n et en masse, M_w ainsi qu'aux profils de distribution sans qu'il soit nécessaire d'effectuer un étalonnage préliminaire [225].

Cette technique nécessite au préalable la connaissance de l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) du polymère : indice de réfraction spécifique qui reflète le changement d'indice de réfraction du système avec le changement de concentration du soluté. Cette grandeur a été déterminée préalablement par l'équipe du laboratoire, à l'aide d'un réfractomètre différentiel Brice-Phoenix ($\lambda_0=546\text{nm}$). Les solutions filtrées des deux polymères présentent sensiblement la même variation de l'indice de réfraction avec la concentration (Figure 4.1). Nous avons donc retenu pour les deux polymères ; $dn/dc = 0,159 \text{ mL/g}$.

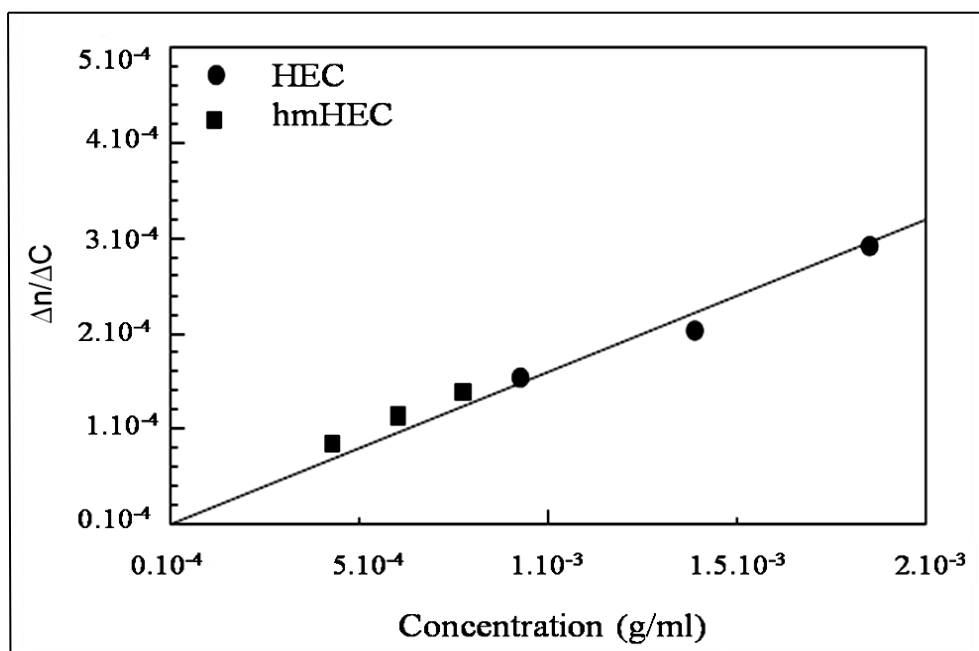


Figure 4.1 : Détermination de l'incrément d'indice de réfraction de HEC et hmHEC en solution dans l'eau pure à 25°C.

Des solutions des deux polymères, à une concentration de 1 g/l, sont préparées la veille de la mesure de façon à obtenir une complète dissolution.

Elles sont filtrées avant injection sur des filtres en PVDF (Millipore) de 0,22 μm . Chaque solution est injectée deux fois. L'éluant NaNO_3 0,1 mol/L est préparé avec de l'eau milliQ (système de filtration Millipore) puis filtré sur membrane Millipore de 0,1 μm . Il a été vérifié dans des études préalables que les polymères étaient élués de façon quantitative [226]. Le débit de la pompe est fixé à 0,5 mL/min.

La masse moléculaire et le rayon de giration du polymère ont pu être déterminés en se basant essentiellement sur l'équation 4.1 faisant suite aux travaux de Debye où il est admis que l'intensité de la lumière diffusée par une solution diluée de macromolécules peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c + \dots \quad 4.1$$

\overline{M}_w : masse moléculaire en poids

C : concentration en polymère,

A_2 : second coefficient du Viriel

R_θ : rapport de Rayleigh

Le terme $P(\theta)$ est une fonction de diffusion qui tient compte de la dépendance angulaire de R_θ , et qui est définie par :

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle r_g^2 \rangle \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad 4.2$$

Où r_g^2 est le rayon moyen au carré par rapport au centre de gravité du polymère. Lorsque la concentration du polymère utilisé est petite, les termes $2A_2C$ et plus peuvent être négligés. D'où :

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle r_g^2 \rangle \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \right) \quad 4.3$$

Avec

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{N_0 \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

4.5

Où N_0 : nombre d'Avogadro,

n : indice de réfraction du solvant,

λ : Longueur d'onde de la lumière incidente.

Les valeurs des masses moléculaires en poids M_w et en nombre M_n ainsi que l'indice de polydispersité I_p et le rayon de giration R_g des deux biopolymères HEC et hmHEC sont regroupés dans le tableau 4.1. Le calcul de ces derniers a été fait par extrapolation à angle nul et concentration nulle de l'équation 4.1.

Selon la méthode graphique de Zimm, il est possible de déterminer le rapport $1/M_w$ et le rayon de giration R_g dans le cas d'un échantillon monomoléculaire. Le tracé de KC/R_θ en fonction de $\sin^2(\theta/2)$ permet d'obtenir un diagramme de Zimm. Par extrapolation à $\theta = 0$ de ce diagramme, il est possible de déterminer M_w en prenant l'ordonnée à l'origine de la droite $KC / \Delta R_\theta = f(C)$. En extrapolant à concentration nulle, la pente de la droite $KC / \Delta R_\theta = f[\sin^2(\theta/2)]$ permet de calculer le rayon de giration R_g sur les graphes de distributions des M_w et des R_g (figures 4.2 et 4.3) tenant compte de la substitution molaire (MS) dans l'hydroxyéthyle est égale qui à 3,6 et du polymère hmHEC greffé par 0,6% (w/w) de la chaîne en C16-alkyle.

Si on compare les résultats obtenus pour la fraction d'hmHEC éluee à faible Ve avec une fraction d'HEC de masse moléculaire en poids identique (160 000g/mol), on constate que le R_g d'HEC est plus important que celui d'hmHEC (60nm pour HEC contre 45nm pour hmHEC). Ainsi, à masse moléculaire égale, le polymère modifié présente une conformation plus compacte que le polymère précurseur. Ce résultat est en faveur d'interactions intramoléculaires.

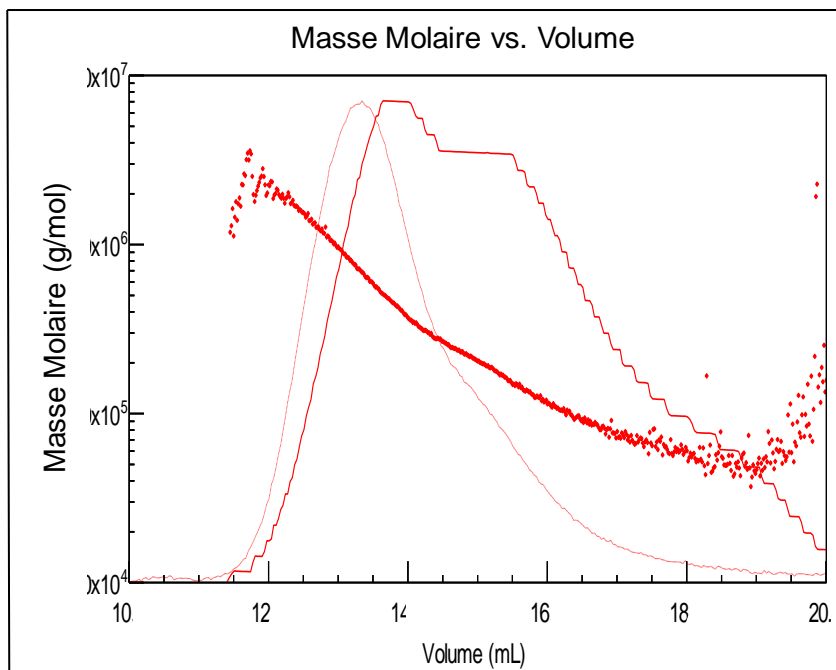


Figure 4.2 : Concentration des masses moléculaires des échantillons en fonction du volume d'éluion du SEC/MALLS.

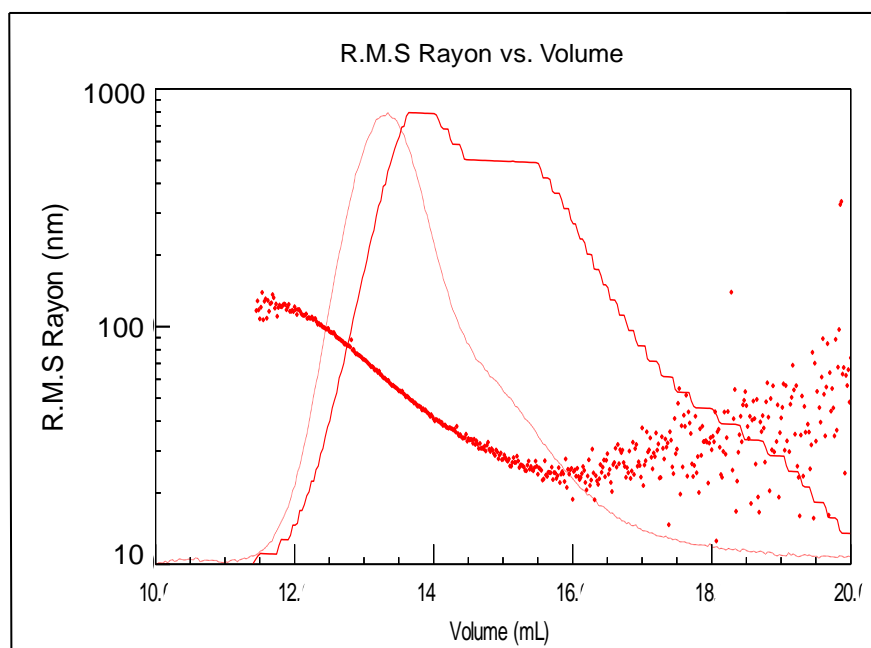


Figure 4.3 : Rayon de giration des échantillons en fonction du volume d'éluion du SEC/MALLS.

Tableau 4.1 : Paramètres structuraux des polymères HEC et du hmHEC.

| paramètres | M_n (g.mol. ⁻¹) | M_w (g.mol. ⁻¹) | I_p | R_g (nm) |
|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|------------|
| HEC | $1,6 \cdot 10^5$ | $3,8 \cdot 10^5$ | 2,4 | 60 |
| hmHEC | $1,6 \cdot 10^5$ | $4,0 \cdot 10^5$ | 2,5 | 45 |

4.2. Caractérisation physico-chimique des biopolymères HEC et hmHEC :

4.2.1. Etude de l'effet de la concentration des biopolymères :

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer les différents régimes des biopolymères HEC, hmHEC à différentes concentrations de 0,5 à 2%.

Des courbes d'écoulement à température constante représentant l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse (balayage logarithmique) ont été tracées. Pour cela on a fait varier la vitesse de cisaillement entre 0,01 et 6000 s⁻¹. Les résultats sont présentés sur la figure 4.4.

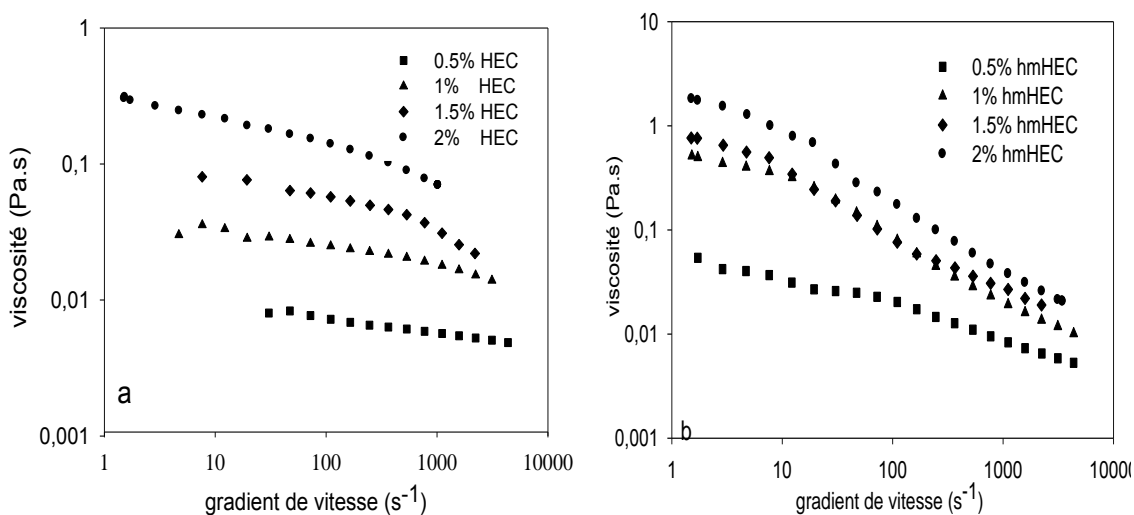


Figure 4.4 : Courbes d'écoulement des biopolymères à différentes concentrations en absence de sel a : HEC, b : hmHEC.

Sur la figure 4.4 (a), on remarque tout d'abord que les solutions du biopolymère HEC présentent un comportement rhéologique quasi constante, ceci correspond à un comportement Newtonien auquel cas les macromolécules du biopolymère sont soumises partiellement aux interactions d'attraction

notamment de Van Der Waals et d'hydrogène et répulsives de cisaillement. L'augmentation de la concentration en polymère assure un comportement non newtonien de type «rhéofluidifiant". Ce comportement typique des solutions de polymères s'explique par un désenchevêtrement et un alignement partiel des chaînes de polymère sous l'effet de cisaillement (Voir figure 4.5).

Aux faibles taux de cisaillement, la solution hmHEC a un comportement newtonien, dans ce cas, les agrégats hydrophobes principalement responsables de la viscosité du polymère sont en équilibre dynamique, et une force de cisaillement externe est insuffisante pour les perturber.

À des forts taux de cisaillement, la viscosité apparente diminue en fonction de la contrainte de cisaillement ce qui laisse supposer que les forces de répulsion de cisaillement deviennent importantes si bien que les macromolécules se dispersent et s'alignent partiellement suivant le sens de l'écoulement affaiblissant de ce fait leur résistance à cet écoulement, dans ce cas le fluide est rhéofluidifiant.

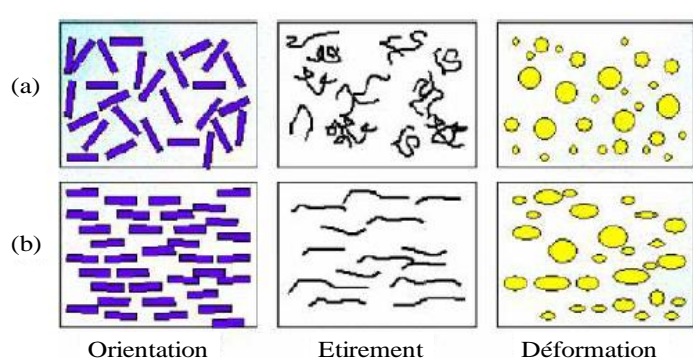


Figure 4. 5 : Schéma d'état de la matière en solution (a) avant et (b) après cisaillement.

De nombreux modèles, ont été développés afin de décrire le comportement rhéologique de ces solutions [227]. Parmi lesquels quatre modèles, les plus couramment rencontrés ont été choisis:

- * Le modèle de Carreau.
- * Le modèle de Cross.
- * Le modèle de Newton.
- * Le modèle de Casson.

Le modèle le plus adapté est celui qui présente le meilleur coefficient de corrélation à savoir $R \approx 1$, les équations et les tracés des modèles sont

représentés sur l'appendice C. A partir de ces derniers on a pu constater que le modèle de Newton a été exploité pour de faibles concentrations en biopolymère HEC, lorsque cette dernière est supérieure à 1,5%, le modèle de Cross donne de meilleures corrélations.

Alors que le modèle de Casson semble le plus adapté à l'exploitation de type rhéofluidifiant pour les solutions HEC et des faibles concentrations en biopolymère hmHEC, le modèle de Cross et le modèle Carreau présente mieux le comportement rhéofluidifiant pour des concentrations élevées (1,5%-2%) en hmHEC.

Les effets de la concentration en biopolymère sur les mesures de viscosité sont assez remarquables mais logiques (Tableau 4. 2). Plus les solutions en biopolymère sont concentrées et plus elles deviennent visqueuses. Cette croissance de la viscosité indique que le nombre d'agrégats formés devient important ou encore que les agrégats sont plus volumineux lorsque la concentration du polymère augmente.

Tableau 4.2 : Viscosités au repos en fonction de la concentration des solutions des biopolymères HEC et hmHEC en absence de sel.

| concentration en biopolymère (%) | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 |
|---|-----|-----|-----|------|
| viscosité de la solution de HEC (mPa.s) | 11 | 42 | 90 | 401 |
| viscosité de la solution de hmHEC (mPa.s) | 75 | 611 | 792 | 1922 |

Magny [228] explique que dans une solution aqueuse diluée, les associations hydrophobes intra polymères sont favorables mais avec l'augmentation de la concentration en polymère, les associations hydrophobes intermoléculaires tendent à apparaître. La concentration en polymère est donc la clé qui permet de favoriser les associations hydrophobes inter chaînes.

A des taux de cisaillement faibles, la viscosité de la solution de hmHEC évolue comme celle d'un fluide Newtonien et correspond approximativement à la viscosité de ce polymère sans contrainte de cisaillement. Dans ce cas, les agrégats hydrophobes principalement responsables de la viscosité du polymère sont en équilibre dynamique et une force de cisaillement externe est

insuffisante pour les perturber. Après le point d'inflexion, la contrainte de cisaillement est suffisamment élevée pour perturber les agrégats hydrophobes et produire une rhéologie d'un fluide rhéofluidifiant. La courbe va rejoindre de façon asymptotique la viscosité d'un simple polymère HEC de même poids moléculaire.

Il est à noter que l'augmentation de la viscosité avec la concentration est beaucoup plus sensible dans le cas du biopolymère modifié que son précurseur.

La présence des groupements hydrophobes entraîne l'établissement d'interactions intermoléculaires (figure 4.6). Ces résultats sont cohérents avec les études menées par PATRUYO et al [229].

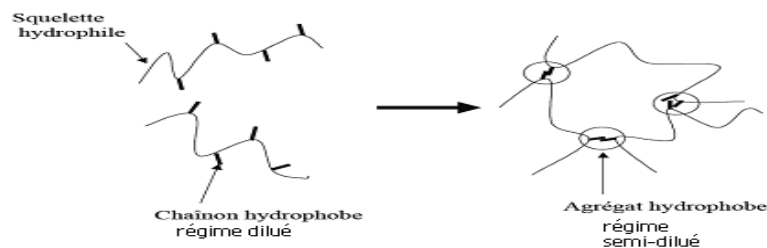


Figure 4.6 : Mécanisme de réticulation des polymères lors de l'augmentation de la concentration en polymère [230].

4.2.2. Etude de l'effet de sel (NaCl) :

a) Sur les solutions aqueuses de HEC :

L'effet de sel (NaCl) sur le comportement rhéologique des biopolymères a fait l'objet de notre étude. Les résultats sont représentés sous forme de graphique donnant la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations de sel.

L'étude de l'effet de sel (NaCl) sur le comportement rhéologique du biopolymère HEC représenté par la figure 4.7 montre clairement que ce dernier reste inchangé quelque soit la concentration en sel. Il en est de même pour la variation de la viscosité : pour une concentration donnée en biopolymère, la viscosité varie très peu.

Sur la figure 4.8, nous avons porté la viscosité en fonction de la concentration de la solution de polymère pour différentes concentrations en sel. On note que la présence de sel n'a pas un effet remarquable sur la viscosité

dans le domaine de concentration en polymère compris entre 0,5 et 2% (voir tableau 1 de l'APPENDICE C).

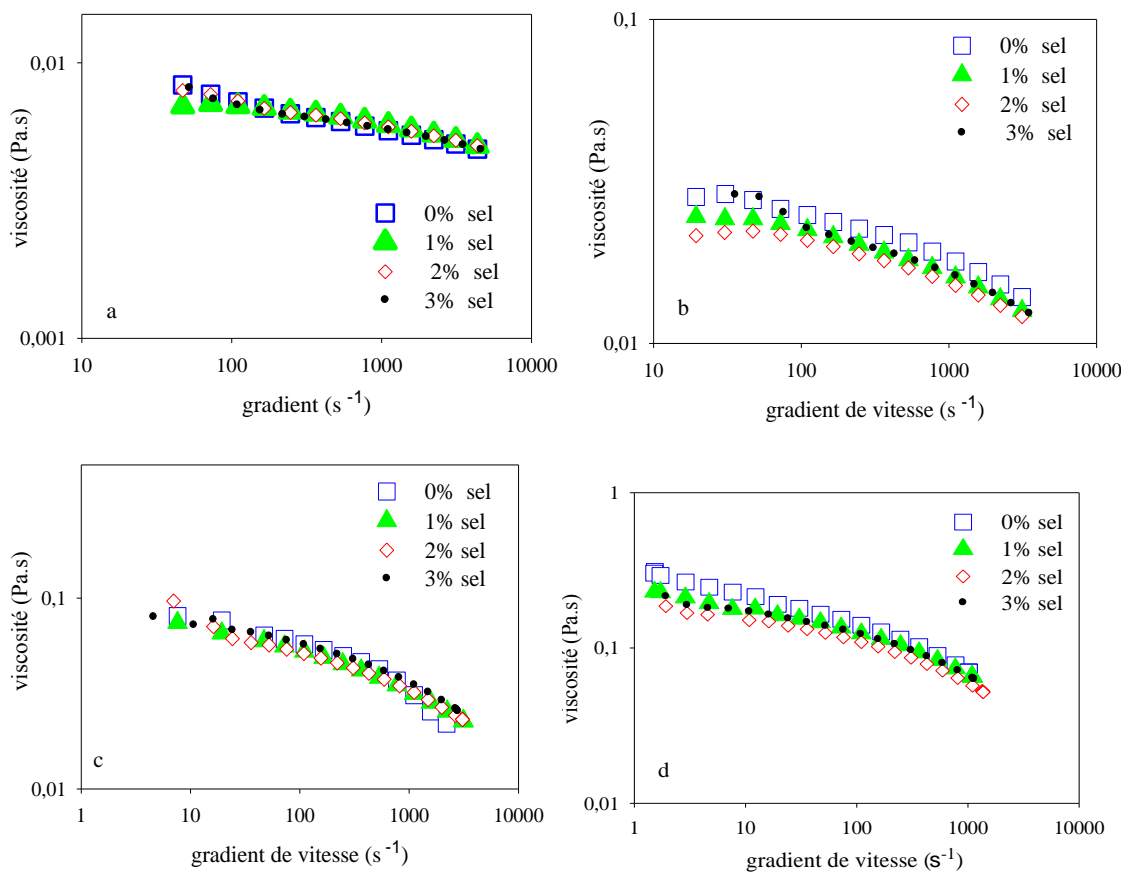


Figure 4.7 : Courbes d'écoulement des solutions de biopolymère HEC pour différentes concentrations en sel et en HEC (a: 0,5% HEC, b: 1% HEC, c: 1,5% HEC, d: 2% HEC).

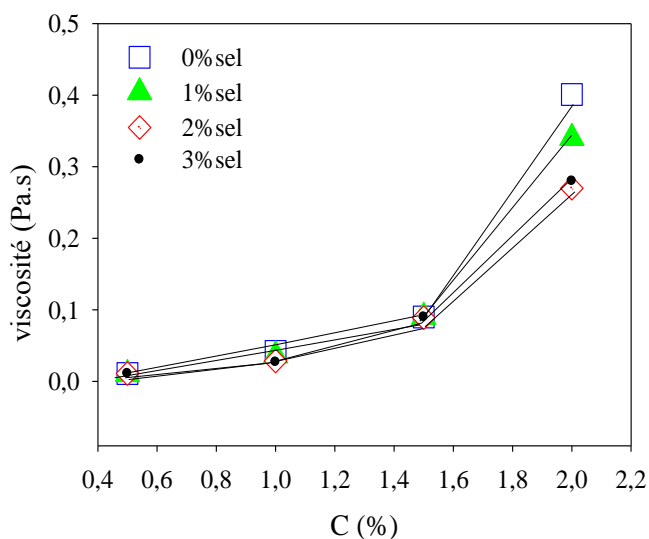


Figure 4.8 : Evolution de la viscosité de la solution en fonction de la concentration en biopolymère HEC en présence de sel.

b) Sur les solutions aqueuses de hmHEC :

L'effet du sel sur le comportement rhéologique des solutions du biopolymère hmHEC est représenté sur la figure 4.9. On remarque que ce dernier présente un comportement rhéofluidifiant et ce quelque soit la concentration en sel et en biopolymère. Les valeurs de la viscosité présentées sur le tableau 1 de l'APPENDICE C, dépendent principalement de la concentration du biopolymère. Pour des solutions semi diluées (1,5 et 2%). La viscosité de la solution croit lorsque la concentration en sel augmente de 0 à 3%. Pour des solutions diluées (0,5 et 1%), on remarque que la viscosité reste quasi constante lorsque la concentration en sel augmente de 0 à 2%.

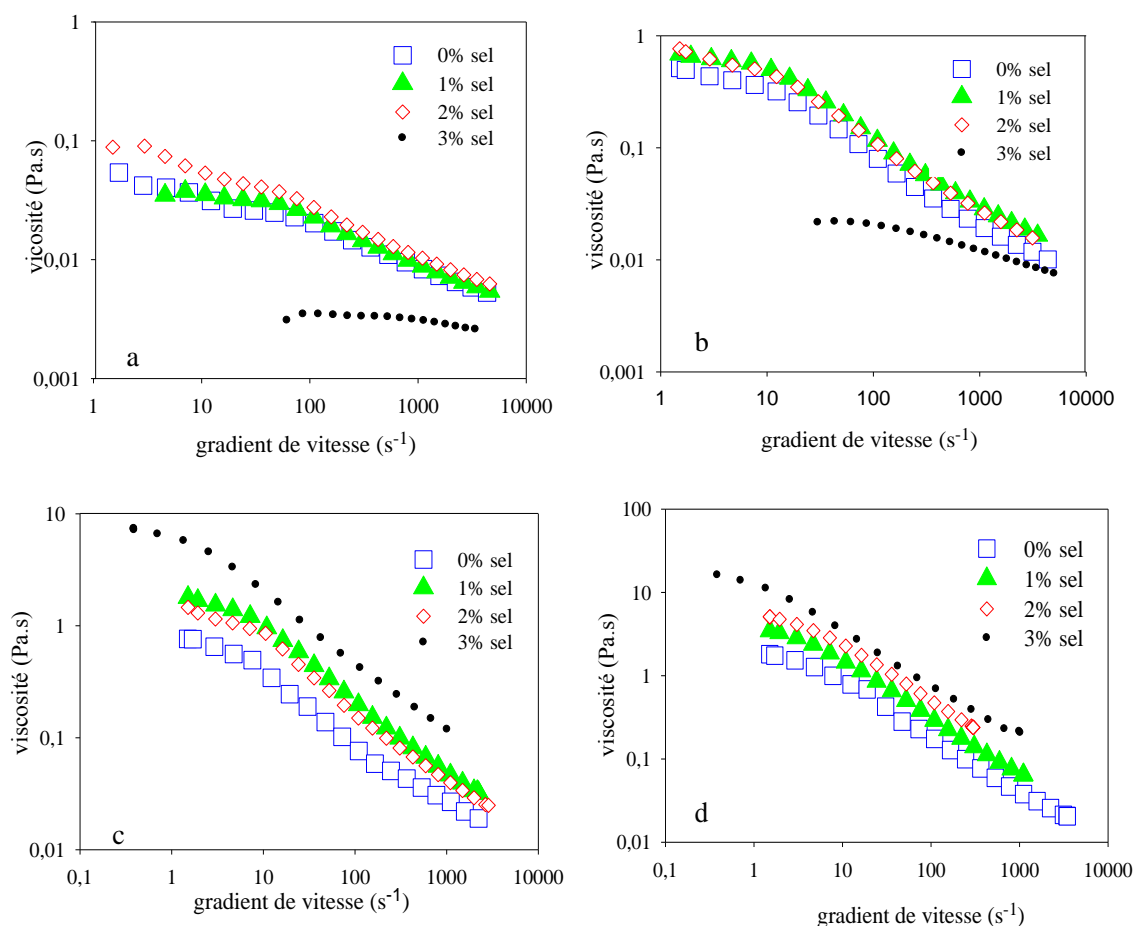


Figure 4. 9 : Courbes d'écoulement des solutions de biopolymère hmHEC en fonction de la variation de la concentration en NaCl, et en hmHEC (a: 0,5% hmHEC, b: 1% hmHEC c: 1,5% hmHEC d: 2% hmHEC)

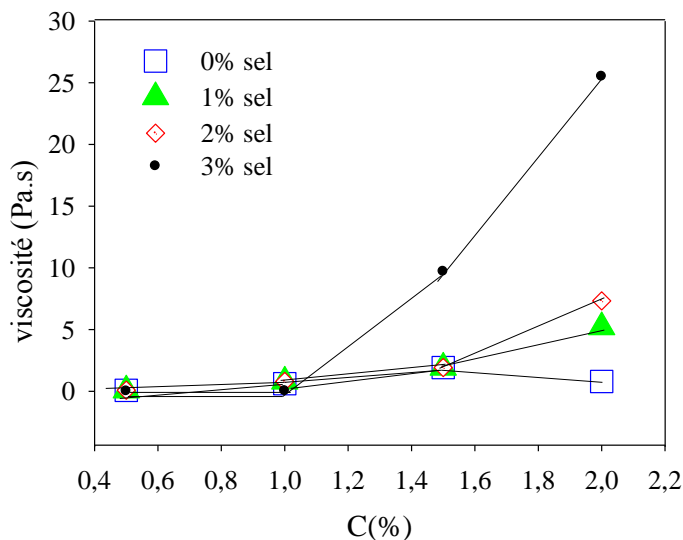


Figure 4. 10 : Evolution de la viscosité de la solution en fonction de la concentration en biopolymère hmHEC en présence de sel.

L'association des groupements hydrophobes qui conduit à minimiser les contacts solvant/polymère, devient alors d'autant plus nécessaire pour stabiliser le système. Si le gain d'entropie induit par les associations n'est pas suffisant, le système démixe ou collapse.

Ce résultat met en évidence une structure plus compacte du biopolymère en raison des associations intramoléculaires favorisées en présence de sel. Ainsi, le renforcement des associations en régime dilué semble conduire à un collapse tel que schématisé par la figure 4. 11.

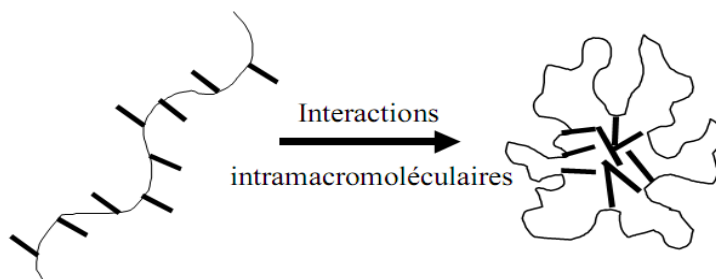


Figure 4. 11 : Phénomène de demixage d'un polymère en présence de sel.

G. MULLER et al [231] ont montré que l'addition de NaCl confère au solvant une polarité plus importante qui se traduit par une structure de l'eau plus cohérente. En d'autres termes, on améliore les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. L'association des groupes hydrophobes qui conduit à minimiser les contacts solvant/polymère, devient alors d'autant plus nécessaire pour stabiliser le système. Si le gain d'entropie induit par les associations n'est pas suffisant, le système démixe ou collapse.

4.2. 3. Etude de l'effet de l'ajout d'un tensioactif :

Les interactions entre les polymères hydrosolubles non ioniques et les agents tensioactifs sont d'une importance technologique certaine avec des applications très variées dans divers procédés (formulations pharmaceutiques, agroalimentaires, produits de beauté, produits d'entretien et de nettoyage, formulations de peintures, vernis, enduits,...). Ils ont été par conséquent le sujet d'études intenses pendant les trois dernières décennies [16, 232].

Pour une application ultérieure dans le domaine de la récupération assistée du pétrole, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de l'ajout d'un tensioactif anionique (SDBS) sur la viscosité des solutions polymères (HEC, hmHEC) pour les deux régimes : dilué (0,5% en polymère) et semi dilué (2% en polymère).

4.2.3.1. Etude de l'effet de l'ajout du tensioactif SDBS sur le comportement rhéologique des solutions biopolymères HEC et hmHEC :

Les résultats relatifs au comportement des solutions des polymères HEC et hmHEC des deux régimes, dilué et semi dilué, auxquelles on a ajouté 3% de SDBS et à différentes concentrations en sel (comprises entre 0 et 3%) sont représentés sur les figures 4.12 et 4.13.

L'addition du SDBS n'apporte aucun changement au comportement rhéologique des solutions en absence et en présence de sel ; il est quasi newtonien pour le HEC et rhéofluidifiant pour le hmHEC.

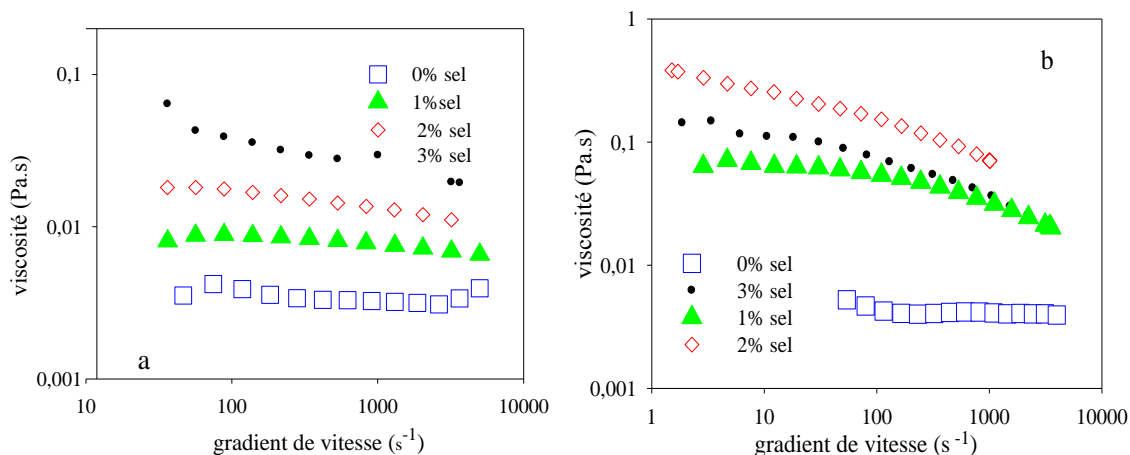


Figure 4.12 : Courbes d'écoulement des solutions des biopolymères en régime dilué, a) 0,5% HEC, b) 0,5%hmHEC en présence de 3% SDBS.

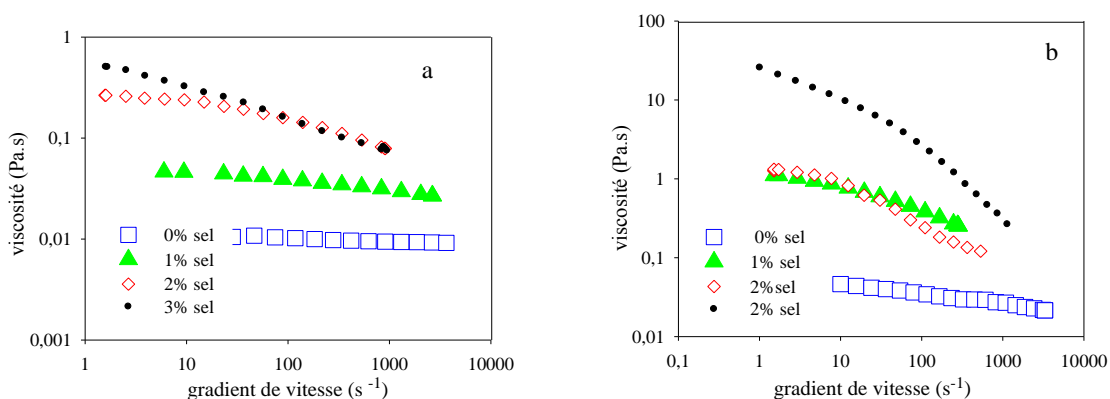


Figure 4.13 : Courbes d'écoulements des solutions des biopolymères en régime semi-dilué, a) 2% HEC, b) 2% hmHEC en présence de 3% SDBS.

4.2.3.2. Etude de l'effet de l'ajout du tensioactif SDBS sur la viscosité des solutions biopolymères HEC et hmHEC:

❖ En absence de sel

La figure 4.14 (a et b) montre qu'en en absence de sel l'ajout de tensioactif fait baisser considérablement la viscosité des solutions biopolymères (HEC et hmHEC), elle est très faible (quelques milli pascals). En effet et pour des concentrations élevées en tensioactif, une meilleure solubilisation de certains segments liés au polymère apparaît, le nombre moyen de segments hydrophobes liés par agrégat tensioactif diminue alors, réduisant ainsi le nombre d'enchevêtrement de type micellaire. Cet effet engendre une

chute de la viscosité du système. Des résultats similaires ont été rapportés par la bibliographie [233, 234].

PATRUYO [229] explique pour sa part que l'excès de tensioactif inhibe les interactions intermoléculaires entre les molécules du polymère alors que des quantités modérées de tensioactif les renforcent. L'hypothèse est que la réduction de la viscosité est due à la croissance des liens intramoléculaires dans lesquels plus d'une hydro-chaîne latérale participe à des agrégats micellaires mixtes au SDBS (voir figure 4. 15).

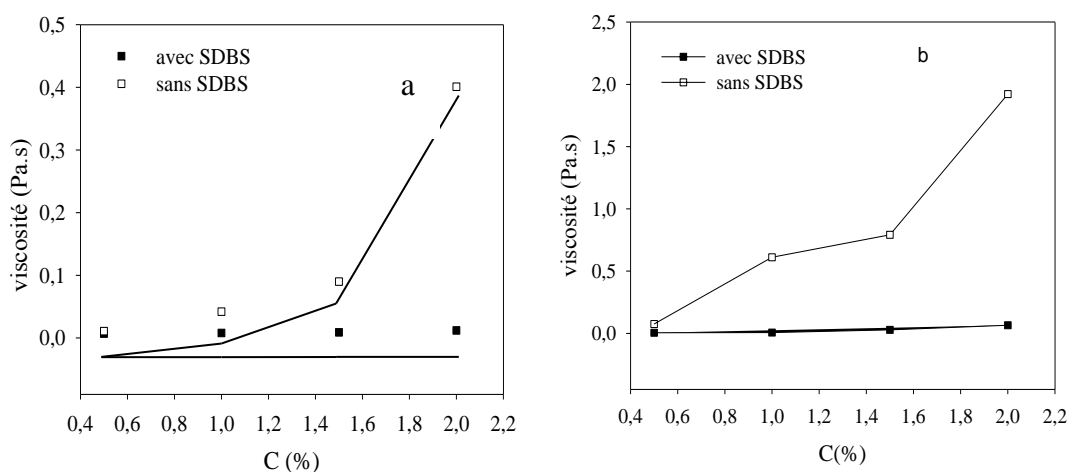


Figure 4. 14 : Evolution de la viscosité des solutions en fonction de la concentration en biopolymères, a) HEC et b) hmHEC en absence de sel.

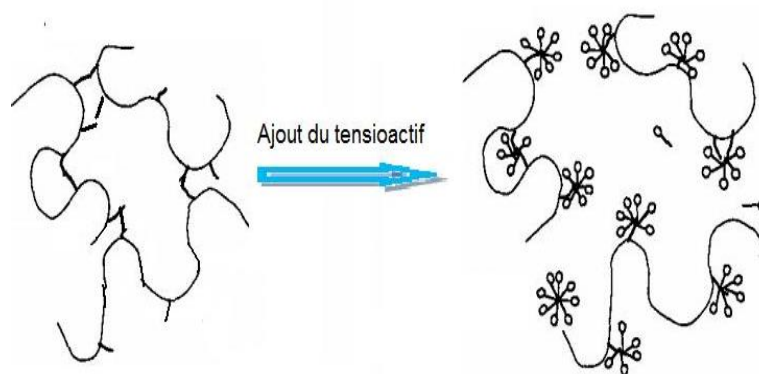


Figure 4.15. Présentation de la structure d'un polymère en régime semi dilué avant et après l'ajout d'un tensioactif anionique (SBDS).

❖ En présence de sel

Après une baisse de la viscosité, la présence d'une concentration de 1% en sel permet d'augmenter encore une fois cette dernière, on les comparant à des solutions à la même concentration en sel (1%) et en absence de tensioactif (SDBS) les valeurs de la viscosité ne varient pas beaucoup, pour le HEC à des concentrations de 0 à 1,5%, alors qu'une augmentation considérable est observée pour une concentration de 2% en sel (figure 4.16 a).

Sur la figure 4.16 b, la présence du SDBS (3%) avec une concentration en 1% de NaCl a fait augmenter la viscosité pour toutes les concentrations en hmHEC. Cette augmentation est d'autant plus marquée à chaque fois que la concentration en hmHEC devient plus importante.

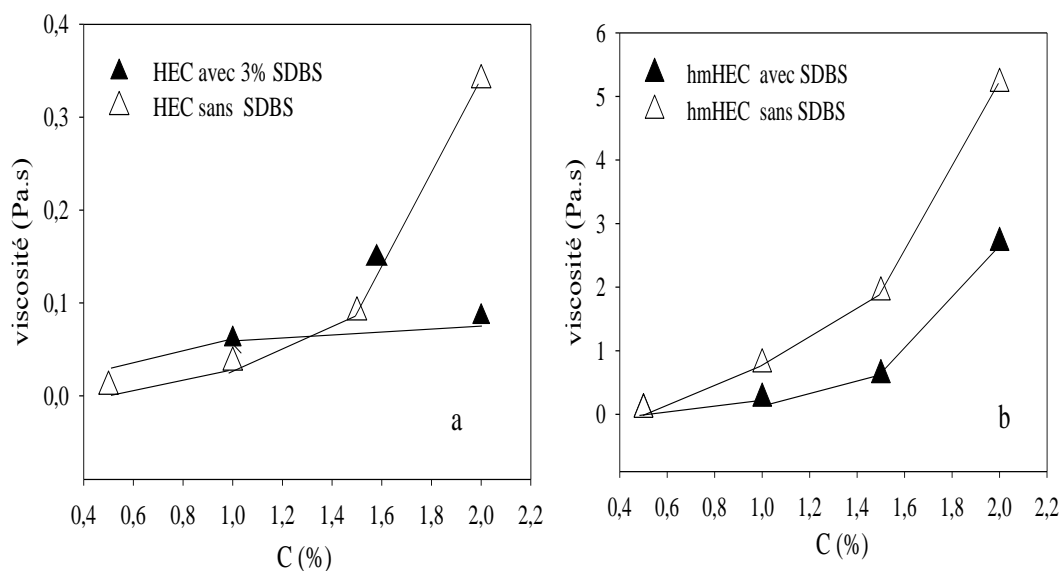


Figure 4. 16 : Evolution de la viscosité des solutions en fonction de la concentration en biopolymères a) HEC et b) hmHEC en présence de 1% NaCl.

Le suivi de l'effet du sel à des concentrations plus élevées (2 et 3% en NaCl) a permis de constater (figure 4.17) que la viscosité ne cesse d'augmenter pour les deux biopolymères et ce pour toutes les concentrations. Alors qu'elle augmente de 10 fois pour le HEC à 2% lors qu'on passe 1% à 3% en sel, elle est de 15 fois plus grande pour le hmHEC (2%).

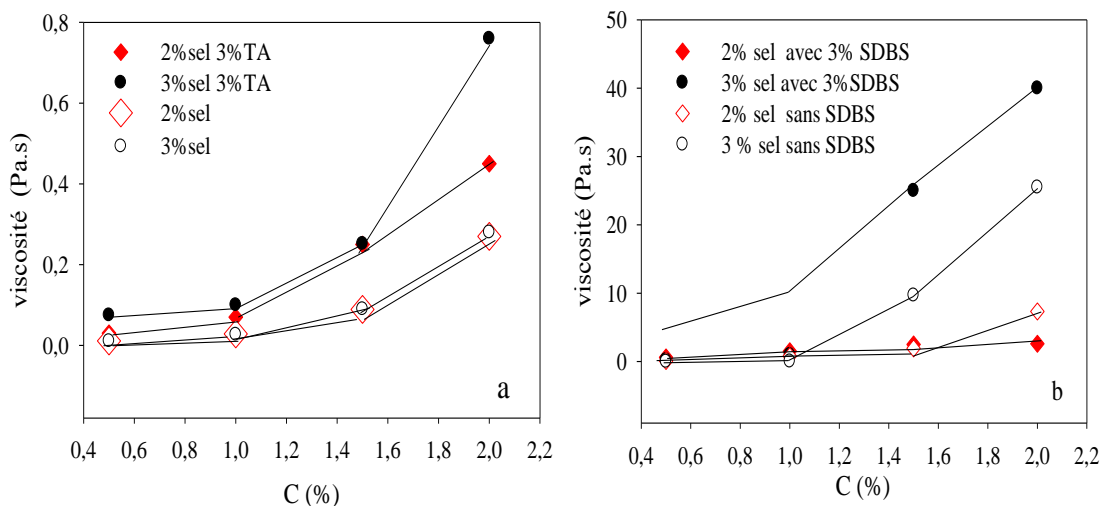


Figure 4.17 : Evolution de la viscosité des solutions en fonction de la concentration en biopolymères a) HEC et b) hmHEC en présence de NaCl.

4.3. Détermination de la concentration d'agrégation critique et de la concentration micellaire critique :

L'interaction entre le tensioactif et le polymère peut être généralement décrite par les concentrations critiques : la concentration d'agrégation critique et la concentration micellaire critique.

La première concentration à laquelle les molécules tensioactives commencent à se lier aux molécules de polymère est généralement appelée concentration d'agrégation critique (CAC) et qui représente le début de la formation de complexes d'agrégation polymère-tensioactif. Avec l'augmentation de la concentration en agent tensioactif, des agrégats micellaires des divers types de complexes polymère-tensio-actif peuvent être formés.

La seconde concentration critique, à savoir la concentration de saturation ou concentration micellaire (CMC), est couramment utilisée pour représenter la concentration en tensioactif lorsque le polymère est saturé avec des molécules de tensioactifs liés. En outre, la CMC est une autre concentration critique qui représente la formation de micelles de tensioactifs libres dans la solution de polymère. Généralement, la CMC est égale à la concentration de saturation dans les systèmes où les

micelles de tensioactif libres commencent à se former après la concentration de saturation.

Les mesures de la conductivité des solutions contenant différentes concentrations en tensioactif (SDBS) en présence et en absence de polymère nous ont permis de déduire les concentrations micellaires critiques (CMC) ainsi que la concentration d'agrégation critique (CAC) à différentes concentrations en polymères (HEC, hmHEC). Ces mesures sont représentées sur les figures 4.18 et 4.19.

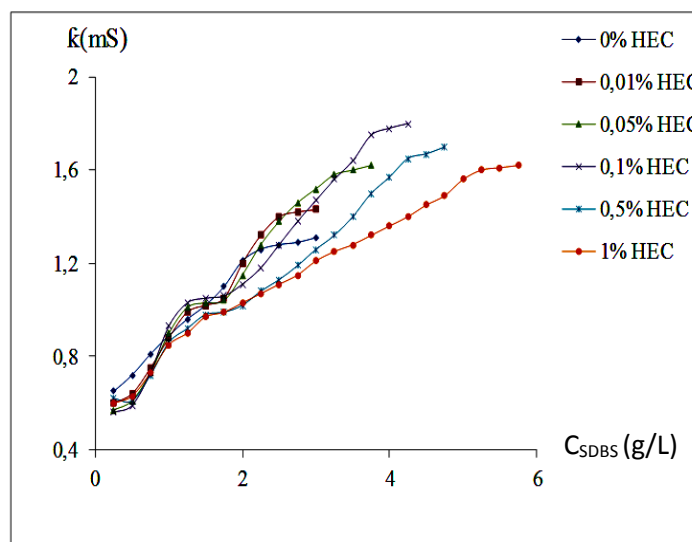


Figure 4.18 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif (SDBS) en présence de HEC.

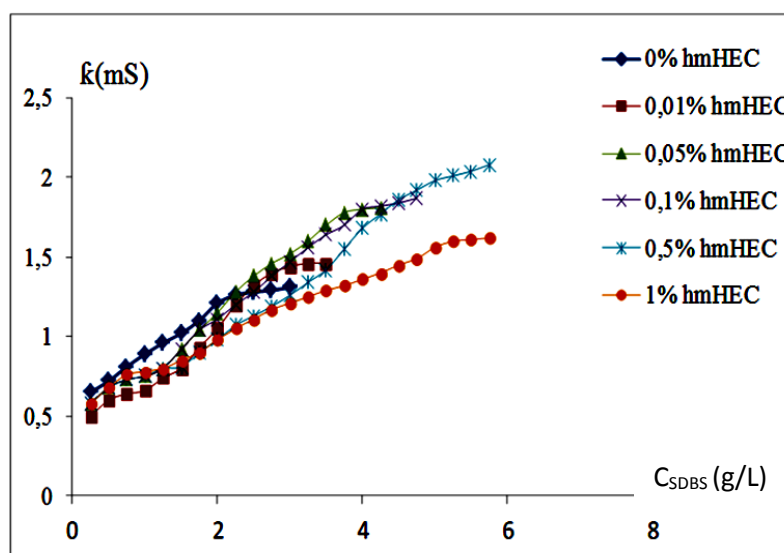


Figure 4.19 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif en présence de hmHEC.

A partir des graphes ces paramètres, pour différentes concentrations en hydroxyethyl cellulose sont reportés sur les tableaux 4.3 et 4.4. Sur ces derniers on constate que la concentration d'agrégation critique reste quasi constante alors que la concentration micellaire critique augmente au fur et à mesure que la concentration en polymère croît. En effet, la formation de chapelets, c'est-à-dire de micelles de tensioactifs liées à la chaîne de polymère est énergétiquement plus favorable que l'autoassociation des molécules amphiphiles ce qui se manifeste par une concentration d'agrégation critique (CAC) plus basse que la concentration micellaire critique (CMC).

Tableau 4.3 : Effet de l'ajout du polymère HEC sur la CMC et la CAC de Solutions de SDBS.

| | | | | | | |
|-----------|------|------|------|-----|-----|-----|
| HEC(%) | 0 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 1 |
| CMC (g/l) | 2,00 | 2,4 | 3.2 | 3,7 | 4,3 | 5,1 |
| CAC (g/l) | 0,0 | 1,2 | 1,4 | 1,4 | 1,3 | 1,2 |

Tableau 4.4 : Effet du rajout du polymère hmHEC sur la CMC et la CAC de solutions de SDBS.

| | | | | | | |
|-----------|------|------|------|-----|-----|-----|
| hmHEC(%) | 0 | 0,01 | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 1 |
| CMC (g/l) | 2,00 | 2,5 | 3.6 | 3,9 | 4,8 | 6.2 |
| CAC (g/l) | 0,0 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,8 | 0,9 |

COUILLET [23] présente des résultats similaires en travaillant sur un autre type de polymère et son homologue hydrophobiquement modifié. Bien que le mécanisme détaillé de l'interaction polymère-tensioactif reste encore inconnu, des travaux [16] ont montré que l'interaction entre les polymères neutres solubles dans l'eau et les tensioactifs est généralement attribuée à la liaison non covalente entre l'agent de surface et le polymère et dépend principalement de la longueur de la queue du tensioactif et de sa tête polaire

ainsi que de l'hydrophobicité du polymère et de sa flexibilité. Le moteur principal de l'auto-assemblage dans les systèmes polymère-agent tensioactif est généralement l'interaction hydrophobe entre les chaînes alkyles des molécules tensioactives. Les molécules ioniques interagissent souvent de façon significative avec les polymères non ioniques. Ces interactions peuvent être attribuées à la contribution favorable à l'énergie de formation de micelles et les effets électrostatiques et leur élimination partielle due à la neutralisation ou l'abaissement de la densité de charge. Pour les polymères hydrophobiquement modifiés, les groupements hydrophobe-tensioactif donnent des interactions importantes. En conséquence, une spécificité plus élevée de cette l'interaction conduit à une CAC inférieure. C'est le cas du polymère hmHEC qui conduit à des valeurs de la CAC plus faibles que le polymère HEC.

4.4. Etude de l'effet de l'ajout d'alcool :

Dans ce paragraphe, l'étude de l'effet de l'ajout d'alcool au mélange complexe (saumure/ 1% polymère 3%SDBS) est étudié. 4,5% propan-1-ol a été ajouté aux mélanges complexes contenant différentes concentrations en NaCl (1 à 3%). Les observations visuelles respectivement à t=5mn et t=24h, montre l'apparition d'un trouble sauf pour NaCl =0%, dans un premier temps puis dans un deuxième temps, une séparation de phase avec formation de gel après un repos de plusieurs heures et ce quelque soit le polymère. Une rhéologie de la solution complexe avec NaCl=0% a été effectuée. La figure 4.20 montre que le comportement rhéologique reste le même pour le biopolymère HEC alors qu'il devient rhéofluidifiant pour hmHEC. La viscosité reste quasi constante pour le biopolymère HEC c'est à dire que l'alcool en absence de sel n'a aucun effet sur ce dernier. Contrairement au biopolymère hmHEC, l'ajout d'alcool au biopolymère fait augmenter d'une manière considérable la viscosité. Cette dernière passe de 0,007 à 0,07 Pa.s. Très peu de bibliographie parle de ce type de systèmes complexes (polymère/tensioactif/alcool).

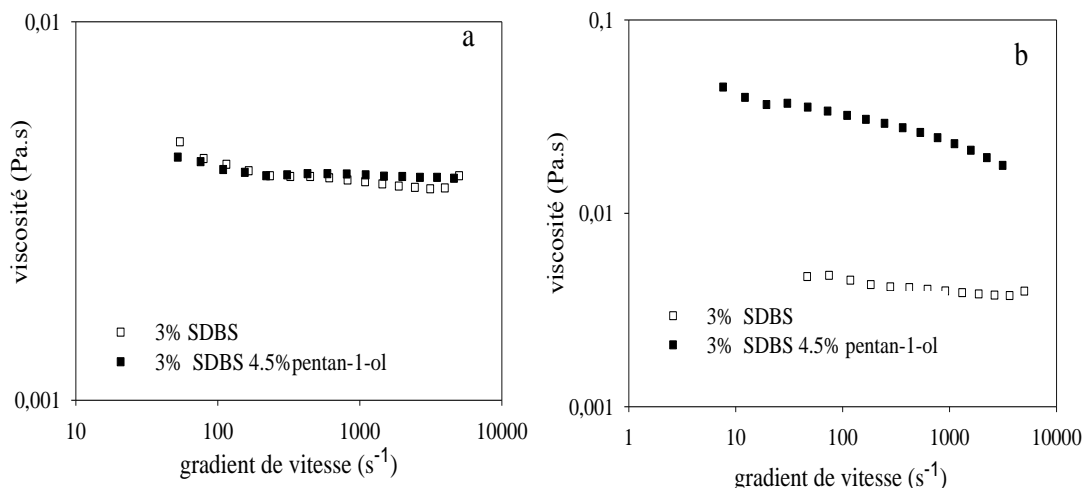


Figure 4.20. Courbes d'écoulement de la solution des biopolymères, a) 1% HEC, b) 1% hmHEC en absence de sel et en présence de 3% en SDBS et de 4,5% pentan-1-ol.

4.5. Conclusion :

L'étude du comportement rhéologique en écoulement des biopolymères HEC et hmHEC pour des concentrations comprises entre 0,5 et 2% a permis de constater que le HEC présente un comportement rhéologique quasi newtonien alors le hmHEC présente un comportement rhéofluidifiant.

L'effet du sel à différentes concentrations de 0,5 à 1% n'a aucun effet sur les valeurs de la viscosité et le comportement rhéologique des solutions en présence de HEC et ce pour toutes les concentrations étudiées (0,5 à 2%). Pour le hmHEC, le comportement rhéologique des solutions reste inchangé (rhéofluidifiant et ce quelque soit la concentration en hmHEC (0,5 à 2%) et quelque soit la concentration en sel (0,5 à 3%), alors que les valeurs de la viscosité dépendent principalement de la concentration du biopolymère. Pour des solutions semi diluées (1,5 et 2%), la viscosité de la solution croit lorsque la concentration en sel augmente de 0 à 3%. Pour des solutions diluées (0,5 et 1%), on remarque que la viscosité reste quasi constante lorsque la concentration en sel augmente de 0 à 2%, sa valeur diminue considérablement pour une concentration en sel de 3%

En absence de sel, l'ajout de 3% en tensioactif (SDBS) fait baisser considérablement la viscosité des solutions biopolymères (HEC et hmHEC).

Pour une concentration de (1%) en sel, les valeurs de la viscosité des solutions contenant le SDBS ne varient pas beaucoup, pour des concentrations en HEC comprises entre 0 à 1,5%. Une augmentation considérable de la viscosité est observée pour une concentration de 2%. Pour les solutions du polymère hmHEC la valeur de la viscosité augmente avec la concentration du biopolymère

Pour des concentrations plus élevées en sel (entre 2 et 3%) on montre que la viscosité augmente avec la concentration pour les deux biopolymères. Pour le HEC (2%) cette viscosité augmente d'un facteur de 10 quand on passe de 1 à 3% en sel, pour la même concentration en hmHEC ce facteur est de 15 fois.

Chapitre 5

Formulation de microémulsion : Effet de l'ajout de polymères

Introduction

En fonction de leurs formulations, les systèmes huile/tensioactif /cotensioactif /eau présentent, à l'équilibre, deux ou trois phases : soit une microémulsion en équilibre avec une phase huileuse (Winsor I) ou avec une phase aqueuse (Winsor II), ou à la fois avec une phase huileuse et une phase aqueuse (Winsor III).

On appelle formulation optimale la valeur de la variable de formulation qui dans un balayage, correspond exactement à un équilibre entre l'affinité du surfactant pour les phases aqueuse et huileuse. Du fait que n'importe quelle variable de formulation peut être utilisée comme variable de balayage, on peut donc avoir de nombreux cas de formulation optimale. La qualification optimale est due au fait qu'une telle formulation est associée à une très basse tension interfaciale, ce qui permet de maximiser la solubilisation de l'huile [236].

A la formulation optimale, les systèmes tensioactif / eau/ huile à l'équilibre présentent donc certaines propriétés caractéristiques :

- Comportement souvent triphasique,
- Tension interfaciale minimale très basse,
- Forte solubilisation de l'eau et de l'huile dans la microémulsion.

L'évaluation de l'optimum des différentes variables à savoir la concentration en tensioactif+cotensioactif, les rapports tensioactif/cotensioactif

et eau/huile sont déterminés en déduisant la solubilisation maximum d'huile dans la phase aqueuse.

Dans le cas d'un système dit triphasique, la formulation est optimale lorsque le tensioactif possède la même affinité pour l'eau que pour l'huile, c'est-à-dire, lorsque la phase médiane, la microémulsion, contient des quantités égales d'eau et d'huile. Le tensioactif va former un film séparant les microdomaines de l'huile et de l'eau au sein de cette microémulsion. Pour cette formulation particulière, la solubilisation de l'eau et de l'huile est maximale pour une quantité donnée de tensioactif et les tensions interfaciales microémulsion/eau et microémulsion/huile sont basses.

Cette formulation optimale sera choisie comme référence pour établir une échelle absolue de classification des systèmes eau/huile/ (tensioactif+cotensioactif) indépendamment de leur composition chimique.

5.1. Formulation de microémulsions avec le tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière plat format :

5.1.1. Optimisation des paramètres de formulation :

Les systèmes qu'on a traité dans cette étude possèdent une particularité importante. D'un côté, la phase aqueuse et la phase huileuse sont totalement immiscibles entre elles. D'un autre côté, le tensioactif utilisé est issue de la même huile qui a constitué la phase huileuse dans la formulation de la microémulsion.

Les différentes et nombreuses expériences réalisées dans ce sens, nous ont permis, en s'appuyant sur les différentes théories et travaux publiés jusqu'ici, de prendre un système constitué de :

- tensioactif synthétisé à partir de la coupe plate format (DS): ce tensioactif présente le meilleur taux de sulfonation et des propriétés émulsifiantes huile dans l'eau les plus intéressantes,
- eau distillée (E) ou une saumure (S),
- pétrole brute issu du champ pétrolier de Hassi Massoud (H),
- alcool isopropylique (propan-1-ol) comme cotensioactifs (COTA).

L'optimisation des concentrations des différents constituants pour définir une microémulsion permettant de solubiliser le maximum d'huile a été effectuée en étudiant les effets de chaque paramètre indépendamment.

Pour ce faire, une série de mélanges identiques eau-huile-tensioactif-cotensioactif sont alors préparés à l'exception d'une des variables de formulation appelée variable de balayage.

L'eau, l'huile, le tensioactif et le cotensioactif sont pesés et mélangés dans des tubes à essai en verre. La microémulsion est obtenue par un mouvement de balancement de ces derniers. Il faut éviter les fortes agitations qui provoquent la formation d'une émulsion. Au bout de 24 h, les tubes sont à nouveau délicatement mélangés. S'ensuit ensuite une étape d'observation au cours du temps en notant le nombre de phases et la hauteur de la phase médiane. L'équilibre est atteint quand les volumes respectifs de chacune des phases n'évoluent plus dans le temps.

5.1.2. Effet de la concentration en tensioactif :

La détermination de la concentration optimale du mélange (DS+ propan-1-ol) a été effectuée en observant la solubilité du pétrole dans la phase médiane en fonction de la concentration massique du mélange DS+ propan-1-ol par rapport à la masse totale des constituants du mélange [eau + huile + (DS+ propan-1-ol)]. Les conditions opératoires sont comme suit :

- rapport DS/ propan-1-ol = 1/2.
- rapport eau/huile = 1.
- concentration en sel = 0%.

L'obtention des variations de phase entre Winsor I, Winsor III et Winsor II n'a pas été possible qu'à des températures élevées entre 60 et 70°C (Figure 5.1). À basses températures, on a pu avoir que la formation de Winsor I avec formation de cristaux. L'augmentation de la concentration du mélange (tensioactif+cotensioactif) fait augmenter la quantité de cristaux dans la phase microémulsion du système Winsor I. La température 60°C a été donc choisie pour la suite du travail.

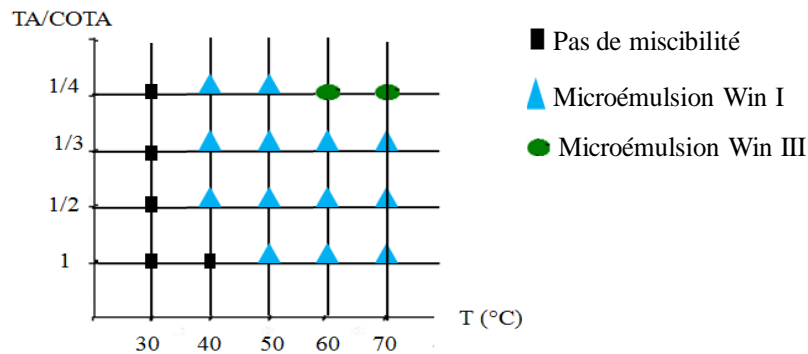


Figure 5.1 : Influence de la température sur le déplacement de Winsor en fonction du rapport tensioactif (TA)/cotensioactif (COTA) (rapport eau/huile =1 ; concentration DS+ propan-1-ol =20%).

A cette température, la variation de la concentration en poids du mélange tensioactif+ cotensioactif (DS+ propan-1-ol) a permis de voir clairement le déplacement des systèmes microémulsions du Winsor I vers Winsor III. L'augmentation de la concentration du mélange (DS+ propan-1-ol) a donné lieu à la formation de systèmes Win III a des taux de solubilisation de l'huile qui varient entre 3,5 et 6,5% (voir tableau 5.1).

On note également que dans le domaine de l'existence de trois phases, l'augmentation de la concentration du mélange (DS+ propan-1-ol) est donc du tensioactif a pour conséquence l'augmentation de la solubilisation de l'huile dans cette phase. C'est pour une concentration de 20% que la solubilisation est la maximale.

PEREZ [223] explique que lorsque le système est initialement du type Winsor I (existence de deux phases), une augmentation de concentration d'agent tensioactif tend généralement à accélérer la cinétique d'adsorption de sorte que la tension interfaciale diminue plus rapidement. Ce qui conduit à une solubilisation plus importante de l'huile d'où le passage à un état dit Winsor III.

Pour une concentration du mélange (DS+ propan-1-ol) de 25%, on note la formation de cristaux, habituellement observés pour des tensioactifs sulfonates [237].

Tableau 5.1 : Quantification de l'huile émulsifié en fonction des teneurs des paramètres de formulations.

| N° | Masse eau (g) | Masse huile (g) | Masse (DS+ propan-1-ol) (g) | Nombre de phase | Etat de la microémulsion | Quantité de l'huile émulsifiée (%) |
|----|---------------|-----------------|-----------------------------|-----------------|--------------------------|------------------------------------|
| 1 | 49 | 49 | 2 | 2 | / | Pas de miscibilité |
| 2 | 48 | 48 | 4 | 2 | / | Pas de miscibilité |
| 3 | 47 | 47 | 6 | 2 | jaunâtre | 1,2 |
| 4 | 46 | 46 | 8 | 2 | jaunâtre | 2,5 |
| 5 | 45 | 45 | 10 | 2 | Limpide | 3 |
| 6 | 44 | 44 | 12 | 2 | limpide | 3 |
| 7 | 42,5 | 42,5 | 15 | 3 | limpide | 3,5 |
| 8 | 42 | 42 | 16 | 3 | limpide | 4 |
| 9 | 41 | 41 | 18 | 3 | limpide | 5 |
| 10 | 40 | 40 | 20 | 3 | limpide | 6,5 |
| 11 | 37,5 | 37,5 | 25 | 3 | Formation de cristaux | / |

5.1.3. Effet du rapport tensioactif/Cotensioactif (TA/COTA) :

Les différents paramètres de formulation sont maintenus constants et la variable du balayage dans ce cas, est le rapport tensioactif/Cotensioactif (DS/ propan-1-ol). Les paramètres de formulation maintenus constants sont :

- concentration DS+ propan-1-ol =20%.
- rapport eau/huile = 1
- Concentration en NaCl= 0%.
- Température =60°C.

Le but est bien entendu, d'utiliser la plus faible quantité de tensioactif pour une grande solubilité de l'huile. On fait varier pour cela le rapport DS/ propan-1-ol de 1 à 1/8 et on observe les formulations résultantes. La figure 5.2

montre l'état des formulations obtenues pour les différents rapports DS/ propan-1-ol.

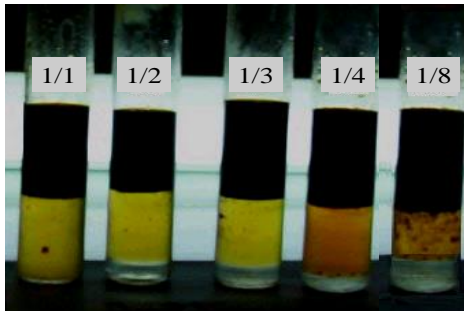


Figure 5.2 : Influence du rapport tensioactif/cotensioactif sur la microémulsion.
eau/huile=1/2 ; DS+ propan-1-ol =20%, NaCl= 0%.

L'apparition du système Winsor III est observé pour les rapports DS/ propan-1-ol $\geq 1/2$. Pour un rapport TA/COTA =1/1, on observe seulement deux phases stables : Une phase huileuse constituée de pétrole brut et une microémulsion jaunâtre dans laquelle une certaine quantité de pétrole brut est solubilisée. En diminuant ce rapport TA/COTA de 1/1 à 1/2, on observe la formation d'une troisième phase (aqueuse), une phase microémulsion en excès avec deux phase une huileuse et l'autre aqueuse. En diminuant encore le rapport de 1/2 à 1/3, cette troisième phase augmente de volume au détriment de la phase médiane où est dissout le pétrole brut. Pour un rapport TA/COTA $\leq 1/3$ (égale 1/4 et 1/5), on observe que la coloration de la phase médiane passe du jaune au marron, ce qui se traduit par une solubilisation plus importante du pétrole brut.

Si on continue d'abaisser le rapport TA/COTA de 1/5 à 1/8, on observe une diminution du volume de la phase médiane et l'apparition de gouttelettes de pétrole brut en suspension dans la phase médiane.

Le calcul des fractions d'huile émulsifiée nous montre que pour les paramètres de formulation fixés, le balayage du rapport DS/propan-1-ol permet d'avoir la solubilisation la plus élevée (10%) pour un rapport de 1/4.

Ces phénomènes observés quand on diminue le rapport DS/ propan-1-ol, sont attribués d'après BINKS [160] à la perte de la microstructure de la microémulsion ayant pour conséquence le rétrécissement de la phase médiane définie comme étant la région de phase Winsor III. On retiendra donc un rapport

moyen DS/ propan-1-ol =1/4. Ce dernier est jugé le plus optimal et conduisant à la plus grande solubilisation du pétrole brut.

5.1.4. Effet du rapport eau/huile (E/H) :

Toujours dans le souci de solubiliser le maximum d'huile dans la phase aqueuse contenant le mélange (DS+ propan-1-ol), nous nous sommes proposés d'optimiser le rapport eau/huile. Pour cela, on fait varier ce dernier de 1/8, 1/2, 1 et 2/1 tout en maintenant constants les autres paramètres de formulation et qui sont :

- concentration du mélange (DS+ propan-1-ol) = 20%.
- Rapport DS/ propan-1-ol =1/4.
- Concentration NaCl =0%.
- Température =60°C.

Avec un rapport eau/huile = 1/8, le système est constitué de deux phases une phase microémulsion type Winsor I en excès avec la phase aqueuse. Pour les trois autres rapports, on obtient trois phases, mais incontestablement c'est le rapport eau/huile =1/2 qui conduit à la meilleure solubilisation de l'huile soit 12%.

5.1.5. Effet de la salinité sur le déplacement du Winsor :

Une propriété remarquable des phases microémulsions est leur possibilité de solubiliser de l'eau et de l'huile dans de très larges proportions. Ainsi, dans certaines microémulsions, on peut passer de manière continue sans séparation de l'huile pure à l'eau pure sous la condition d'ajouter un tensioactif et éventuellement un cotensioactif. Les microémulsions ne sont qu'une phase parmi beaucoup d'autres rencontrées dans les mélanges ternaires eau, huile, tensioactif ou quaternaires avec cotensioactif. Ces différentes situations sont habituellement représentées au moyen de diagrammes de phases dit pseudo ternaire où la représentation associe le tensioactif à l'alcool dans un même pseudo-composant [197, 139, 238] (figure 5.3).

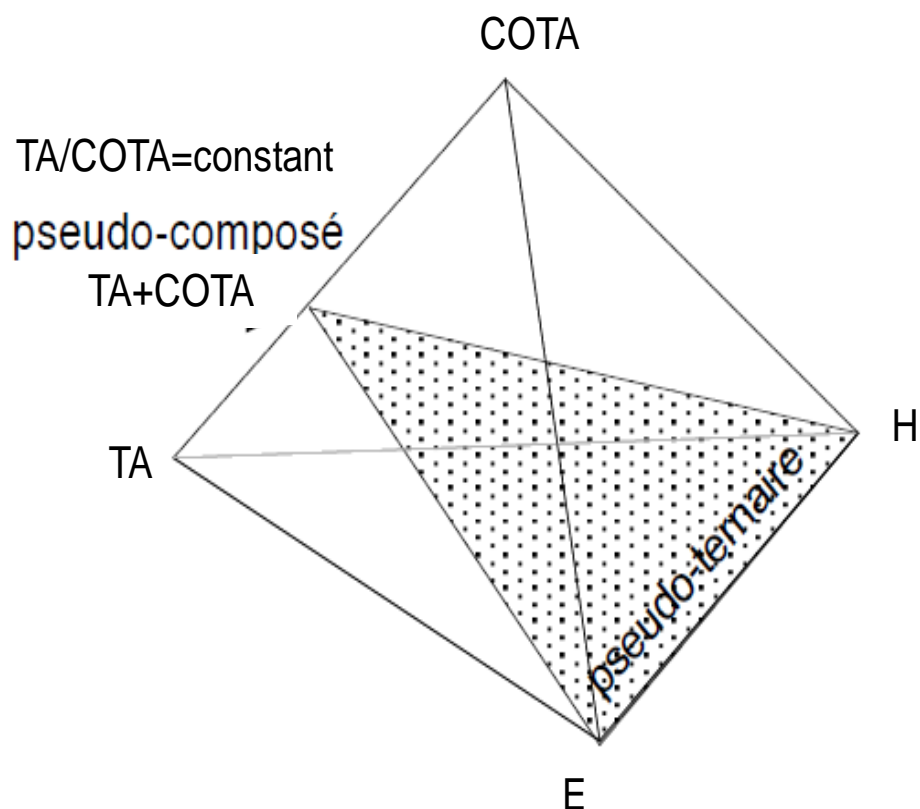


Figure 5. 3 : Représentation d'un diagramme pseudoternaire.

Plusieurs paramètres influencent l'allure de la zone polyphasique du diagramme et peuvent permettre des transitions d'un Winsor I à un Winsor II en passant par un Winsor III. L'évolution des équilibres dépend de l'affinité du tensioactif pour l'eau et pour l'huile et peut être provoquée, dans le cas de tensioactifs ioniques, par l'ajout progressif de sel [239, 240].

En effet une augmentation de la concentration en tensioactif plus le cotensioactif va conduire à une variation du comportement de phase. A de faibles concentrations, le système microémulsion est généralement du type Win I. Lorsque la quantité du mélange tensioactif + cotensioactif est élevée une inversion de phase est alors constaté et le système microémulsion formé est de type Winsor II (eau / huile). Entre les deux types de Winsor (I et II) une microémulsion de type Winsor III est généralement retrouvée.

Aussi la nature de l'eau, c'est-à-dire de la phase aqueuse, se réfère à sa salinité. Suivant les applications, la saumure aqueuse peut contenir une grande

variété d'électrolytes mais la plupart des études ont été réalisées avec une saumure de NaCl. Il convient de noter que le fait de considérer la saumure comme un seul composant (c'est-à-dire un composé pur) n'est qu'une approximation qui est toutefois justifiée dans la plupart des cas.

Durant cette partie du travail nous explorons les diagrammes de phase des systèmes Saumure(E) / tensioactif(DS) + Cotensioactif (propan-1-ol) / huile à différentes concentrations en sel (de 0 à 2,5% poids). Une limitation importante est donc l'impossibilité de montrer sur un seul diagramme les transformations produites par les variables de formulation. L'étude de l'effet du sel sur le déplacement du Winsor nécessite la représentation d'un diagramme de phase pour chaque concentration en sel, où une solubilisation maximale de l'huile dans l'eau est recherchée dans chaque cas.

Prenant comme point de départ le système microémulsion optimisée précédemment avec un rapport TA/COTA= 1/4 et un rapport eau/huile=1/2. Ces composés permettent d'obtenir un diagramme de phase ternaire présentant des microémulsions de type Winsor III, dans de nombreuses conditions de salinité (voir figure 5.4). Il a été noté que le zone Win III présente déjà, en absence de sel une surface considérable (figure 5.4.a). Cette zone augmente lorsque la concentration en sel augmente (figure 5.4. b, c, d, e).

De chaque diagramme, une microémulsion avec une solubilisation maximale d'huile a été prise pour une caractérisation ultérieure. Un calcul de l'aire de la zone Winsor III a permis de constater que ce dernier double pratiquement lors qu'on augmente la salinité de 0 à 2%, il passe de 5,6% à 12,4%. Pour les différentes formulations obtenues, la salinité optimale a été observée pour une saumure avec une concentration en NaCl de l'ordre de 2% (Tableau 5.2).

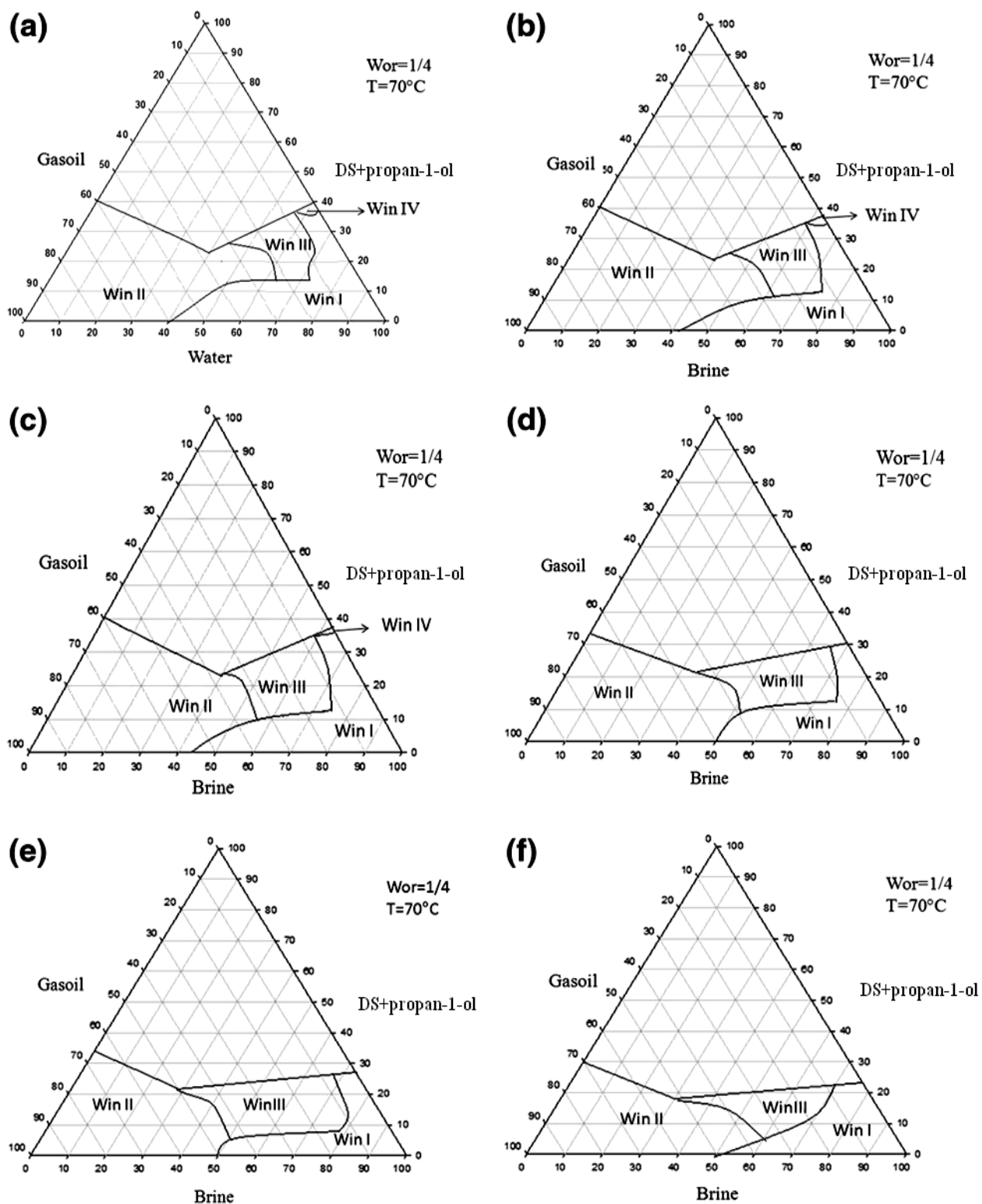


Figure 5 4 : Diagramme de phases Saumure/DS/propan-1-ol/gasoil at 70 °C en présence de NaCl ; a) NaCl = 0 % (w/w) ; b) NaCl = 0.5 % (w/w) ; c) NaCl = 1 % (w/w) ; d) NaCl = 1.5 % (w/w) ; e) NaCl = 2 % (w/w) ; f) NaCl = 2.5 % (w/w).

Tableau 5.2 : Effet de la salinité sur la variation de l'aire Winsor III sur un diagramme de phases.

| Diagramme | NaCl (wt %) | aire du Win III (%) |
|-----------|-------------|---------------------|
| A | 0,0 | 5,6 |
| B | 0,5 | 7,0 |
| C | 1,0 | 7,8 |
| D | 1,5 | 9,0 |
| E | 2,0 | 12,4 |
| F | 2,5 | 7,1 |

5.1.6. Identification et caractérisation des microémulsions :

Différents échantillons dans la zone où le maximum d'huile est solubilisé dans une phase aqueuse, ont été analysés par :

5.1.6.1. La mesure de la conductivité :

La conductivité électrique de la microémulsion est sensible à sa structure et est fréquemment utilisé pour étudier la variation de structures de ces systèmes [241].

La conductivité est directement liée à la quantité de l'huile émulsifiée. Une augmentation de la quantité de l'huile émulsifié implique une augmentation de la conductivité, étant donné que la phase aqueuse est de l'eau salée, la conductivité des émulsions huile dans l'eau (H/E) est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à des émulsions eau dans l'huile E / H. une inversion de phase d'une émulsion H/E à E/H est donc détectable sans peine.

En conséquence, les émulsions possédant une conductivité élevée ont une phase externe aqueuse, et sont donc du type H/E (ou E/H/E), celles qui ont une faible conductivité sont des émulsions E/H (ou H/E/H).

Ainsi les mesures effectuées sur les microémulsions du type Winsor III ont permis de sélectionner celles qui donnent la valeur de la conductivité la plus élevée dans chaque diagramme de phase (voir tableau 5.3).

Tableau 5.3 : Effet de la salinité sur la solubilité de l'huile.

| N° | NaCl (%) | Concentration du mélange (DS + propan-1-ol) (%) | Huile (%) | Eau (Saumure) (%) | volume de la ME | K (mS/cm) | φ d'huile émulsifiée (%) |
|------|----------|---|-----------|-------------------|-----------------|-----------|--------------------------|
| ME1' | 0,0 | 20 | 26,7 | 53,3 | 32 | 3,8 | 12 |
| ME2' | 0,5 | 20 | 26,7 | 53,3 | 28,4 | 4,2 | 15 |
| ME3' | 1,0 | 20 | 26,7 | 53,3 | 25,2 | 4,9 | 20 |
| ME4' | 1,5 | 15 | 28,3 | 56,7 | 22 | 5,5 | 24 |
| ME5' | 2,0 | 15 | 28,3 | 56,7 | 19,7 | 5,9 | 27 |
| ME6' | 2,5 | 10 | 30,0 | 60 | 17,2 | 1,1 | 23 |

(%) pourcentage en poids

Sur le tableau 5.3, la quantité de l'huile émulsifiée croit considérablement avec l'augmentation de la concentration en sel, elle passe de 12% de l'huile émulsifiée en absence de sel à 27% lorsque la phase aqueuse contient 2% de sel avec en plus une quantité de tensioactif utilisé plus faible : 20% du mélange (tensioactif +cotensioactif) à des concentrations en sel entre 0 et 1,5% contre 15% du mélange (tensioactif +cotensioactif) à 2% en sel avec un rapport fixe tensioactif / cotensioactif.

5.1.6.2. La tension interfaciale :

Pour la formulation optimale comprenant un maximum d'émulsification, la tension interfaciale est très faible avec des valeurs très basses. Dans la région triphasique, il existe deux tensions interfaciales : l'une entre la microémulsion et la phase huileuse, et l'autre entre la microémulsion et la phase aqueuse.

Dans notre cas, la formulation optimale correspond à une solubilisation optimale de la phase discontinue, l'huile dans l'eau. La structure de cette phase a été souvent citée par de nombreux auteurs [32, 242, 243, 244] comme étant une structure bicontinue (figure 5.5) présentant une courbure nulle.

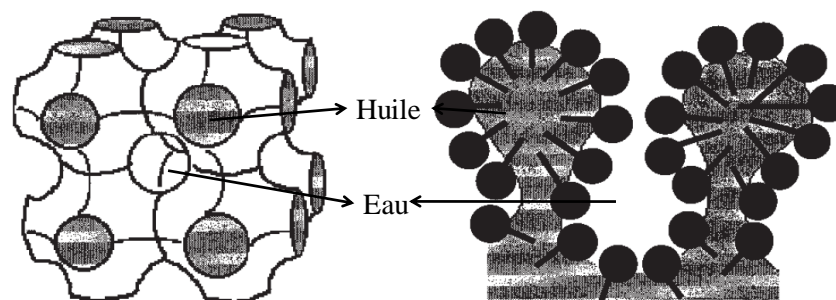


Figure 5.5 : Représentation de la structure bicontinue.

Nous avons mesuré les tensions interfaciales des systèmes précédemment sélectionnés (ME1', ME2', ME3', ME4', ME5', ME6'). Les valeurs de ces mesures sont résumées dans le tableau 5.4. On constate des valeurs très basses allant de $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ mNm}^{-1}$ pour une concentration en sel de 0% à $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mNm}^{-1}$ pour une concentration en sel correspondant à 2%.

Tableau 5.4 : Effet de la salinité sur la variation de la tension interfaciale lors d'une formulation de microémulsions.

| N° | NaCl (% poids) | Fraction d'huile émulsifiée (% poids) | Tension interfaciale γ (mN/m) |
|------|-------------------|--|--|
| ME1' | 0,0 | 12 | $9,3 \times 10^{-3}$ |
| ME2' | 0,5 | 15 | $6,5 \times 10^{-3}$ |
| ME3' | 1,0 | 20 | $4,7 \times 10^{-3}$ |
| ME4' | 1,5 | 24 | $3,4 \times 10^{-3}$ |
| ME5' | 2,0 | 27 | $2,3 \times 10^{-3}$ |
| ME6' | 2,5 | 23 | $2,9 \times 10^{-3}$ |

5.1.6.3. Mesure de la viscosité :

Sur le tableau 5.5, sont regroupées les valeurs de la mesure des viscosités des systèmes précédemment sélectionnés (ME1', ME2', ME3', ME4', ME5', ME6'). On note une diminution des valeurs de la viscosité (6 à 4 mPa.s) lorsque la concentration en sel augmente dans la phase aqueuse de 0 à 2%,. L'inversion de phase eau dans l'huile est constatée par une

augmentation subite de la viscosité de l'ordre de 10 mPa.s à une salinité de 2,5%.

Tableau 5.5 : Mesure de la viscosité des microémulsions à différentes concentration en sel (NaCl).

| N° | NaCl (% poids) | Concentration du mélange (DS + propan-1-ol) (%) | Fraction d'huile émulsifiée (% poids) | η_0 (mPa.s) |
|------|-------------------|--|---|---------------------|
| ME1' | 0,0 | 20 | 12 | 6,0 |
| ME2' | 0,5 | 20 | 15 | 5,2 |
| ME3' | 1,0 | 20 | 20 | 4,7 |
| ME4' | 1,5 | 15 | 24 | 4,4 |
| ME5' | 2,0 | 15 | 27 | 4,0 |
| ME6' | 2,5 | 10 | 23 | 10,0 |

5.1.6.4. Diamètre et nombre des gouttelettes :

La structure des microémulsions de la phase intermédiaire est toujours pas complètement élucidée et reste actuellement toujours en investigation. De nombreux modèles théoriques et d'observation expérimentale ont été rapportés [51, 246, 247, 248].

SHINODA [249] et FRIBERG et al [250] ont proposé une structure lamellaire avec des couches d'huile et de saumure en alternance. SCRIVEN [246] propose une structure bicontinue dans la phase intermédiaire où l'huile et de l'eau occupées les deux sous-volumes, les réseaux tridimensionnels connectés inter continues séparées par des films de tensioactifs.

Ce concept de microémulsions bicontinues a également été employé par TALMON et al [251, 252], DE GENNES et al [253, 254], et WIDOM [255]. NORONHA [256] a rapporté que la phase intermédiaire de certains systèmes, même à salinités optimales, se compose de microémulsions sous forme de gouttelettes d'huiles monodispersées suspendues dans une phase aqueuse continue. Un rapport huile/eau proche de 1 (pseudophases) et de grandes quantités d'agent tensio-actif (assez pour couvrir l'interface) conditionnent la formation de la structure bicontinue.

Selon l'équation :

$$N_G = \frac{V_G}{V_{ME}} = \frac{4 \times \pi R^3}{3 \times V_{ME}} \quad 5.1$$

Le calcul du nombre de gouttes des microémulsions formulées ne peut être effectué sans la mesure des diamètres des gouttelettes.

Nous avons considéré donc les systèmes précédemment sélectionnés (ME1', ME2', ME3', ME4', ME5', ME6') et mesuré leurs diamètres après un mois de leur formulation puis après une année en supposant les microémulsions monodispersées et sphériques [257].

Il a été rapporté par JENG [258] que l'homogénéité de la taille des gouttelettes augmente au fur et à mesure que la taille moyenne diminue, et vice versa. Il est alors tentant de suggérer que lorsque les tailles des gouttelettes sont grandes, la polydispersité est majoritaire pas seulement dans les formes de gouttes mais aussi dans les structures du film. Idéalement, les microémulsions doivent être monodispersées avec une distribution de taille étroite centrée autour d'une valeur moyenne bien inférieure à 100 nm [259], Toutefois, ils sont souvent interprétés comme étant monodispersés afin de simplifier l'analyse.

En diffusion de la lumière, le terme polydispersité et % de polydispersité sont dérivées de l'indice de polydispersité (PDI), un paramètre calculé à partir d'une analyse des cumulants qui est une fonction d'autocorrélation d'intensité mesuré par la diffusion statique de la lumière (APPENDICE E). Dans l'analyse des cumulants, un seul mode de taille de particules est supposé et un ajustement exponentiel unique est appliqué à la fonction d'autocorrélation. La polydispersité décrit alors la largeur de la distribution gaussienne supposée. Ainsi, la valeur de l'indice de polydispersité est calculée et donné directement avec la mesure du rayon des gouttelettes par le logiciel du Zetasizer (voir l'exemple de la microémulsion ME5' sur la figure 5.6). Des valeurs de PDI < 0,1 sont indicatives d'une distribution monodispersé, on estime que pour des PDI < 0,2, une distribution monomodale quasi monodispersé est présente.

| | Diam. (nm) | % Volume | Width (nm) |
|---------------------|---------------|----------|------------|
| Z-Average (nm): 6,3 | Peak 1: 4,854 | 100 | 1,729 |
| PDI: 0,233 | Peak 2: 0 | 0 | 0 |
| Intercept: 0,7389 | Peak 3: 0 | 0 | 0 |

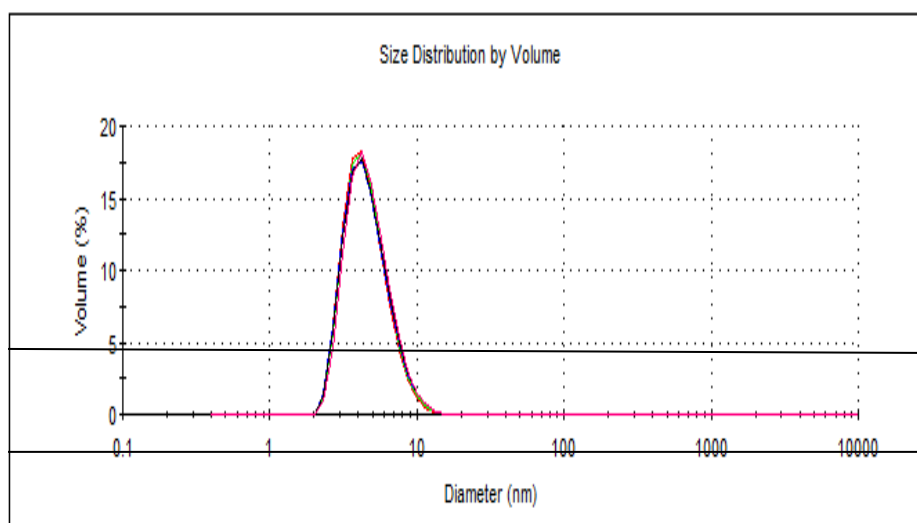


Figure 5. 6 : distribution en volume de la taille des gouttelettes de la microémulsion ME5'.

Les valeurs de la taille des gouttelettes de l'huile émulsifiée sous forme de microémulsion type Winsor III à des quantités optimales pour différentes concentrations en sel (0 à 2,5%) montrent que l'effet du sel se manifeste par une diminution des diamètres de gouttelettes lorsque ce dernier augmente (voir tableau 5.6). Il est évident que les résultats observés peuvent être attribués au criblage des forces électrostatiques en présence de sel. Une augmentation de salinité diminue la surface de l'interface par tête polaire des molécules tensioactives et rend l'interface plus rigide et moins pénétrable. Aussi, la force de l'interaction attractive diminue. La diminution de la superficie par groupe de tête polaire est également favorable à une plus grande courbure de l'interface. Ainsi, lorsque la salinité augmente, la taille des gouttelettes microémulsions diminue. Il est importante dans ce sens de mentionner que la taille des gouttelettes et la tension interfaciale dépendent directement des propriétés de courbure. Sachant qu'aucune variation de la taille n'a été observée après une année de stabilité de la microémulsion et ce quelque soit la concentration en sel.

Tableau 5.6 : Valeurs du nombre (N_G) et volume (V_G) des gouttes en fonction de la salinité et de la fraction de l'huile émulsifié

| N° | NaCl (% poids) | Fraction d'huile émulsionnée (% poids) | R (nm) | V_G ($10^{-20}cm^3$) | N_G |
|------|-----------------------|--|-----------|-----------------------------|----------------------|
| ME1' | 0,0 | 12 | 4,4 | 35,6 | $2,5 \cdot 10^{19}$ |
| ME2' | 0,5 | 15 | 3,75 | 22 | $4,7 \cdot 10^{19}$ |
| ME3' | 1,0 | 20 | 3,45 | 17,1 | $7,3 \cdot 10^{19}$ |
| ME4' | 1,5 | 24 | 2,85 | 9,67 | $14,1 \cdot 10^{19}$ |
| ME5' | 2,0 | 27 | 2,5 | 6,53 | $19,8 \cdot 10^{19}$ |
| ME6' | 2,5 | 23 | 2,4 | 5,77 | $17,2 \cdot 10^{19}$ |

5.1.7. Effet de l'ajout du polymère hydrosoluble dans la microémulsion :

5.1.2.1. Introduction :

L'addition d'un polymère soluble dans l'eau de masse moléculaire élevée à une solution en présence de tensioactif ou à une microémulsion a pour objectif de faire augmenter la viscosité de cette solution. Cette étape est nécessaire pour compenser l'augmentation de la perméabilité relative aqueuse qui se produit lorsque la tension interfaciale est réduite de 1000 fois dans le domaine de la récupération assistée du pétrole. Dans la microémulsion, la taille des gouttelettes est en fonction du tensioactif et du cotensioactif, plus la proportion d'émulsifiant et du coémulsifiant augmente, plus le rayon des gouttelettes diminue, ce qui n'est pas sans incidence sur la viscosité [260, 58].

Une viscosité plus élevée (faible taux de mobilité) augmente également l'efficacité de balayage dans un réservoir en empêchant un déplacement.

Dans notre étude le rajout du polymère dans de les systèmes eau (saumure) / tensioactif + Cotensioactif (propan-1-ol) / huile s'est effectué par deux approches :

1. Dans la première, le polymère est incorporé dans la phase aqueuse puis on rajoute les autres constituants du système,

2. Dans la seconde, le polymère est incorporé dans la microémulsion autrement dit, après extraction de celle-ci du système.

Les résultats obtenus sont présentés comme suit :

1. Première approche : Ajout du polymère dans la phase aqueuse (avant formulation) :

Les solutions du tensioactif DS (synthétisé à partir de la coupe pétrolière plat format) ont été préparées aux concentrations avec les quelles on a préparé la microémulsion ME1' (4%) pour une phase aqueuse à NaCl=0% et la microémulsion ME5' : (3%) pour une phase aqueuse à NaCl=2%.

A la 1^{ère} série de ces solutions, on rajoute de l'hydroxyéthyl cellulose (HEC, Rg= 60nm) à des concentrations variant entre 0,1 à 2%. A une 2^{ème} série identique à la 1^{ère}, on rajoute cette fois ci, son homologue hydroxyéthyl cellulose hydrophobiquement modifié (hmHEC, Rg=45nm) à des concentrations variant entre 0,1 à 2%. Aux différentes phases obtenues on additionne le cotensioactif avec un rapport tel que précédemment optimisé (DS/propan-1-ol=1/4) Les différentes formulations ont été observées après 24 heures de repos. Les résultats de ces observations sont reportées dans les tableaux 5.7 et 5.8 respectivement pour l'hydroxyethyl cellulose (HEC) et l'hydroxyethyl cellulose hydrophobiquement modifié (hmHEC).

Tableau 5.7 : Effet de l'ajout du HEC sur l'aspect de la phase aqueuse (tensioactif+cotensioactif), NaCl=0% et NaCl=2%.

| HEC (%) | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 |
|--|-----|-----|---|---|
| Aspect avant l'ajout du cotensioactif (NaCl=0%). | T | T | T | T |
| Aspect après l'ajout du cotensioactif (NaCl=0%). | L | L | L | L |
| Aspect avant l'ajout du cotensioactif (NaCl=2%). | T | T | T | T |
| Aspect après l'ajout du cotensioactif (NaCl=2%). | L | L | L | T |

T : trouble.

L : Limpide.

Tableau 5.8 : Effet de l'ajout du hmHEC sur l'aspect de la phase aqueuse (tensioactif+cotensioactif) NaCl=0% et NaCl=2%.

| hmHEC (%) | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 |
|--|-----|-----|----|----|
| Aspect avant l'ajout du cotensioactif (NaCl=0%). | T | PP | PP | PP |
| Aspect après l'ajout du cotensioactif (NaCl=0%). | L | PC | PC | PC |
| Aspect avant l'ajout du cotensioactif (NaCl=2%). | PP | PP | PP | PP |
| Aspect après l'ajout du cotensioactif (NaCl=2%). | PC | PC | PC | PC |

PP : Précipitation ; L : Limpide ;

PC : cristallisation partielle, séparation de phase.

En présence de l'hydroxyéthyl cellulose (tableau 5.7) et pour des concentrations comprises entre 0,1 et 2% et après ajout du propan-1-ol, les mélanges aqueux (eau (saumure), DS+ et propan-1-ol) sont clairs et limpides conduisant certainement à des viscosités élevées. Sauf pour le mélange aqueux saumure 2% et une concentration en HEC de 2%, il reste trouble, cela peut être dû à une quantité insuffisante de cotensioactif permettant la décristallisation et la bonne solubilisation du tensioactif en présence d'hydroxyethyl cellulose.

L'ajout du biopolymère hydrophobiquement modifié (tableau 5.8) à la phase aqueuse présente une instabilité avec une séparation de phase et ce dans le cas d'une phase aqueuse en absence et en présence de sel. Cela serait probablement dû soit aux interactions hydrophobe-tensioactif (concentration élevée en tensioactif) ou à l'existence de problème de solvatation du hmHEC.

Avec les phases aqueuses limpides obtenues en présence de HEC, nous avons entrepris des essais de formulation de microémulsions. Aux phases aqueuses contenant de l'hydroxyethyl cellulose à différentes concentrations (0,1, 0,5, 1, 2%), 4% de tensioactif synthétisé (DS) et du cotensioactif avec un rapport tensioactif /propan-1-ol=1/4, on ajoute une phase

huile (gasoil) avec un rapport eau/huile =1/2 (préalablement optimisé). Ces formulations ont été effectuées à 70°C. Les microémulsions obtenues ont été observées après 24h puis après un mois. Ces observations sont résumées dans le tableau 5.9 qui suit :

Tableau 5.9 : Effet de l'émulsification du gasoil dans la phase aqueuse contenant du HEC en absence et en présence de NaCl=2%, (DS=4%, DS/ propan-1-ol=1/4, eau/huile=1/2) .

| HEC | 0,1% | 0,5% | 1% | 2% |
|-------------------|------|------|-----|-----|
| Winsor | III | III | III | III |
| Aspect (NaCl=0%). | L | Cr | Cr | Cr |
| Aspect (NaCl=2%). | Cr | Cr | Cr | Cr |

L : limpide ; Cr : cristallisation.

L'ajout de la phase huileuse à la phase aqueuse (en absence et en présence de NaCl à 2%) contenant le polymère HEC provoque une séparation de phase pour toutes les concentrations en polymère suivi d'une cristallisation sauf pour 0,1% en HEC et en absence de sel ou une légère synergie a été observée.

2. Deuxième approche : ajout du polymère dans la microémulsion type WIII :

L'ajout du polymère (HEC et hmHEC) aux microémulsions précédemment formulés (ME1' en absence de NaCl et ME5' en présence de 2% de NaCl) a été effectué en suivant le protocole NATROSOL® (APPENDICE D).

Les observations et les mesures de la viscosité sont établies après une agitation de 24h suivie d'un repos de 24 heures.

ME1'+ polymère

Les courbes d'écoulement permettent de voir que ces dernières sont semblables à celles des solutions polymères seuls en milieu aqueux. Alors qu'un comportement newtonien est constaté pour les faibles concentrations, un

comportement rhéofluidifiant est observé pour les fortes concentrations présentant de ce fait un caractère thixotropique à partir de 1% pour le hmHEC et à 2% pour le HEC (voir Figures 5.7).

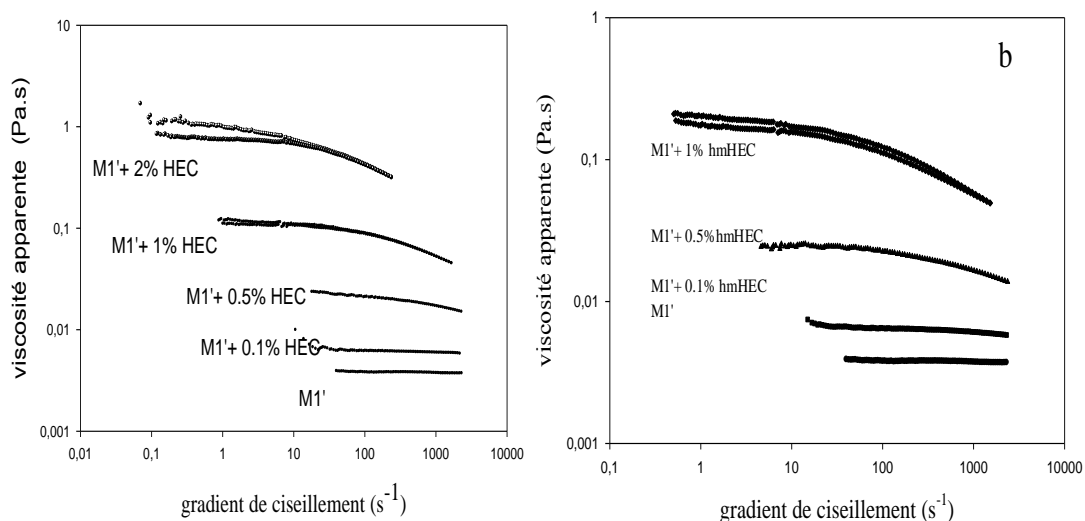


Figure 5. 7 : Viscosité apparente de la microémulsion en fonction du taux de cisaillement : ME1' + a) HEC, b) hmHEC.

L'ajout de polymères à différentes concentrations (0,1 à 2%) aux microémulsions permet d'augmenter les viscosités de ces dernières : cette viscosité passe de quelques milliPascales pour une concentration de 0,1% en polymère à plusieurs centaines de Pascales pour des concentrations plus élevées (1 et 2%) (Voir Tableau 5.10).

Le comportement du polymère hydrophobiquement modifié est confirmé par des valeurs plus élevées en viscosité et ce à partir d'une concentration de 0,5% (voir Tableau 5.11).

Tableau 5.10 : Effet de l'ajout du HEC à une microémulsion type Winsor III en absence de NaCl.

| HEC (%) | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|
| aspect | MEL | MEL | MEL | MEL |
| Viscosité (mPa.s) | 8 | 40 | 200 | 900 |

MEL : microémulsion limpide

Tableau 5.11 : Effet de l'ajout du hmHEC à une microémulsion type Winsor III en absence de NaCl.

| hmHEC (%) | 0.1 | 0.5 | 1 | 2 |
|-------------------|-----|-----|-----|------|
| aspect | MEL | MEL | MEL | MET. |
| Viscosité (mPa.s) | 9 | 50 | 400 | / |

MEL : microémulsion limpide.

MET : microémulsion trouble.

❖ M5'+ polymère

Sur les courbes d'écoulement (Figure 5.8), on remarque que le comportement rhéofluidifiant et le caractère thixotropique sont moins prononcés que dans les courbes précédentes (en absence de sel), cela pourrait être expliqué par la diminution des interactions répulsifs provoquées par la présence du sel. Lorsqu'on rajoute le polymère à cette microémulsion (ME5'), la valeur de la viscosité croît avec la concentration du polymère entre 0,1 et 1% au-delà de cette concentration, la mesure de la viscosité est impossible parce que cette dernière présente un trouble et ce pour les deux polymères (voir tableau 5.12 et 5.13).

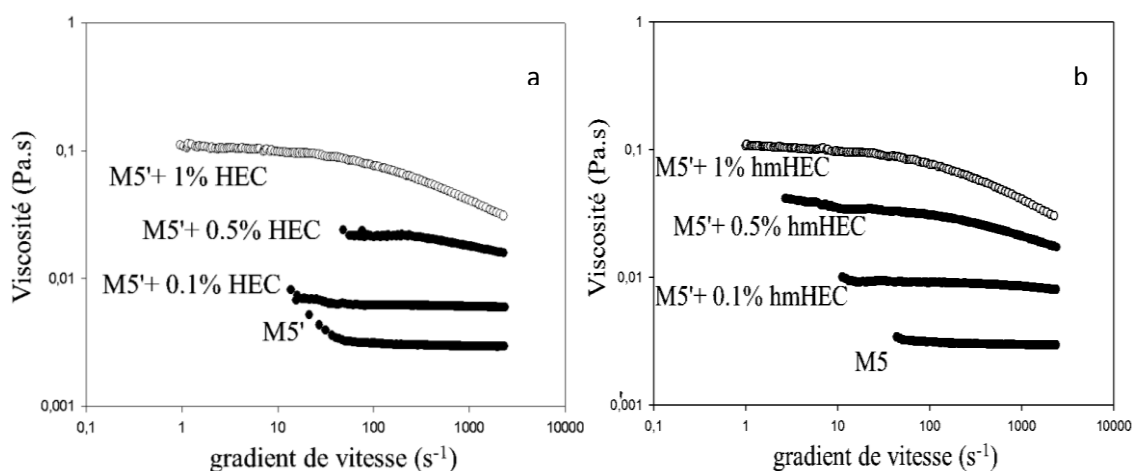


Figure 5.8 : viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement de la microémulsion : ME'5 + a) HEC, b) hmHEC.

Tableau 5.12 : Effet de l'ajout du HEC à une microémulsion ME5' type Winsor III, NaCl=2%.

| C _{HEC} (%) | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 |
|----------------------|-----|------|-------|-----|
| aspect | MEL | MEL | MEL | MET |
| Viscosité (mPa.s) | 6,0 | 17,5 | 91,90 | / |

MEL : microémulsion limpide ; MET : microémulsion trouble.

Tableau 5.13 : Effet de l'ajout du hmHEC à une microémulsion ME5' type Winsor III, NaCl =2%.

| hmHEC (%) | 0,1 | 0,5 | 1 | 2 |
|-------------------|-----|------|-------|------|
| aspect | MEL | MEL | MEL | MET. |
| Viscosité (mPa.s) | 8,5 | 65,0 | 109,0 | / |

MEL : microémulsion limpide. ; MET : microémulsion trouble.

Nous rappelons que les valeurs de la viscosité des microémulsions en présence de polymère et en absence de sel (ME1'+polymère) sont plus importantes que celle des microémulsions en présence de polymère et en présence de 2% de NaCl (ME'). Dans ce cas la viscosité est donc influencé par la présence de sel dans la microémulsion d'une part et par le nombre des gouttelettes de l'huile. On déduit dans ce cas que les gouttelettes de l'huile ont un comportement similaire au comportement des micelles dans une phase aqueuse en présence de polymère.

5.2. Formulation de microémulsions avec le tensioactif commercial :

Afin d'essayer de mieux comprendre les interactions existantes entre les différents constituants d'une microémulsion huile dans l'eau en présence des biopolymères : l'hydroxyéthyl de cellulose et son homologue hydrophobiquement modifié, nous avons jugé utile de travailler en particulier avec un tensioactif et une huile commerciaux dont les structures et les formules chimiques sont bien connues. Il s'agit du tensioactif anionique : dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) et de l'huile isoparaffinique : le soltrol

130. Les phénomènes observés et les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus dans le paragraphe précédent.

Rappelons que dans le paragraphe précédent, le tensioactif est issu d'une synthèse au laboratoire à partir d'une coupe pétrolière plat format et l'huile d'une coupe Gas oil.

Des systèmes microémulsions dites modèles ont été donc formulés avec les constituants suivants :

- Phase aqueuse contenant de la saumure (0,5 - 2% de NaCl)
- Tensioactif anionique : dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS)
- Cotensioactifs : 1-butanol, 1-pentanol [261].
- Phase organique : huile isoparaffinique (Soltrol 130).

Remarque concernant le cotensioactif :

Des essais de formulation des systèmes eau (saumure)/SDBS/1-propanol/Soltrol ont été effectués. Il a été constaté que ces systèmes ne permettaient pas d'avoir des microémulsions type Win III même en travaillant avec des concentrations élevées en tensioactif et en faisant varier la température de 30 à 60°C. L'étude bibliographique nous a permis une meilleure orientation et choisissant les cotensioactifs buta-1-nol et pentan-1-ol conformément aux travaux de SRIPRIYA [261].

5.2.1. Optimisation des paramètres de formulation :

Afin de localiser les différentes zone de Winsor en fonction de la concentration en tensioactif, un balayage de la concentration en tensioactif et en cotensioactif a été effectué sur un diagramme binaire, exprimant la concentration en tensioactif (SDBS) en fonction du rapport tensioactif/cotensioactif (TA/COTA) pour une un rapport donné d'huile et de saumure.

Les premières formulations ont été effectuées avec une phase aqueuse en absence d'électrolyte (NaCl). Les systèmes microémulsions type Winsor III non pas pu être obtenue. La variation de la température entre 30°C et 60°C donne une inversion directe de la phase de Winsor I à Winsor II. Ce

phénomène est connu dans la bibliographie par le PIT (phase inversion température).

La première étape dans l'élaboration des microémulsions est de trouver une combinaison appropriée tensioactif-cotensioactif pour réaliser des microémulsions stables. L'étape suivante consistera à affiner davantage les résultats de la 1^{ère} étape en optimisant le rapport tensioactif/cotensioactif afin de solubiliser une quantité maximale d'huile (soltrol).

5.2.2. Effet de la variation de la concentration en sel sur le déplacement du Winsor :

Beaucoup d'auteurs [262, 39, 263, 264, 57, 265, 266, 267] ont pu démontrer que le déplacement du Win I vers Win II puis vers Win III est lié aux paramètres de formulation, particulièrement l'augmentation de la concentration ionique de NaCl ou encore l'augmentation de la concentration du tensioactif et/ou du cotensioactif.

Nous avons fixé dans un 1^{er} temps la concentration de NaCl à 0,5% et nous avons formulé des systèmes saumure (0,5%)/SDBS/1-butanol/Soltrol en faisant varier la concentration du SDBS en fonction du rapport SDBS/1-butanol. Les résultats sont portés sur la Figure 5.9.

On remarque que la solubilisation de l'huile n'a pu être observée qu' à partir d'une concentration de 6% en tensioactif et une concentration 4 fois plus grande en cotensioactif soit un rapport TA/COTA=1/4. Les formulations obtenues sont stables et transparentes.

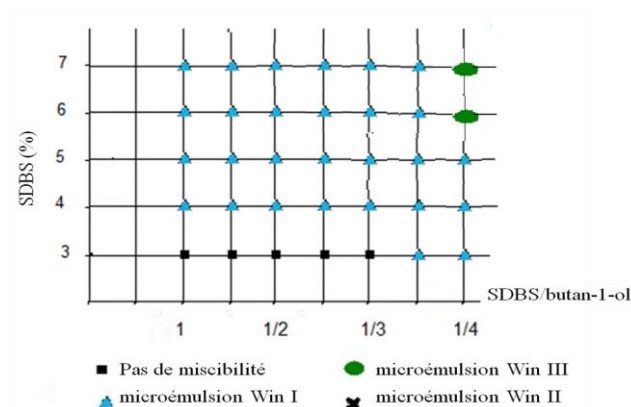


Figure 5.9 : Diagramme de phase fonction de la concentration du tensioactif en fonction du rapport TA/COTA ; NaCl = 0.5%, Eau/huile =1/4.

Pour compléter les premiers résultats obtenus et élargir le domaine de l'effet de la concentration du sel sur la solubilisation de l'huile et la variation des zones Winsor, une série de systèmes de saumure/SDBS/1-butanol/Soltrol ont été effectuées en faisant varier la concentration du sel (NaCl).

Le balayage de la concentration en SDBS en fonction du rapport TA/COTA à différentes concentrations en sel a permis de constater que la zone triphasique augmente avec la concentration en sel. Ainsi, des systèmes microémulsions type Winsor III ont pu être obtenus pour des concentrations en tensioactif (SDBS) et des rapports TA/COTA de plus en plus faibles (voir Figure 5.10 a, b, c).

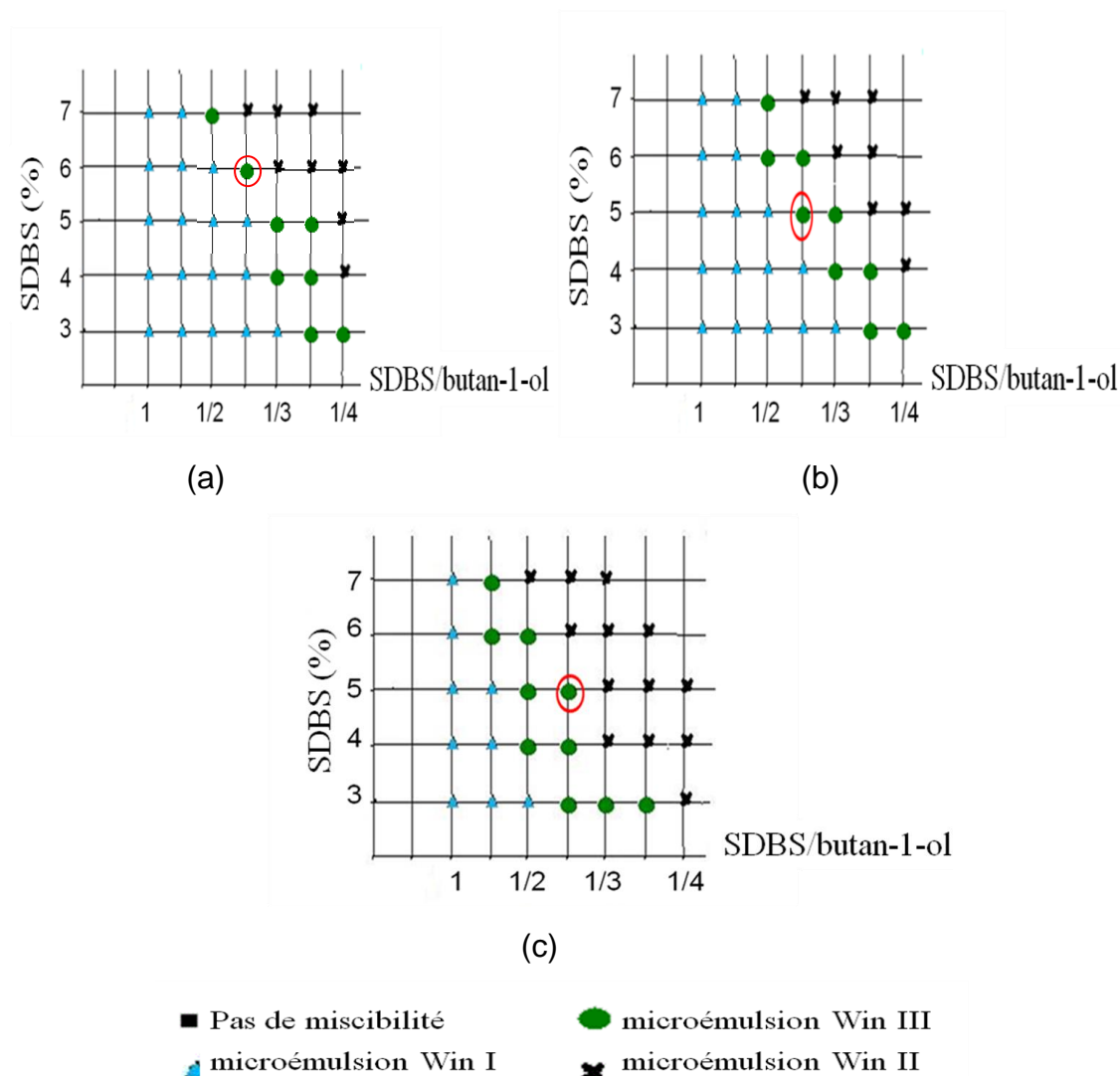


Figure 5.10 : Diagramme de phase concentration du tensioactif en fonction du rapport TA/COTA ; a) NaCl=1%, b) NaCl=1,5%, c) NaCl=2%, huile/eau=1/4.

Ce résultat est très encourageant puisque des systèmes Winsor III sont formulés avec de faibles concentrations en tensioactif et de faibles rapports TA/COTA. Mais qu'en est-il de la quantité de l'huile émulsifiée et des valeurs de la tension interfaciale ? On tentera de répondre à cette question ultérieurement.

Expérimentalement, on a constaté également que les volumes des phases relatives aux différents systèmes de microémulsion sont largement affectés par l'augmentation de la salinité et le passage d'un Winsor I vers un Winsor III via un Winsor II est observé.

Lorsque la concentration en sel augmente, une partie des molécules d'eau sont attirés par les ions du sel, ce qui diminue le nombre de molécules d'eau disponibles pour interagir avec la partie chargée du tensioactif. Les interactions entre les groupes de tête hydrophiles deviennent alors plus fortes que les interactions solvant-soluté. La courbure du film interfaciale se transforme à partir d'une valeur positive à une valeur négative correspondant à la phase de transition E/H à la phase bicontinue puis à la structure E/H [268].

Il est à remarquer que pour un même rapport tensioactif/cotensioactif, l'augmentation de la concentration en tensioactif fait déplacer le type de la microémulsion de Win I à Win III puis Win II. Il en est de même si on compare pour une même concentration en tensioactif, la variation du rapport tensioactif /cotensioactif fait déplacer le type Winsor d'une microémulsion. Ainsi, pour avoir un type de microémulsion bien défini, il suffit de maintenir tous les autres paramètres constants et faire varier un seul paramètre. La Figure 5.11 qui suit montre clairement l'inversion de phase provoquée par la variation du rapport tensioactif/cotensioactif sur le système saumure (NaCl= 1%)/SDBS /1-butanol / Soltrol.

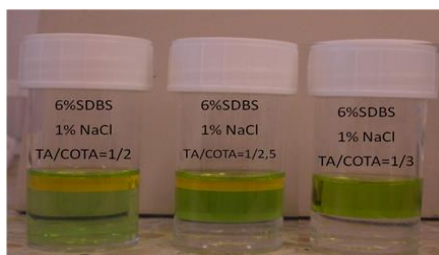


Figure 5.11 : Effet de la variation du rapport tensioactif/cotensioactif sur le type de Winsor pour le système saumure (NaCl=1%)/SDBS /1-butanol / Soltrol.

5.2.3. Identification et caractérisation des microémulsions :

A partir des diagrammes de phase obtenus pour les différentes concentrations en sel (figure 5.10), nous avons sélectionné les microémulsions dans lesquelles la solubilisation d'huile est la plus importante autrement dit celles formulées avec un rapport tensioactif /cotensioactif élevé et donc des quantités faibles en cotensioactif.

5.2.3.1. Taille et nombres de gouttelettes :

Afin de mesurer la taille des microémulsions types Win III sélectionnées, on a supposé par défaut que ces microémulsions sont sous forme de gouttelettes. La mesure du diamètre des gouttelettes est réalisée par la méthode de diffusion de lumière on utilisant un appareil type Malvern (voir chapitre I).

A partir de ces diamètres le volume d'une goutte et le nombre de gouttes dans une microémulsion sont définis comme suit :

- Volume d'une goutte supposée sphérique = $4/3\pi R^3$
- Nombre de gouttes = Volume de l'huile émulsifié dans la microémulsion/ volume d'une goutte.

La formulation d'une microémulsion type III contenant trois phases : une phase microémulsion avec deux phases en excès (la phase aqueuse et la phase organique), les trois phases ont été séparées et mesurés. La fraction de l'huile dispersée a été calculée comme suit :

- Fraction de l'huile émulsifié = Volume de l'huile émulsifié / (Volume de l'huile émulsifié + Volume de la phase continue dans la microémulsion).

Avec :

Volume de l'huile émulsifié = Volume de l'huile dans la microémulsion
= Volume de l'huile avant formulation – Volume de l'huile récupéré après formulation.

Volume de la phase continue dans la microémulsion = Volume de la phase aqueuse avant formulation – Volume de la phase aqueuse restante après formulation.

A partir de ces explications, nous avons donc calculé le diamètre et le volume d'une goutte ainsi que le nombre de gouttes pour les microémulsions sélectionnées.

Sur les tableaux 5.14, 5.15 et 5.16 respectivement pour les concentrations en sel de 1, 1,5 et 2%, nous avons porté les résultats de ces calculs.

Tableau 5.14 : caractérisation de microémulsion type Win III des systèmes Soltrol / SDBS /butanol / 1% NaCl ; Huile/eau = 1/4.

| C _{SDBS} (%) | 4 | 5 | 6 |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| Rapport TA/COTA | 1/4 | 1/3 | 1/ 2,5 |
| Diamètre de la goutte (nm) | 29,6 | 26,8 | 28,2 |
| Volume de la goutte 10 ¹⁷ (cm ³) | 1,19 | 1,00 | 1,18 |
| Nombre de goutte | 1,3 10 ¹⁷ | 1,3 10 ¹⁷ | 1,1 10 ¹⁷ |
| Fraction de l'huile dispersée Φ (%) | 14 | 15 | 17 |

Pour une concentration en NaCl de 1%, on remarque que l'augmentation de la concentration en tensioactif tout en maintenant constante la quantité de cotensioactif (butanol), permet une solubilisation légèrement plus importante. Pour le rapport TA/COTA = 1/2,5, 17% d'huile sont émulsionnés.

Sur le tableau 5.15, on remarque que le diamètre et le volume des gouttelettes augmentent respectivement de 25,2 nm à 30,4 nm et 0,84.10¹⁷ à 1,48.10¹⁷ lorsque la concentration du tensioactif passe de 4 à 6%. Le calcul du nombre de goutte par microémulsion donne une valeur maximale pour une concentration en tensioactif égale à 5%. La diminution de nombre de goutte pour une concentration plus élevée montre une inversion de phase.

Tableau 5.15 : caractérisation de microémulsion type Win III des systèmes Soltrol / SDBS / 1-butanol / 1,5% NaCl ; Huile/eau = ¼.

| C _{SDBS} (%) | 4 | 5 | 6 |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Rapport TA/COTA | 1/3,5 | 1/2,5 | 1/2 |
| Diamètre de la goutte (nm) | 25,2 | 26,6 | 30,4 |
| Volume de la goutte 10 ¹⁷ (cm ³) | 0,84 | 0,98 | 1,48 |
| Nombre de gouttes | 2,64 10 ¹⁷ | 3,29 10 ¹⁷ | 2,18 10 ¹⁷ |
| Fraction de l'huile dispersée (%) | 21 | 23 | 19 |

Une augmentation de la salinité de 1,5 à 2% affecte très peu la solubilisation de l'huile. Elle passe de 23 à 24% seulement pour la concentration en tensioactif de 5% et un rapport tensioactif/cotensioactif de 1/2,5. Par contre, on observe que diamètre des gouttelettes pour ces systèmes passe de 26,6 nm à 23,4 nm (voir tableau 5.16).

Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'écrantage provoqué par les actions Na⁺ sur les têtes anioniques du tensioactif. Cette diminution de la taille des gouttelettes entraîne une légère augmentation du nombre de gouttelettes dans le système microémulsion et par conséquent une augmentation de la surface occupée par la phase discontinue.

Tableau 5.16 : Caractérisation de microémulsion type Win III des systèmes Soltrol / SDBS / 1-butanol / 2% NaCl. WOR=4.

| C _{SDBS} (%) | 4 | 5 | 6 |
|---|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Rapport TA/COTA | 1/3 | 1/2.5 | 1/2 |
| Diamètre de la goutte (nm) | 27,4 | 23,4 | 30,8 |
| Volume de la goutte 10 ¹⁷ (cm ³) | 1.07 | 0.67 | 0.47 |
| Nombre de gouttes | 1.63 10 ¹⁷ | 4.1 10 ¹⁷ | 8.51 10 ¹⁷ |
| Fraction de l'huile dispersée (%) | 18 | 24 | 20 |

Il est à noter qu'à différentes concentrations en sel (NaCl), la microémulsion triphasique ne peut être obtenue que rarement pour une même concentration en tensioactif et un même rapport tensioactif/cotensioactif. Pour un tel cas de figure, les fractions de l'huile émulsifiée ainsi que le diamètre des

gouttelettes sont alors très différents. C'est le cas par exemple pour les concentrations en sel $\text{NaCl}=1,5\%$ et $\text{NaCl}=2\%$, une concentration de 5% de SDBS et un rapport SDBS/butanol= $1/2,5$.

Il est à retenir dans cette partie de l'étude à l'aide des diagrammes de phases binaires, que l'effet de la présence de sel dans la phase aqueuse des microémulsions a une grande influence sur la capacité de solubilisation de l'huile.

De nombreux travaux ont montré que l'effet de l'addition de sels dans la phase aqueuse d'une microémulsion contenant un tensioactif anionique et un cotensioactif (alcool), influence la capacité de solubilisation de l'huile dans ces systèmes de microémulsion [269, 66, 67, 270].

On se basant sur les travaux de SALAGER et al [271] relatifs aux différents cas de figures de la distribution de la taille des gouttelettes et dans lesquels la présence d'un pic traduit de la présence d'une seule population d'objet (voir figure 5.12), on conclut que l'analyse de nos différents systèmes Win III, ne peut être que monodispersé (voir exemple sur la figure 5.13 et l'appendice E).

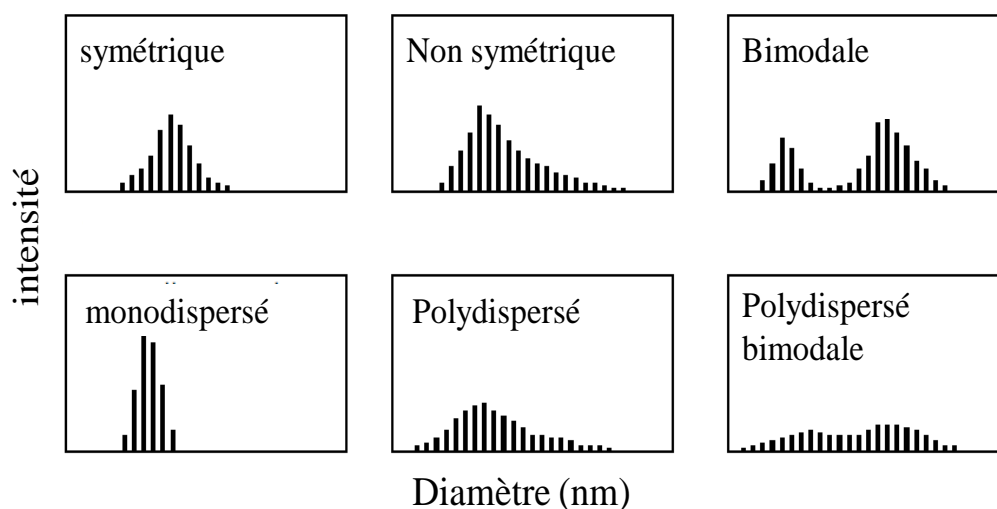


Figure 5.12 : représentation graphique des différents cas de figure de la dispersion des gouttelettes

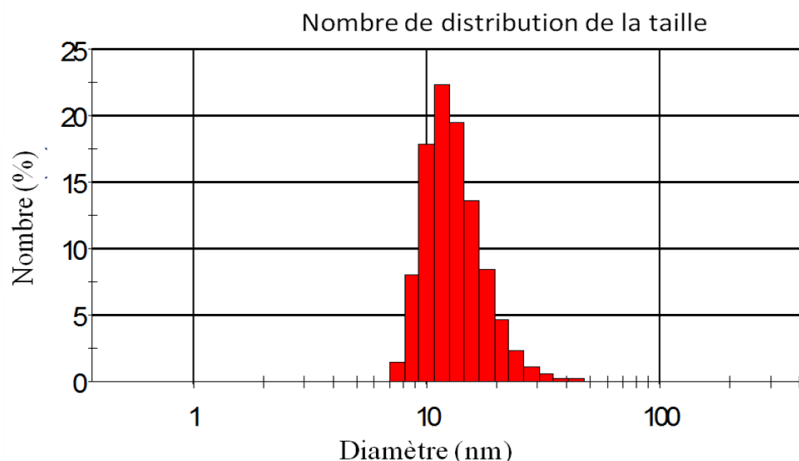


Figure 5.13 : Représentation du nombre de distribution de la taille en fonction du diamètre des gouttelettes du système : Saumure /SDBS/butan I /Soltrol). [NaCl] = 2% ; rapport SDBS/Butanol1 = 1 / 2,5, [SDBS]= 5% ; huile/eau = 1/4.

Sur la Figure 5.14 représentant le cumulatif en fonction du temps on constate que la mesure est toute à fait superposable avec le modèle mathématique ce qui permet de dire que les valeurs de la taille obtenus sont significatives et que les microémulsions sélectionnés sont effectivement des gouttelettes sphériques.

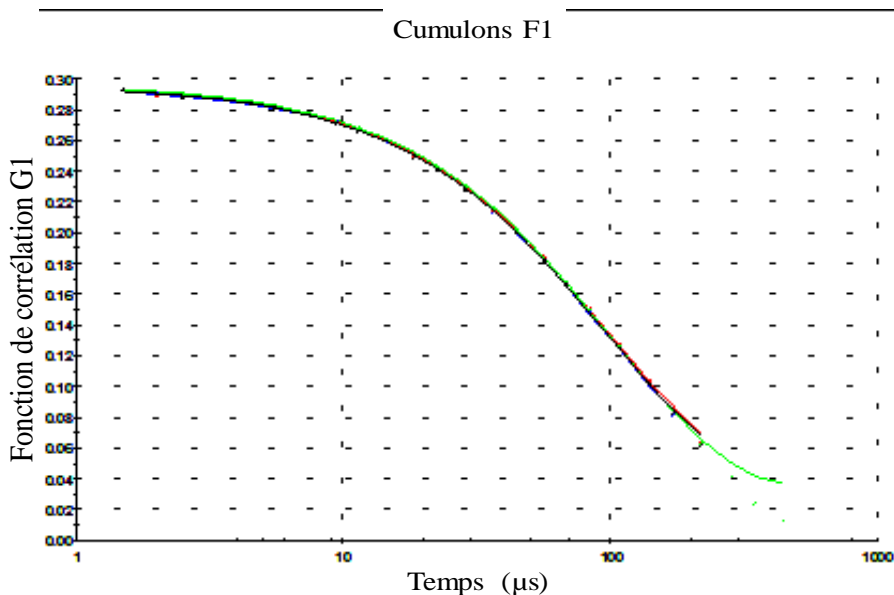


Figure 5.14 : Représentation de la fonction de corrélation en cumulatif en fonction du temps du système, Saumure /SDBS/butan I /Soltrol). [NaCl] = 2% ; rapport SDBS/Butanol1 = 1 / 2,5, [SDBS]= 5% ; huile/eau = 1/4.

KEGEL [272] et al confirment aussi dans leurs travaux sur des systèmes contenant une huile, un tensioactif anionique, un cosurfactant et de la saumure, les propos de STREY [273] et Van Aken [274] qui rapportent que la formation de la phase bicontinue n'est pas toujours liée à la microémulsion type Win III comme illustré sur la figure 5.15. Toutefois, ces microémulsions peuvent ne pas présenter une structure bicontinue à la limite de la phase intermédiaire.

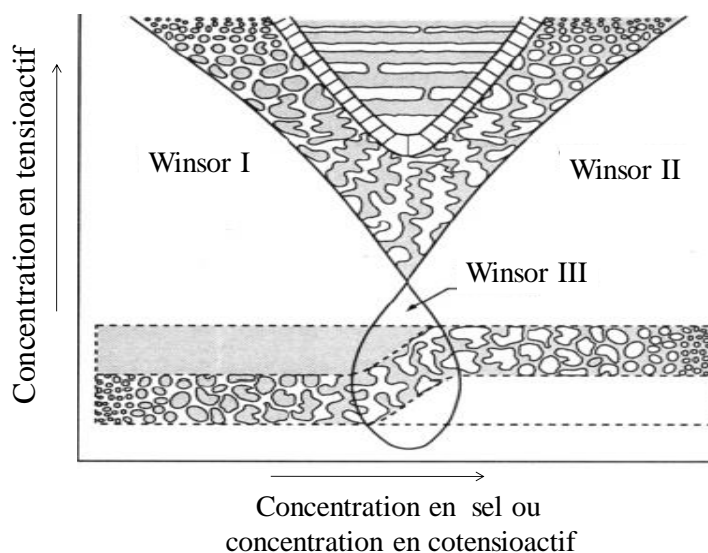


Figure 5.15 : Représentation schématique du diagramme de phase typique d'un système microémulsion rapport huile/eau=1, modélisé par STREY [273] et VAN AKEN [274].

5.2.3.2. Viscosité et tension interfaciale :

Les systèmes types Winsor III ayant le diamètre le plus petit ont fait l'objet de mesure de la viscosité et de la tension interfaciale. En effet, beaucoup de travaux dans la bibliographie associent ces trois grandeurs. LIM [275] indique que la viscosité peut être utilisée pour détecter les changements structuraux de la microémulsion. Garti et al. [276] ont rapporté que la viscosité dépend fortement de la structure de la microémulsion c'est à dire, le type et la forme des granulats, de la concentration et de l'interaction entre les particules dispersées.

Les modèles présentés par LEKKERKERKER [277] et ROBBINS [278] montrent que lorsque la salinité augmente, la tension interfaciale des systèmes huile dans l'eau diminue exprimant ainsi une valeur, la plus basse de cette tension interfaciale à une concentration en sel défini comme étant la concentration optimale correspondant au maximum de solubilisation (huile et eau).

Les résultats des mesures de la tension interfaciale et de la viscosité sont regroupés sur le tableau 5.17 en fonction de la quantité de l'huile solubilisée. Ces deux mesures montrent des valeurs assez basses. L'effet de la salinité est marqué par une diminution de la tension interfaciale de 3×10^{-2} à $9,3 \times 10^{-3}$ mN/m ainsi qu'une diminution de la viscosité de l'ordre de 3,2 mPa.s pour une variation de 1 à 2% de NaCl. Ces résultats sont en bon accord avec les prévisions théoriques pour la viscosité de systèmes constitués de particules sphériques [279, 280].

Tableau 5.17 : Variation des paramètres physico-chimiques des microémulsions en fonction de la concentration en sel (NaCl).

| N° | NaCl (% pds) | C _{SDBS} (% pds) | φ d'huile émulsionnée (% pds) | Diamètre des gouttes (nm) | η _o (mPa.s) | Tension interfaciale (mN/m) |
|-----|-----------------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| ME1 | 1,0 | 6 | 17 | 28,2 | 7,8 | $3,00 \times 10^{-2}$ |
| ME2 | 1,5 | 5 | 23 | 26,6 | 5,3 | $1,80 \times 10^{-2}$ |
| ME3 | 2,0 | 5 | 24 | 23,4 | 4,6 | $0,93 \times 10^{-2}$ |

5.2.4. Effet de l'ajout du polymère hydrosoluble dans les microémulsions type Winsor III :

On rappelle que l'ajout de polymère dans une microémulsion a pour but l'augmentation de sa viscosité. Nous considérons dans cette partie les microémulsions M1, M2 et M3 sélectionnées précédemment et conduisant à des systèmes de Win III.

L'addition de l'hydroxyethyl cellulose et de son homologue l'hydroxyethyl cellulose hydrophobiquement modifié à différentes concentrations comprises entre 0,1 et 2% a été effectuée de la même manière que dans le paragraphe 5.1.7.

Les observations du mélange microémulsion + polymère sont faites à temps $t = 0$ s (c'est à dire juste après l'arrêt de l'agitation) et après 24 heures de repos.

A $t=0$, le mélange microémulsion+polymère semble être homogène montrant une phase transparente n'expriment aucune turbidité après 24heures de repos. Une séparation de phase a été observée et ce pour toutes les concentrations.

La phase supérieure est une phase microémulsion et la phase inférieure est une phase polymère sous forme de gel. Le volume de cette phase gel augmente avec l'augmentation de la concentration du polymère ajouté. La mesure de la viscosité de la phase supérieure des différents mélanges microémulsion + polymère montre que cette dernière reste quasiment inchangée laissant comme hypothèse que toute la quantité du polymère ajouté se trouve collapsée dans la phase inférieure.

Se basant sur les travaux de SALAGER [281] qui rapporte que la viscosité d'une microémulsion est influencée par deux paramètres principaux : la quantité l'huile émulsifiée et le cotensioactif utilisé. Nous avons attribué dans un premier temps, la non solubilité du polymère au volume du cotensioactif (1-butanol) présent dans la microémulsion : pour les faibles salinités en sel par exemple (0,5%), la microémulsion type Win III n'est obtenu que pour un rapport tensioactif/cotensioactif supérieur ou égale à 1/4 correspondant à des concentrations supérieurs à 28% en butan-1-ol.

Des essais de solubilisation des polymères (HEC et hmHEC) ont été effectués sur des microémulsions contenant beaucoup moins de cotensioactif et pour des concentrations en sel plus élevées.

On remarque clairement sur la Figure 5.16 que l'hydroxyethyl cellulose (HEC) se gélifie et se dépose au font du tube avec séparation de phase même pour un rapport tensioactif cotensioactif de l'ordre de 1/1,5.

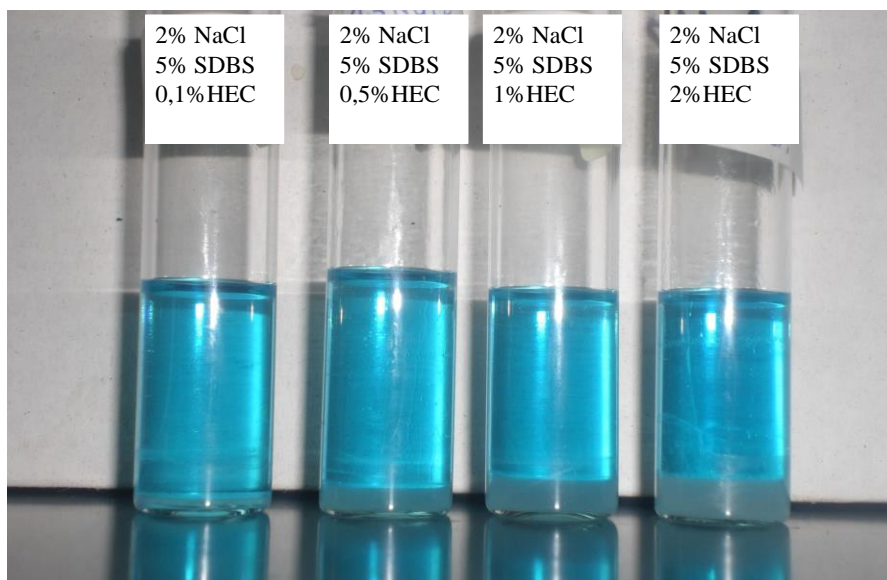


Figure 5.16 : microémulsion Win III des systèmes ME3+ HEC;
TA/COTA=1/2,5, WOR=1/4.

Bien que le mécanisme détaillé de l'interaction polymère-tensioactif ne soit toujours pas élucidé, des travaux indiquent que l'interaction dépend principalement de la longueur de la queue du tensioactif et de sa tête polaire ainsi que de l'hydrophobicité du polymère et de sa flexibilité [16].

Devant cet échec, nous avons pensé dans un deuxième temps à changer le cotensioactif. Nous avons opté pour le 1-pentanol possédant une chaîne hydrocarbonée plus longue que le 1-butanol.

5.2.5. Effet du changement de l'alcool :

Les microémulsions ME1, ME2 et ME3 ont été reformulés dans les conditions de mélange mais avec du pentanol comme cotensioactif à la place du butanol. Les résultats des mesures effectuées sur ces microémulsions sont rapportés dans le tableau 5.18. Des systèmes type Winsor III ont été retrouvés. Les tensions interfaciales de ces microémulsions sont de l'ordre de 10^{-3} mN/m.

Ces résultats confirment effectivement que des systèmes microémulsions type Winsor III ont pu être obtenus respectivement pour des concentrations en tensioactif et en cotensioactif assez faibles de 3%, et entre 4,5% et 6% conduisant à une émulsification maximale de l'huile (soltrol 130) de 39,7% et ce pour une salinité du système en sel de 1%.

Tableau 5.18 : Variation de fraction de l'huile solubilisé, de la tension interfaciale et du diamètre des microémulsions en fonction de la concentration en sel de la phase aqueuse. Tensioactif : SDBS ; cotensioactif : pentanol 1 ; huile émulsionnée : Soltrol

| Microémulsion | M1 | M2 | M3 |
|------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| NaCl(%) | 1 | 1 | 1,5 |
| Tensioactif (SDBS) (%) | 3 | 3 | 2 |
| Rapport tensioactif/cotensioactif | 1/1,5 | 1/2 | 1/2 |
| Fraction de l'huile émulsifiée (%) | 35,8 | 39,7 | 38,3 |
| Diamètre des gouttes (nm) | 29,2 | 26,6 | 30,4 |
| Tension interfaciale (mN/m) | $2,7 \cdot 10^{-3}$ | $1,66 \cdot 10^{-3}$ | $2,09 \cdot 10^{-3}$ |

Toujours dans un souci d'obtenir une tension interfaciale très basse et en même temps viscosité adéquate, de la même manière qu'avec les microémulsions formulées avec le 1-butanol, aux microémulsions N° 1, 2 et 3 on a ajouté les biopolymères HEC et hmHEC avec des concentrations allant de 0,1 à 2%. Les résultats ne sont pas concluant car on observe quelque soit la concentration utilisée du polymère que la solubilisation de ce dernier n'est pas possible excepté pour les cas où la concentration de HEC et du hmHEC est de 0,1% et pour une concentration en NaCl= 1%, une concentration en tensioactif =3%, et un rapport TA/COTA=1/1,5.

Une étude du comportement rhéologique a été effectuée sur ces systèmes avec addition du polymère 0,1%, le résultat de cette étude est représenté sur la figure 5.17. On remarque que le comportement rhéologique du polymère dans la microémulsion et le même que celui dans une phase aqueuse (saumure 1%).

La viscosité intrinsèque a été calculée par le modèle de Casson. Elle est de l'ordre de 7,8 mPa.s pour la microémulsion en présence de 0,1% de HEC et de 8,3 mPa.s pour la même microémulsion en présence de

0,1% de hmHEC. Sachant que la viscosité de la microémulsion seule est de l'ordre de 4 mPa.s une augmentation de cet ordre ne présente pas un grand intérêt pour notre étude.

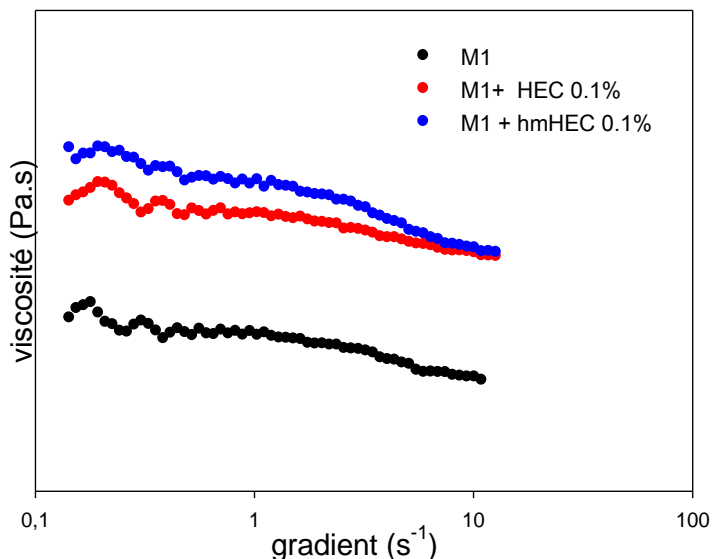


Figure 5.17 : Effet de l'ajout HEC et hmHEC 0.1% sur la viscosité d'une microémulsion type Win III (M1).

5.2.6. Effet de la dégradation du polymère (HEC) :

Le système dans lequel se trouve le polymère (saumure/tensioactif/cotensioactif/huile) est très complexe. Il existe beaucoup d'interactions (attractif ou répulsif) engendrés par les forces intermoléculaires agissant sur les surfaces des différentes molécules (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals ou encore des interactions dipôle-dipôle).

Un problème d'ordre stérique se pose par conséquent, du fait de la taille des gouttelettes pour le cotensioactif butan-1-ol et de la fraction de l'huile solubilisé pour le cotensioactif pentan-1-ol. Les chaînes de polymère dissous occupent un certain volume (hydrodynamique). Dans un milieu qui contient du polymère hydrosoluble en grande quantité, l'approche des surfaces de deux particules se traduit par l'exclusion du polymère du volume compris entre les deux surfaces. Le polymère hydrosoluble est « concentré » : saturation

thermodynamiquement défavorable. Autrement dit Dans un milieu concentré en particules (ou dilué en polymère), il n'y a pas assez de place entre les particules pour s'accommoder du polymère hydrosoluble. Les particules vont se rapprocher pour exclure le polymère hydrosoluble et l'eau, afin de créer des espaces inter particulaires plus grands.

L'effet stérique est difficile à prévoir et à quantifier car il dépend des paramètres liés à la molécule utilisée. Ainsi, dans le cas de l'utilisation d'un polymère, l'effet stérique sera influencé par sa masse molaire et son indice de polymolécularité.

La masse moléculaire élevée du polymère (HEC, hmHEC) de l'ordre de 350000 g/mol, peut être donc un paramètre dont il faut tenir compte pour comprendre les phénomènes observés précédemment. Pour cela nous nous sommes proposé d'étudier cet aspect en procédant à la dégradation du polymère HEC pour obtenir des masses moléculaires plus petites. Une étude cinétique de cette dégradation a été effectuée. Elle est menée comme suit :

Une solution de 20g/l du polymère HEC à été portée à un pH=1 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 2 M et à une température de 70°C. Des prélèvements ont été effectués tous les demi-heures pendant 4 heures puis tous les heures pendant 4 Heures, un dernier prélèvement est effectué après 21 Heures de dégradation. Les échantillons prélevés sont ensuite neutralisés à l'aide d'une solution de NaCl (2M), concentrés dans un rota-vapeur puis hydrolysés et lyophilisés. Les mesures de la masse moléculaire en nombre (M_n) et la masse moléculaire en poids (M_w) ont été effectuées par chromatographie à exclusion stérique.

Les masses cumulatives en fonction des masses molaires nous permettent de voir clairement le recul de la masse molaire du polymère pour un temps de dégradation égale 21 heures (voir Figures 5.18). Ce dernier nous a permet d'établir un tracé des masses moléculaires en fonction du temps de dégradation (Figure 5.19). Ainsi, le maximum de dégradation de la masse du polymère (HEC) a pu être obtenu après 21heures donnant une masse moléculaire en poids de l'ordre 25000 g/mol.

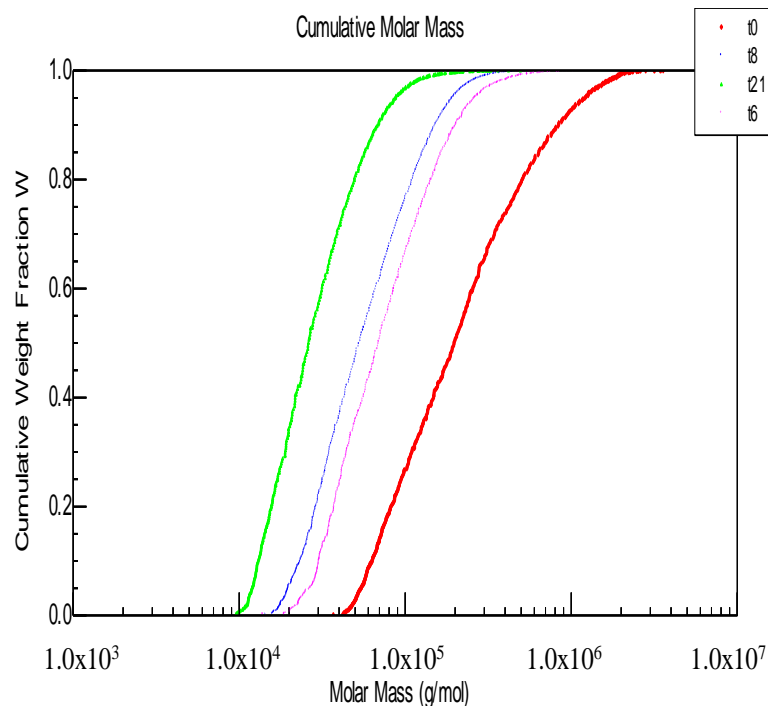


Figure 5.18 : Représentation de la fraction cumulative en poids en fonction de la masse molaire de l'hydroxyéthyl cellulose à différents temps de dégradation.

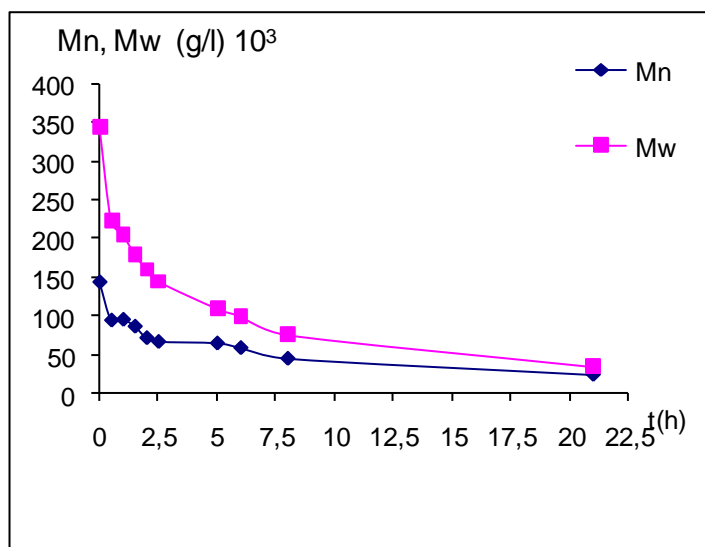


Figure 5.19 : Représentation de la masse molaire en nombre et en poids de l'hydroxyéthyl cellulose (HEC) en fonction du temps de dégradation.

Nous avons ensuite procédé à la formulation de microémulsions avec rajout du polymère dégradé de la même manière qu'avec le polymère non dégradé.

Après un temps de repos de 24 heures, une séparation de phase a été observée pour toutes les concentrations en polymères (comprises entre 0,1 et 2%) : une phase inférieure visqueuse bien transparente (polymère solubilisé dans la phase continue) est obtenue (voir un exemple sur la figure 5.20). La mesure de la viscosité des deux phases a permis de conclure que ces dernières restent quasi constantes (microémulsion seule, polymère seul).

Pour une masse moléculaire dix fois moins importante que le polymère initial la solubilisation du polymère n'est pas possible : le problème n'est donc pas d'ordre stérique.

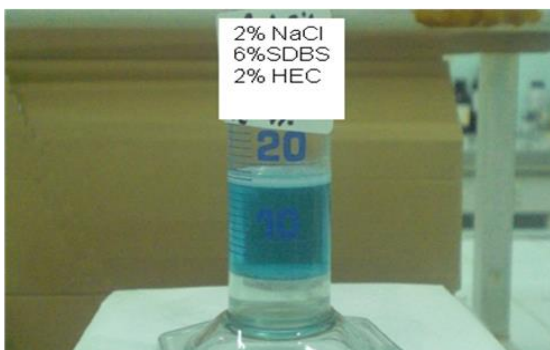


Figure 5.20 : Microémulsion type Winsor III : M1+HEC dégradé 25000 g/mole).

5.2.7. Analyse de la distance inter-objet par spectroscopie de rayon X à petit angle (SAXS) :

La mesure de la distance inter-objet (distance entre les gouttelettes) pourrait apporter quelques éléments d'informations qui pourraient peut-être nous aider à mieux comprendre et expliquer les observations précédentes. Parmi les méthodes existantes, nous avons utilisé la spectroscopie des rayons X à petit angle (SAXS).

Rappelons que les polymères (HEC et hmHEC) présentent une bonne solubilisation dans des microémulsions types Winsor I et permettent d'avoir une bonne synergie donnant ainsi des microémulsions assez visqueuses pour des concentrations en polymères de 0,5 à 2%. Ainsi pour rendre compte du phénomène du non solubilisation des polymères dans certaines microémulsions types Win III, des dilutions de ces microémulsions ont été effectuées.

La microémulsion ME1 du type Win III (saumure (1%NaCl) / SDBS (3%) / penta-1-ol/soltrol) est diluée à 10, 20, 30, 40 et 50% par ajout de différentes quantités d'eau distillée. Des mesures de quelques paramètres (conductivité, largage de l'huile, fraction de l'huile émulsifiée, masse volumique, tension

interfaciale ainsi que les observations macroscopique du rajout du HEC et du hmHEC à 0,5% ont été effectués sur les différentes microémulsions diluées. Les résultats sont regroupés sur le tableau 519.

Tableau 5.19 : Evolution de quelques paramètres lors de la dilution de la ME1.

| Microémulsion | 1 | 1-1 | 1-2 | 1-3 | 1-4 | 1-5 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Quantité d'eau ajoutée (%) | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| Relargage huile | / | non | non | non | 2% | 9% |
| Fraction d'huile émulsionnée | 35,8 | 33,7 | 28,5 | 25,9 | 23,7 | 20,2 |
| Conductivité électrique (mS) | 4.84 | 5.56 | 7.37 | 7.67 | 8.12 | 9,97 |
| Masse volumique de la ME (g/cm ³) | 0,875 | 0,898 | 0,911 | 0,913 | 0,914 | 0,915 |
| Tension interfaciale (10 ⁻³ mN/m) | 2,7 | 6,9 | 12,1 | 17,2 | 19,6 | 25,0 |
| HEC et hmHEC (0,5%) | SP | SP | SP | SP | SP | S |

SP : Séparation de phase. S : solubilisation.

Les valeurs de la conductivité électrique permettent de constater qu'effectivement les microémulsions sont du type huile/eau et que ces valeurs augmentent avec la diminution de la fraction d'huile émulsifiée (autrement dit avec la dilution). Ce résultat est en accord avec la littérature [258, 282, 16]

La tension interfaciale elle, augmente de 2,7 10⁻³ mN/m à 2,5 10⁻² mN/m dans le même intervalle alors que la fraction d'huile émulsionnée diminué de 35,8 à 20,2%.

La forte chute de la tension interfaciale (facteur de 10) peut être liée non seulement à la quantité d'eau existante dans la microémulsion mais aussi à la diminution des concentrations du tensioactif, du cotensioactif et du sel dans cette même microémulsion.

La solubilisation des polymères HEC et hmHEC n'a pu être obtenue qu'à une dilution de 50% correspondant à une fraction d'huile émulsionnée de 20% et conduisant à une microémulsion transparente.

Les mesures de la diffusion des rayons-X à petits angles (S.A.X.S) ont été réalisées sur le montage S.A.X.S IFPen du laboratoire du Département Physico-Chimie des Fluides Complexes de l'Institut Français du pétrole.

L'équipement SAXS IFPen est équipé d'une anode tournante en cuivre (MicroMax-007, Rigaku) opérant à 0,8 kW. Le rayonnement polychromatique sortant est ensuite réfléchi sur un miroir parabolique multi-couches (Fox-2D, Xenocs). Le rôle du miroir est d'éliminer la raie K du cuivre et ne laisser passer que la raie K dont $\lambda_{CuK} = 1,5418 \text{ \AA}$, et de rendre le faisceau parallèle. Le flux de photons en sortie de miroir est estimé à 109 photons/s dans une section d'un mm^2 . Le faisceau est ensuite collimaté par deux paires de fentes anti-diffusantes (Xenocs) avant de traverser l'échantillon. Les photons diffusés par l'échantillon sont collectés par un détecteur 2D multi-fils proportionnel, à gaz (Molecular Metrology, Rigaku). À ce détecteur est associé un beam stop permettant de protéger le détecteur du faisceau direct. Sur ce beam stop est installé un pin diode liée à un pico-ampèremètre qui permet de mesurer en permanence l'intensité transmise. Une distance échantillon modulable entre 0,65 m et 1,5 m permet d'accéder à une gamme de q comprise entre 8×10^{-3} et $8 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

Les paramètres expérimentaux suivants ont été choisis pour réaliser les mesures de nos échantillons :

- Distance échantillon/Détecteur = 150 cm, soit un domaine de q allant de $6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ à 0.25 \AA^{-1} ,
- Ouverture des fentes $F1=F2=0.3 \text{ mm}$,
- Les échantillons ont été injectés dans un capillaire de quartz ($f=1.4 \text{ mm}$) centré sur le faisceau. Entre chaque mesure, un rinçage à l'eau et l'éthanol a été effectué.

Les procédures standard [IFPen] ont été utilisées pour l'acquisition et la réduction des données.

Plusieurs modèles peuvent conduire à une même allure du spectre d'intensité en fonction de q . Lorsque l'expérience permet d'obtenir les spectres de diffusion d'un système sous plusieurs conditions c'est-à-dire plusieurs points de vue, le système est contraint. Des algorithmes de calcul permettent de

trouver les paramètres optimaux d'une fonction théorique de $I(q)$ qui répondent au mieux à tous les spectres expérimentaux. Cela permet d'éliminer des solutions qui étaient initialement représentatives d'une des conditions prise à part. La sélectivité du modèle obtenu est augmentée.

La procédure de modélisation par ajustements multiples au cours de cette étude est réalisée à l'aide d'un programme d'optimisation SASfit, développé par Paul Scherrer Institute (Suisse) [194]. Ce programme est particulièrement adéquat pour ajuster un grand nombre de données, d'où son importance pour décrire des systèmes complexes analysés sous différents points de vue. Dans une routine d'ajustements multiples, les variables peuvent être définies comme "locales", c'est-à-dire spécifiques pour chaque spectre ajusté, ou "globales", communes pour tous les spectres, afin de contraindre le système.

La procédure de minimisation employée est celle de Marquardt-Levenberg. Elle prend en compte l'erreur sur chaque point expérimental et permet de minimiser χ^2

$$\chi_m^2 = \frac{1}{N_m - \alpha} \sum_{i=1}^{N_m} \left[\frac{I_{\text{exp}}(q_i) - I_{\text{mod}}(q_i)}{dI(q_i)} \right]^2 \quad 5.2$$

$$\chi^2 = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \chi_m^2 \quad 5.3$$

I_{exp} et I_{mod} correspondent à l'intensité expérimentale et modélisée respectivement. dI est l'erreur expérimentale sur la mesure d'intensité et M est le nombre de spectres ajustés. N_m est le nombre de points expérimentaux du spectre m et χ est le nombre total de paramètres d'ajustement.

Le modèle de TEUBNER & STRAY [193], décrit par la relation qui suit a permis de calculer le diamètre des gouttelettes et la distance inter-objet.

$$I(q) = \frac{8\pi \langle \eta^2 \rangle / \xi}{a^2 - 2bq^2 + q^4} \quad 5.5$$

avec $\langle \eta^2 \rangle = \langle (\rho - \bar{\rho})^2 \rangle$ où ρ désigne la densité de longueur de diffusion,

$a^2 = (q^2 + 1/\xi^2)^2$ est une constante positive et $b = q^2 - 1/\xi^2$ peut être positif ou négatif selon l'amplitude relative de $d = 2\pi/q$ et ξ .

Une valeur positive de b , i.e $\xi \geq d/2\pi$, donne un pic à $q_{\max} = \sqrt{b}$ alors que pour $\xi < d/2\pi$, i.e des valeurs négatives de b , aucun pic n'apparaît.

La longueur d représente une distance de répétition quasi-périodique entre les régions d'eau et d'huile dans la solution alors que la longueur de corrélation, ξ , correspond à une longueur caractéristique des corrélations de position.

La fonction de corrélation correspondante dans l'espace réel, $\gamma(r)$, qui incorpore alternativement des régions d'eau et d'huile est donnée par

$$\gamma(r) = \frac{\sin(qr)}{qr} \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad 5.6$$

On observe clairement sur les spectres de la Figure 5.21 le déplacement du pic avec l'augmentation de la dilution vers les petites valeurs de q alors que le pic ME1-1 prend la plus petite valeur de $I(q)$ le pic la microémulsion ME1-5 est trois fois plus grand pour une fraction de l'huile dispersé de l'ordre de 20,2%. Cela permis de constater que la valeur du pic q^* augmente lors que la quantité de la phase aqueuse (l'eau) augmente dans la phase microémulsion, ce qui s'explique par une augmentation du diamètre des gouttelettes présentés sur le tableau 5.20. Sur ce tableau on remarque que la valeur de la distance inter-gouttelettes croît aussi. Elle passe de 5,57 nm à 13,2 nm avec la croissance de la taille des gouttelettes 13,02 nm à 21,6 nm. Cela nous permet de conclure que lors de la dilution et à chaque fois qu'on rajoute de l'eau dans

la microémulsion on obtient une nouvelle organisation des gouttelettes telle qu'elle est présentée sur la Figure 5.22.

La variation de la densité de longueur de diffusion $\langle \eta \rangle$ implique une pénétration de la phase aqueuse dans la couronne des têtes polaires de la gouttelette. Le solvant pénètre peu au sein de la couronne, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité sur les spectres de la SAXS (Figure 5.21) montrant une augmentation des interactions répulsives. Effectivement, la dilution se fait avec de l'eau distillée ce qui implique une diminution de la salinité c'est à dire une diminution de l'effet écran favorisé par la présence du sel.

Roux [264] trouve lors de ces travaux que $\langle \eta \rangle$ est directement relié aux interactions entre membranes et établit que les interactions électrostatiques à longue portée dominant lors de la dilution par de l'eau. Halle et al [283] trouve que les micelles globulaires avec de fortes répulsions électrostatiques entre têtes polaires sont des structures flexibles.

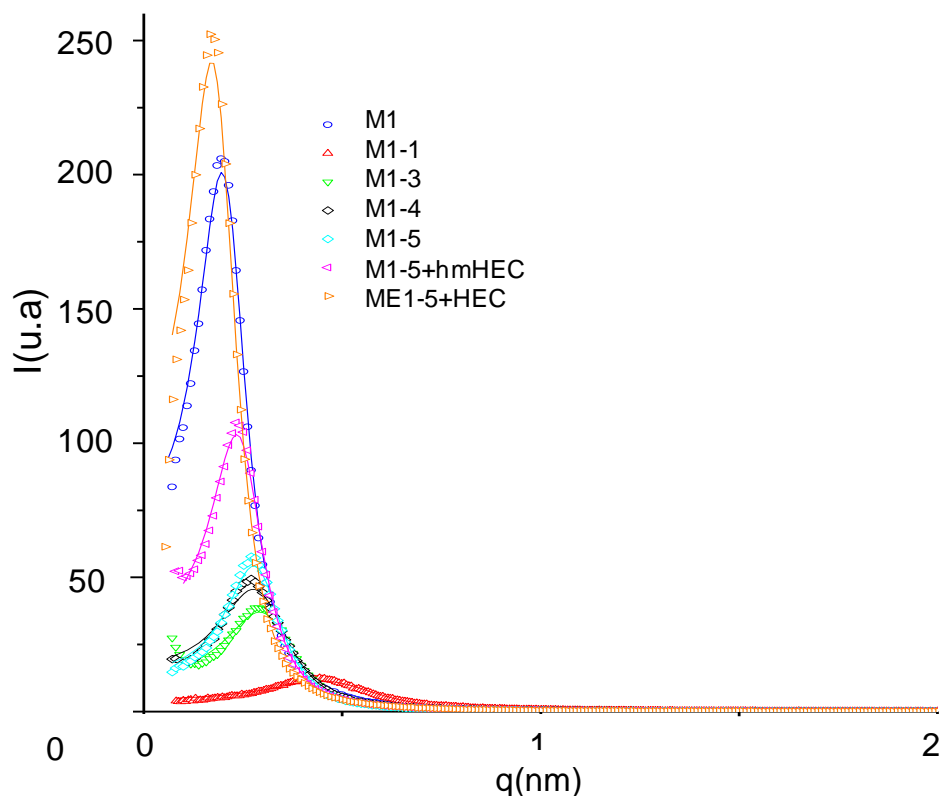


Figure 5.21 : spectres SAXS des différentes microémulsions.

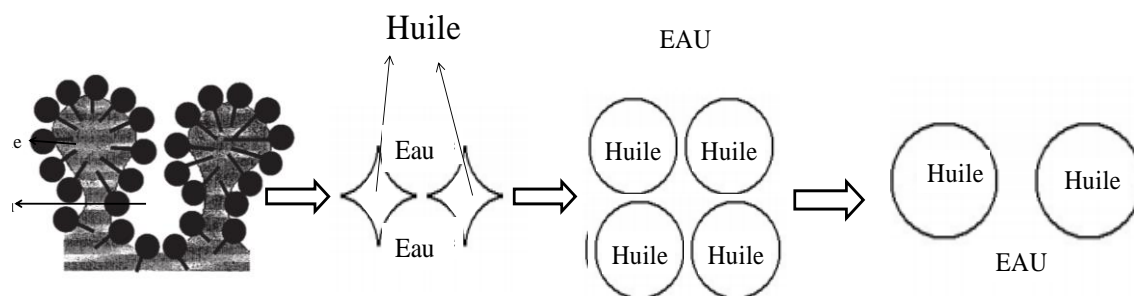


Figure 5.22 : Dilution de microémulsion type Winsor III (Saumure (1%)/SDBS+pentan-1-ol/soltrol 130) avec de l'eau distillée.

Sur ces résultats (tableau 5.20), on constate que le diamètre de la microémulsion ainsi que la distance inter objet sont plus grand dans la ME1 que pour ME1-1 dilué alors que si l'on se base sur la tension interfaciale, on a tendance à trouver un diamètre plus petit. Le phénomène peut être expliqué par le fait qu'on est en présence de un système Winsor III à forte fraction en huile émulsifiée ; le système atteint est bicontinue. La structure est très complexe et est définie comme étant une éponge de phase bicontinue. Comme son nom l'indique, dans cette structure l'eau et l'huile sont des phases continues ou la surface de l'éponge est le tensioactif [284]. Dans de telles structures, la distance entre les objets a été présentée par Lise Arleth [285] comme étant la distance existante entre répétition d'une même phase. Démonstré par HOU [285], cette microémulsion bicontinue peut être schématisée par la Figure 5.23 suivante :

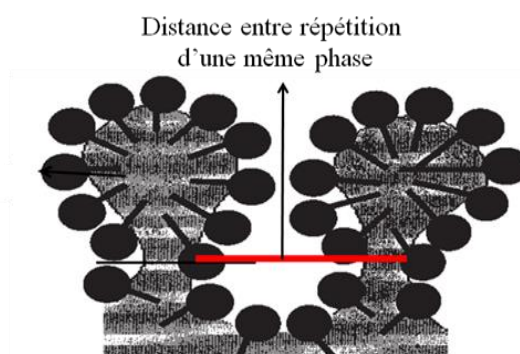


Figure 5.23 : mesure de la distance entre répétition d'une même phase [286].

Tableau 5.20 : Résultats des mesures par SAXS du diamètre (d), de la distance inter-objet (ξ) et la densité de longueur de diffusion $\langle \eta \rangle$.

| ME | ME1 | ME1-1 | ME1-3 | ME 1-4 | ME 1-5 | ME1-5+hmHEC | ME1-HEC |
|--|-------|-------|-------|--------|--------|-------------|---------|
| $\langle \eta \rangle$ (unités arbitraires) | 0,333 | 0,275 | 0,253 | 0,264 | 0,253 | 0,290 | 0,32 |
| ξ (nm) | 12,87 | 5,57 | 8,96 | 9,17 | 11,34 | 11,98 | 13,2 |
| d (nm) | 29,71 | 13,02 | 20,11 | 21,16 | 21,6 | 25,3 | 33,59 |

Le facteur de structure à faible q a été étudiée avec l'analyse par la SAXS pour les polymères [287], et les particules [288], les résultats montrent le facteur de structure à faible q augmente avec l'augmentation des interactions répulsif entre les gouttelettes qui est en accord avec nos résultats.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail était la viscosification de systèmes microémulsions huile dans l'eau (H/E) du type Winsor III : ces dernières sont très utilisées dans le domaine de la récupération assistée du pétrole (EOR). Pour ce faire, les propriétés physicochimiques (tension interfaciale, conductivité, viscosité et diamètre) de ces systèmes ont été étudiées.

Deux types de systèmes micellaires ont été étudiés. Le premier système a été formulé avec un tensioactif synthétisé à partir d'une coupe pétrolière. Le second système a été formulé avec un tensioactif commercial (SDBS). Ces deux systèmes ont été formulés dans des conditions de pression ambiante et de température prédéterminée. Les paramètres de formulation : concentration en tensioactif, rapport tensioactif/cotensioactif, rapport eau/huile ainsi que la concentration en sel, ont été optimisés.

Le tensioactif utilisé dans la formulation du premier système a été choisi parmi quatre tensioactifs dont la réaction de synthèse à partir de coupes pétrolières réalisée en plusieurs étapes de courte durée a permis d'obtenir des rendements appréciables (jusqu'à 21%) pour des mélanges aussi complexes que les coupes pétrolières et le pétrole brut. La caractérisation de ces tensioactifs par spectroscopie UV et IR a confirmé l'existence de bandes d'absorption des fonctions sulfonées et des groupements parasulfonées. Nous avons pu montrer également par la mesure des propriétés physicochimiques telles que la concentration micellaire critique, la solubilisation, la balance hydrophile/lipophile ainsi que l'effet de la température du milieu et de sa salinité, que les tensioactifs synthétisés à partir des coupes pétrolières plat format, kérosène et pétrole brut pourraient être de bons émulsifiants huile dans l'eau. Le tensioactif préparé à partir de la coupe plat format (PT) présente les meilleures propriétés et donc le mieux approprié pour la formulation huile dans l'eau.

Une étude de caractérisation des paramètres physicochimiques du tensioactif commerciale a été effectuée. La mesure de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactif a permis de confirmer les valeurs de la concentration micellaire critique données par la littérature. Il a été constaté que l'addition de l'électrolyte réduit les répulsions électrostatiques entre les principaux groupes ioniques : la taille des micelles ainsi que la polydispersion du milieu augmentent, ce qui abaisse la concentration micellaire critique. Il a été démontré que cette dernière est aussi influencée par d'autres facteurs tels que la température et effet de l'ajout de l'alcool.

Le polymère avec lequel la phase microémulsion est viscosifiée a été soigneusement choisi. Plusieurs conditions ont été mises en évidence. Ainsi l'étude du comportement rhéologique des polymères utilisés (hydroxyéthyl cellulose et son homologue l'hydroxyéthyl cellulose hydrophobiquement modifié) a été effectuée. Ces derniers montrent des viscosités assez élevées à une concentration de 2% ainsi qu'un comportement rhéofluidifiant. Il a été confirmé que ces polymères ne peuvent être influencés par l'ajout de sel (NaCl) vu que ce sont des polymères neutres. Alors que l'effet de la salinité en présence de tensioactif (SDBS) est assez remarquable, cette dernière cause de grande variation de la viscosité, la présence de polymère et du tensioactif dans de la saumure peut augmenter ou faire chuter la viscosité de plusieurs ordres de grandeur par rapport au polymère seul. Ces variations sont d'autant plus remarquables pour le polymère est hydrophobiquement modifié. Par ces résultats, on confirme que ces biopolymères sont de bons candidats quant à leur utilisation comme agent viscosifiant de nos microémulsions.

L'optimisation des paramètres de formulation du premier système (eau (saumure)/tensioactif synthétisé/ propan-1-ol/ pétrole brute) a permis de localiser des zones types Winsor III dans lesquelles le maximum d'huile est solubilisée. Avec ces paramètres, des diagrammes de phases à différentes concentration en sel ont été établis. Sur ces diagrammes, la zone Winsor III la plus étendue a été localisée avec une concentration en sel de 2% et pour laquelle les tensions interfaciales les plus basses, de l'ordre de 10^{-3}mN.m^{-1} , ont été mesurées. Pour de telles tensions interfaciales, il n'est pas étonnant de trouver des tailles de particules de l'ordre des nanomètres. La mesure des tailles des gouttelettes de ces microémulsions, inférieures à 10 nm confirment ces résultats.

La mesure de la viscosité de ces systèmes conduit à des valeurs trop faibles (de l'ordre de quelque mPa.s), insuffisantes pour une application dans le domaine de la récupération assistée du pétrole.

L'addition du biopolymère a été effectuée suivant deux approches. Dans un premier temps le biopolymère a été ajouté directement dans la phase aqueuse avant la formulation. Dans ce cas, Il a été noté qu'en présence de cotensioactif (propan-1-ol), le polymère hydroxyethyl de cellulose hydrophobiquement modifié présente des systèmes instables alors qu'une légère synergie a été remarquée pour une concentration 0,1%.en HEC.

La seconde approche était l'addition du biopolymère directement aux microémulsions type Winsor III déjà formulés. Les résultats de cette approche sont plus intéressants. On a pu avoir des systèmes contenant 27% de l'huile émulsifiée présentant des viscosités de l'ordre de 8 à 900 mPa.s pour des concentrations respectivement de 0,1 à 2% pour le HEC et de 9 à 400 mPa.s pour des concentrations respectivement de 0,1 à 1% de hmHEC.

Les deuxièmes systèmes (eau (saumure)/ SDBS/butan-1-ol/sotrol 130), (ME) étaient totalement différents. Avec ces systèmes, on a pu avoir des tensions interfaciales de l'ordre de 10^{-3} mN.m⁻¹ mais avec des diamètres des gouttelettes beaucoup plus grands que dans les premiers systèmes: ils sont de l'ordre de 23,4 nm pour une émulsification maximale d'huile (24%) avec une salinité de 2%. La viscosité elle, reste aussi faible que pour les premiers systèmes.

L'addition des polymères aux secondes microémulsions (ME) a été effectuée de la même manière que pour les microémulsions formulées avec le tensioactif synthétisé (ME'). Les résultats montrent une séparation de phase pour les deux polymères et ce pour toutes les concentrations (0,1 à 2%). Généralement la séparation de phase peut avoir lieu dès lors qu'il existe un effet électrostatique ou bien un effet stérique ou bien les deux. L'effet électrostatique a été écarté dans un premier temps étant donné que les deux microémulsions se trouvent à la même concentration en sel (2%). Par contre, de part la taille des gouttelettes trois fois plus grande que dans les secondes microémulsions (ME), la masse du polymère et son diamètre (45 et 60 nm pour le HEC et le hmHEC respectivement), l'effet stérique a été envisagé.

Les systèmes formulés avec le tensioactif commerciale et du pentan-1-ol au lieu du butan-1-ol comme cotensioactif ont permis d'avoir des tensions interfaciales très

basses se rapprochant de l'ordre de 10^{-4} mN.m⁻¹. Le diamètre des microémulsions reste pratiquement inchangé avec une émulsification de l'huile une fois et demie plus grande.

La dégradation du polymère HEC nous a permis d'avoir une masse du polymère 10 fois plus petite. L'addition de ce dernier n'a pu résoudre le problème : une faible synergie a été constatée pour une concentration de 0,1% pour de HEC dégradé au delà de cette concentration, une séparation de phase a été obtenue.

L'idée de faire des dilutions de la microémulsion (saumure (1%/SDBS (3%)/pentan-1-ol(4,5%)/Soltrol130) a permis de suivre l'état de l'addition du polymère HEC à différentes fractions en l'huile. Il a été remarqué que le HEC n'a pu être solubilisé qu'à un taux d'émulsification de 20%. Les analyses effectuées par spectroscopie des rayons X à petite angle (SAXS) nous ont permis de constater que la distance inter objet est proportionnelle au diamètre des gouttelettes et que les interactions répulsives entre les têtes polaires du tensioactif augmentent avec la dilution permettant ainsi aux polymères de se solubiliser entre les gouttelettes. Avec cette analyse, on a pu avoir une orientation nous laissant supposer que la solubilisation du polymère est liée d'un côté à la distance inter objet et de l'autre aux forces d'interactions répulsifs entre les têtes polaires du tensioactif et par conséquent entre les gouttelettes. Ces hypothèses peuvent être mis en évidence par des analyses plus avancées telle que la spectroscopie de neutron à petite angle (SANS) et la microscopie électronique à balayage supporté par la technique de cryogénie.

Une étude de la solubilisation de ces polymères dans des microémulsions type Winsor III formulées avec des huiles à différentes chaîne carbonées doit faire l'objet de nos futurs travaux de recherche car le diamètre des gouttelettes est directement lié à cette dernière. Des analyses avancées par les méthodes de spectroscopie de rayon X à petite angle (SAXS) permettront de contrôler la variation des interactions attractives entre les gouttelettes des microémulsions formulées.

APPENDICE A

Liste des symboles et abréviations

| | |
|------------------------|---|
| TA | tensioactif. |
| COTA | Cotensioactif. |
| DS | Tensioactif synthétisé à partir de plat format. |
| SDBS | dodecyl benzène sulfonate de sodium. |
| CMC | concentration micellaire critique. |
| CAC | concentration d'agrégat critique. |
| HLB | La balance hydrophile-lipophile. |
| HEC | l'hydroxyéthyl cellulose. |
| hmHEC | hydroxyéthyl cellulose hydrophobiquement modifié. |
| ME | microémulsion. |
| MEL | microémulsion limpide. |
| MET | microémulsion trouble. |
| Win | Winsor. |
| m_s | masse de la saumure. |
| m_h | masse de l'huile. |
| $m_{TA+COTA}$ | masse de tensioactif+cotensioactif. |
| T_K (°C) | température de Krafft. |
| κ (mS/cm) | conductivité. |
| η (mPa.s) | La Viscosité absolue. |
| $\dot{\gamma}$ | taux de cisaillement. |
| τ | Contrainte de cisaillement. |
| \square (nm) | distance inter-objet. |
| $\langle \eta \rangle$ | densité de longueur de diffusion $\langle \eta \rangle$. |
| SEC-MALLS | diffusion de la lumière multi-angle couplée avec la |

| | |
|------|--|
| | chromatographie d'exclusionstérique |
| DLS | Diffusion statique de la lumière. |
| SAXS | spectroscopie des rayons X à petite angle. |

APPENDICE B

Détermination la CMC du SDBS à différentes concentration en NaCl

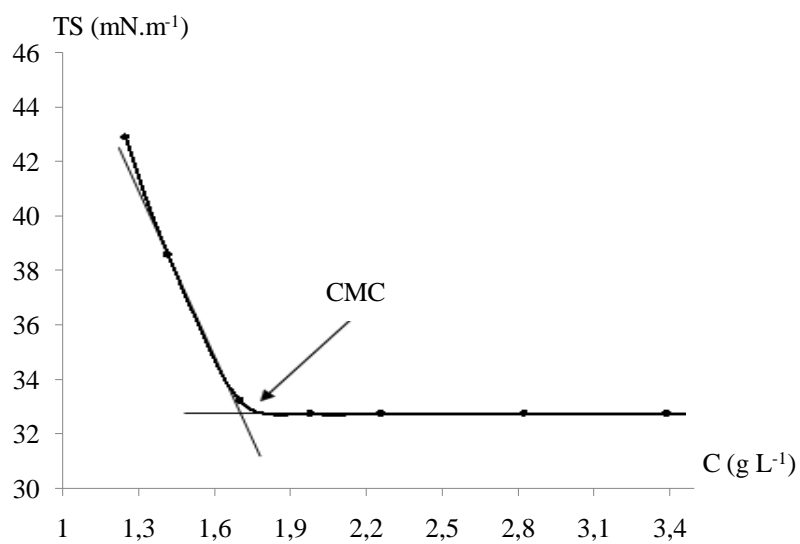


Figure : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDBS. En absence de sel (NaCl)

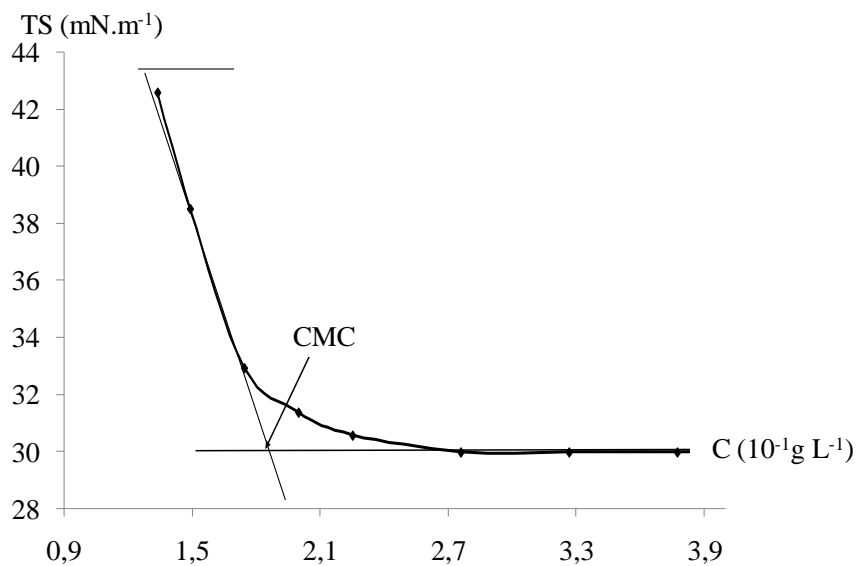


Figure : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDBS (0,3 %NaCl).

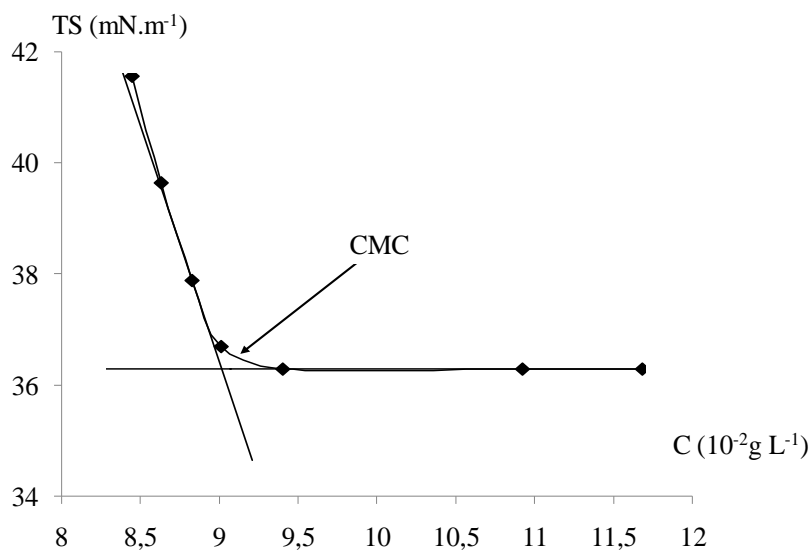


Figure : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDBS (0,5 %NaCl).

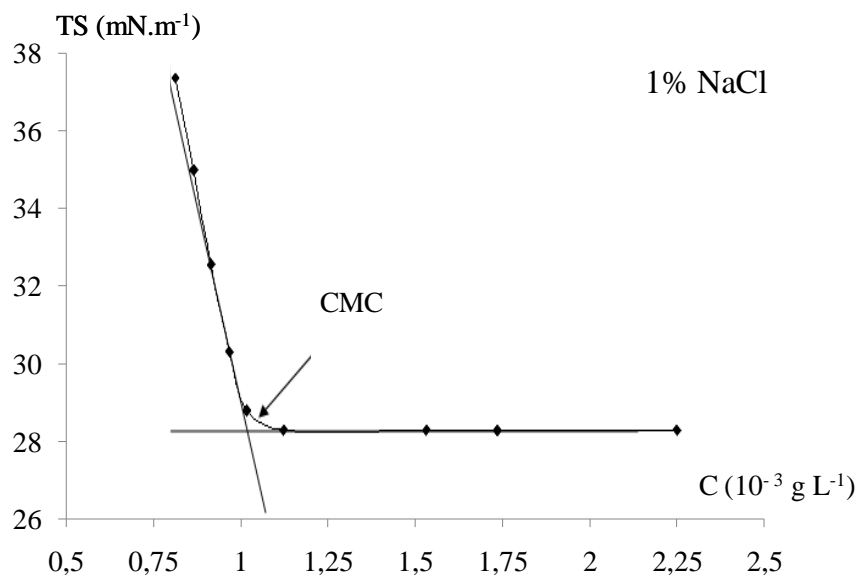


Figure : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDBS (1 %NaCl).

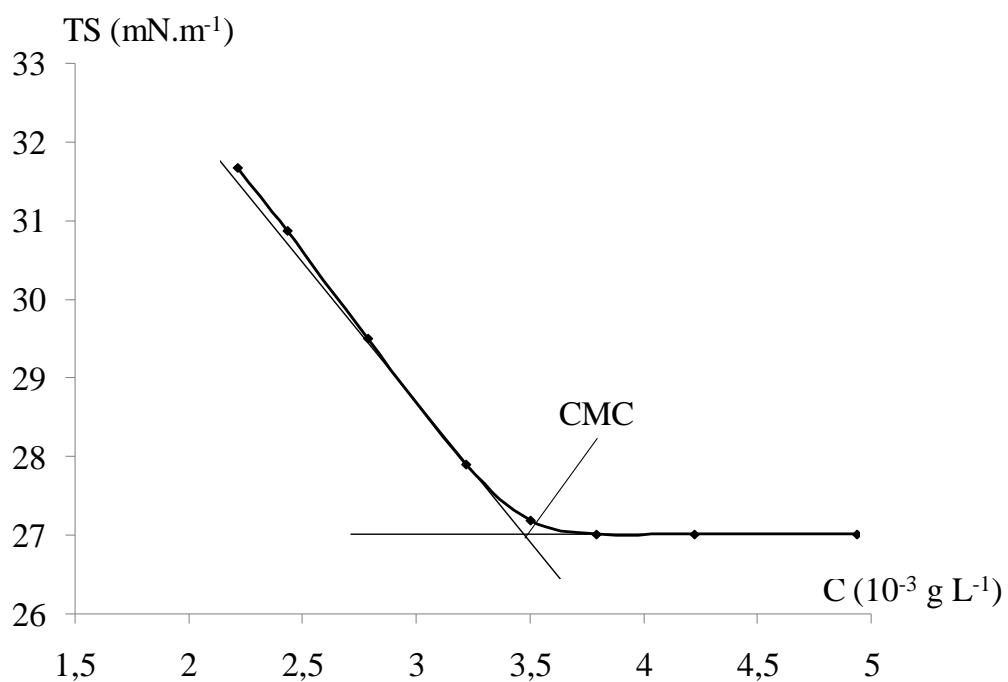


Figure : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDBS (1,5 %NaCl).

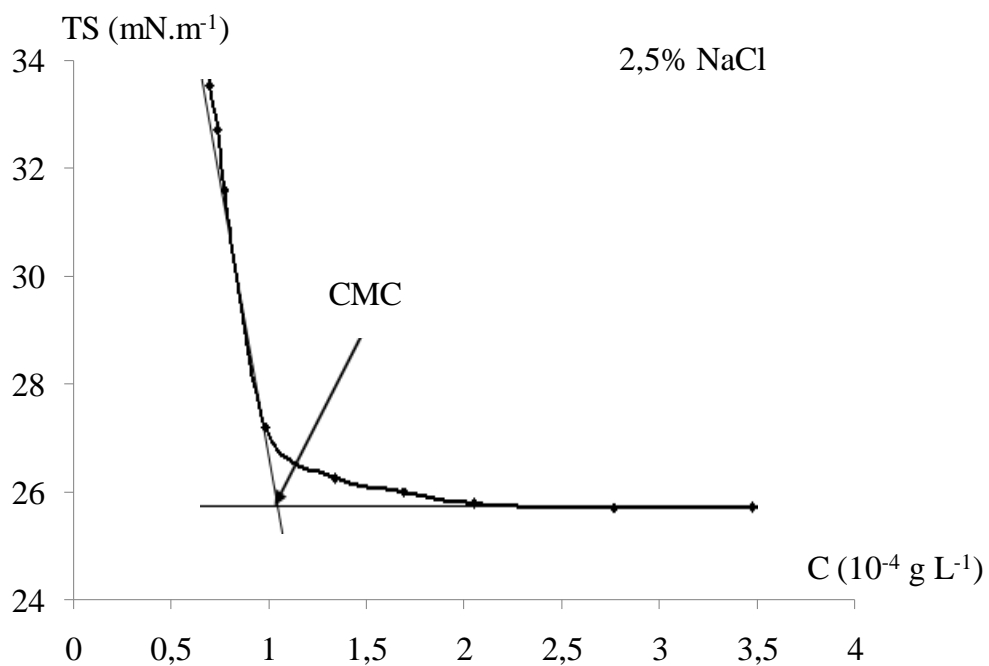


Figure : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDBS (2,5 %NaCl).

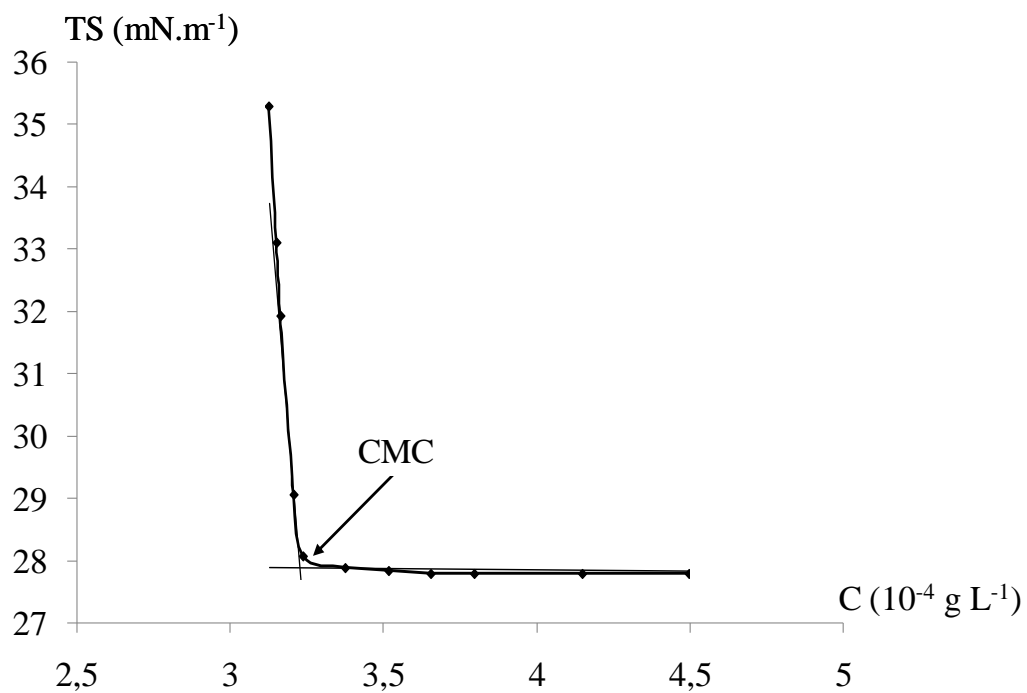


Figure : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDBS (3 %NaCl).

Interactions tensioactif (SDBS) et polymère (HEC)

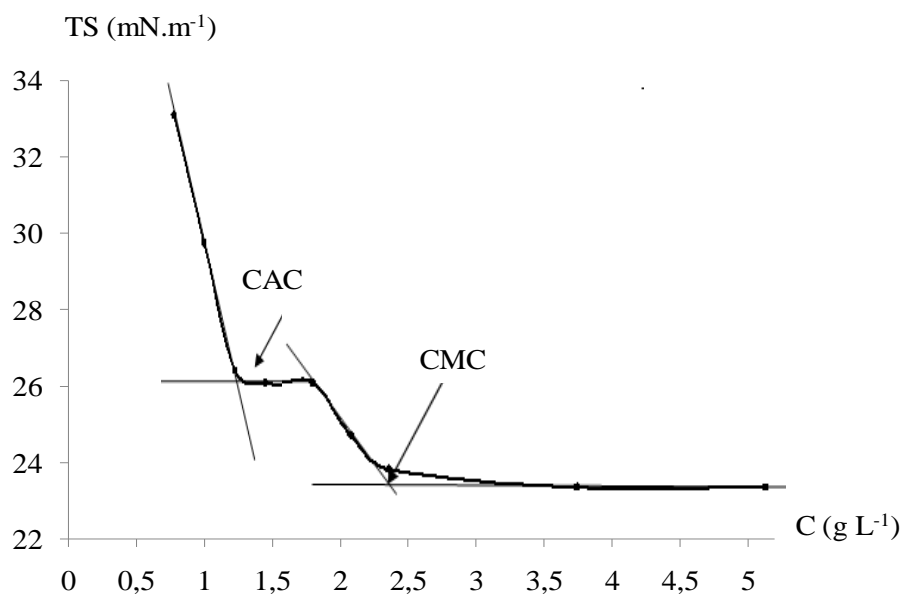


Figure : Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en SDBS en présence de 0,1% HEC.

APPENDICE C

De nombreux modèles ont été élaborés pour rendre compte de l'écoulement rhéofluidifiant d'un fluide, donnant autant de modèles pour la déduction de la valeur de la viscosité.

Théoriquement on présente les lois de :

- ✓ Modèle de newton

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

- ✓ Modèle de cross

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{\eta_0 \eta_\infty}{1 + (\alpha_c \dot{\gamma})^m}$$

- ✓ Modèle carreau

$$\eta_a = \eta_\infty + \frac{\eta_0 \eta_\infty}{1 + (\alpha_c \dot{\gamma}^2)^N}$$

- ✓ Modèle de casson

$$\tau^{0,5} = K_{0C} + K_C \dot{\gamma}^{0,5}$$

Les modèles représentent le comportement d'écoulement ou de viscosité des fluides par leurs paramètres caractéristiques. Ces paramètres caractéristiques sont calculés généralement par la méthode des moindres carrés, en utilisant les valeurs expérimentales de contrainte de cisaillement / viscosité apparente en fonction de la vitesse de déformation.

Les critères de choix d'un modèle rhéologique reposent sur :

- un bon coefficient de corrélation R (R proche de 1).
- Le nombre de paramètres du modèle doit être petit.

- Eviter les modèles à exposant (sinon fixer l'exposant)
- Les paramètres du modèle doivent avoir un sens physique quant à leur interprétation.

l'analyse de la courbe par simulation des modèles se fait à l'aide d'un logiciel présentant les équations par rapport aux axes X et Y comme suit :

- ✓ Newton I

$$y = a \times x$$

- ✓ BINGHAM

$$y = a + b \times x$$

Carreau:

$$y = \frac{y_0 - y_{\text{inf}}}{(1 + (a \cdot x)^p)^{1/p}} + y_{\text{inf}} \text{ avec } y_0 - y_{\text{inf}} > 0$$

- ✓ Casson:

$$y = a^{1/p} + b \cdot x^{1/p}$$

En prend comme exemple la simulation de la rhéologie du HEC puis celle du hmHEC (0,5%, 1%, 1,5%, 2%).

- ✓ HEC 0,5%

Datapool Information

Name: C:\US200\DEFAULT\050HECV.MPH

Last Filesave: 03/06/2009 15:21

Number of Data Series: 1 / 8

List of Data Series: 0,5%HECV 2

Data Series Information

Name: 0,5%HECV 2

Device: MC1+ SN342834

Number of Intervals: 1

Measuring Date: 03/06/2009
 Measuring Time: 15:18
 Measuring Systems: Z1 DIN (double gap)
 Interval: 1
 Number of Data Points: 30
 Interval Data: 30 Meas.Pt.
 Meas. Pt. Duration 10 ... 5 s log
 - Shear Rate $d(\gamma)/dt = 0,01 \dots 6E+3 \text{ 1/s log}$

Tableau de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

| Meas.Pt. | Shear Rate | Shear Stress | Viscosity |
|------------|------------|--------------|-----------|
| | [1/s] | [Pa] | [Pa·s] |
| *** 1 *** | 1,54 | 0,0158 | 0,0102 |
| *** 2 *** | 1,51 | 0,0335 | 0,0222 |
| *** 3 *** | 1,51 | 0,0145 | 0,0096 |
| *** 4 *** | 1,51 | 0,00493 | 0,00327 |
| *** 5 *** | 1,52 | 0,0316 | 0,0208 |
| *** 6 *** | 1,53 | 0,0172 | 0,0113 |
| *** 7 *** | 1,51 | 0,0537 | 0,0355 |
| *** 8 *** | 1,52 | 0,00698 | 0,00459 |
| 9 | 1,51 | 0 | 0 |
| *** 10 *** | 1,71 | 0,00595 | 0,00348 |
| *** 11 *** | 2,87 | 0 | 0 |
| *** 12 *** | 4,67 | 0,0223 | 0,00479 |
| *** 13 *** | 7,61 | 0,00821 | 0,00108 |
| *** 14 *** | 12,2 | 0,00737 | 0,000605 |
| *** 15 *** | 19,4 | 0,0346 | 0,00178 |
| 16 | 30,4 | 0,244 | 0,00803 |
| 17 | 47,1 | 0,391 | 0,00831 |
| 18 | 72,3 | 0,556 | 0,00769 |

| | | | |
|------------|-------|-------|---------|
| 19 | 110 | 0,793 | 0,00722 |
| 20 | 165 | 1,13 | 0,00685 |
| 21 | 246 | 1,61 | 0,00653 |
| 22 | 364 | 2,3 | 0,00633 |
| 23 | 533 | 3,26 | 0,00612 |
| 24 | 772 | 4,55 | 0,00589 |
| 25 | 1 110 | 6,29 | 0,00567 |
| 26 | 1 580 | 8,64 | 0,00546 |
| 27 | 2 230 | 11,8 | 0,00526 |
| 28 | 3 130 | 15,9 | 0,00507 |
| 29 | 4 360 | 21,2 | 0,00486 |
| *** 30 *** | 5 750 | 70,9 | 0,0123 |

Rhéogramme de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

Newton I

Name of Datapool:

C:\US200\DEFAULT\0,5%HECV.MPH

List of Data Series: 0,5% HECV 2

Result Data Series: Analysis 9

Newton: $y = a \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 15

Number of Output Data Points : 14

Regression Parameter a : 0,0060427

Correlation Ratio R_{xy} : 0,96297

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,99224

Viscosity η : 0,0060427 Pa·s

Bingham I

Name of Datapool:

C:\US200\DEFAULT\0,5%HECV.MPH

List of Data Series: 0,5%HECV 2

Result Data Series: Analysis 5

Bingham: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 15

Number of Output Data Points : 14

Regression Parameter a : 0,10947

Regression Parameter b : 0,005546

Correlation Ratio R_{xy} : 0,98815

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,99814

Yield Stress τ_0 : 0,10947 Pa

Viscosity η : 0,005546 Pa·s

Carreau I

Name of Datapool:

C:\US200\DEFAULT\050HECV.MPH

List of Data Series: 0,5%HECV 2

Result Data Series:

Analysis 6

$y_0 - y_{inf}$

Carreau: $y = \frac{y_0 - y_{inf}}{(1 + (a \cdot x)^2)^p} + y_{inf}$, $y_0 - y_{inf} > 0$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 15
 Number of Output Data Points : 14
 Regression Parameter $y_0 - y_{inf}$: 0,0088023
 Regression Parameter y_{inf} : 5,7901E-10
 Regression Parameter a : 0,051136
 Regression Parameter p : 0,054854
 Correlation Ratio R_{xy} : 0,99245
 Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,99483
 Zero-Shear Viscosity η_0 : 0,0088023 Pa·s
 Infinite-Shear Visc. η_{inf} : 5,7901E-10 Pa·s

Casson I

Name of Datapool:

C:\US200\DEFAULT\050HECV.MPH

List of Data Series: 0,5%HECV 2

Result Data Series: Analysis 7

$$\frac{1}{p} \quad \frac{1}{p}$$

Casson: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 15
 Number of Output Data Points : 14
 Regression Parameter a : 0,13133
 Regression Parameter b : 0,070831
 Regression Parameter p : 2
 Correlation Ratio R_{xy} : 0,99567
 Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,99932
 Yield Stress τ_0 : 0,017248 Pa
 Viscosity η : 0,005017 Pa·s

Cross I

Name of Datapool:

C:\US200\DEFAULT\050HECV.MPH

List of Data Series: 0,5%HECV 2

Result Data Series: Analysis 8

Analysis failed!

HEC 1%

Datapool Information

Name: C:\US200\DEFAULT\11HECV.MPH

Last Filesave: 10/06/2009 10:17

Number of Data Series: 1

List of Data Series: 11HECV

Data Series Information

Name: 1%HECV

Device: MC1+ SN342834

Number of Intervals: 1

Measuring Date: 10/06/2009

Measuring Time: 10:09

Measuring Systems: Z1 DIN (double gap)

Interval: 1
 Number of Data Points: 30
 Interval Data: 30 Meas.Pt.
 Meas. Pt. Duration 20 ... 10 s log
 - Shear Rate $d(\gamma)/dt = 0,01 \dots 6E+3 \text{ 1/s log}$

Tableau de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

| Meas.Pt. | Shear Rate | Shear Stress | Viscosity |
|------------|------------|--------------|-----------|
| | [1/s] | [Pa] | [Pa·s] |
| *** 1 *** | 1,52 | 0,00183 | 0,0012 |
| *** 2 *** | 1,5 | 0 | 0 |
| *** 3 *** | 1,51 | 0 | 0 |
| *** 4 *** | 1,51 | 0 | 0 |
| *** 5 *** | 1,51 | 0 | 0 |
| *** 6 *** | 1,51 | 0 | 0 |
| *** 7 *** | 1,51 | 0,00211 | 0,0014 |
| *** 8 *** | 1,51 | 0,00221 | 0,00146 |
| *** 9 *** | 1,51 | 0 | 0 |
| *** 10 *** | 1,71 | 0,00271 | 0,00158 |
| *** 11 *** | 2,87 | 0,00797 | 0,00277 |
| *** 12 *** | 4,69 | 0,0125 | 0,00267 |
| 13 | 7,61 | 0,193 | 0,0253 |
| 14 | 12,2 | 0,33 | 0,0271 |
| 15 | 19,4 | 0,496 | 0,0256 |
| 16 | 30,4 | 0,773 | 0,0255 |
| 17 | 47,1 | 1,21 | 0,0257 |
| 18 | 72,3 | 1,79 | 0,0247 |
| 19 | 110 | 2,6 | 0,0237 |
| 20 | 165 | 3,72 | 0,0225 |
| 21 | 246 | 5,26 | 0,0213 |

| | | | |
|------------|-------|------|--------|
| 22 | 364 | 7,38 | 0,0203 |
| 23 | 532 | 10,2 | 0,0192 |
| 24 | 773 | 13,9 | 0,018 |
| 25 | 1 110 | 18,6 | 0,0167 |
| 26 | 1 580 | 24,4 | 0,0155 |
| 27 | 2 230 | 31,7 | 0,0142 |
| 28 | 3 130 | 40,4 | 0,0129 |
| 29 | 4 350 | 50,6 | 0,0116 |
| *** 30 *** | 4 580 | 71 | 0,0155 |

Rhéogramme de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

Newton I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\11HECV.MPH

List of Data Series: 1%HECV

Result Data Series: Analysis 4

Newton: $y = a \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 17

Number of Output Data Points : 17

Regression Parameter a : 0,017853

Correlation Ratio R_xy : 0,8517

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,98625

Viscosity eta : 0,017853 Pa·s

Bingham I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\11HECV.MPH

List of Data Series: 1%HECV

Result Data Series: Analysis

Bingham: $y = a + b \cdot x$ **ANALYSIS RESULTS:**

Number of Input Data Points : 17

Number of Output Data Points : 17

Regression Parameter a : 0,11292

Regression Parameter b : 0,016563

Correlation Ratio R_xy : 0,91346

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,9919

Yield Stress tau0 : 0,11292 Pa

Viscosity eta : 0,016563 Pa·s

Carreau I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\11HECV.MPH

List of Data Series: 1%HECV

Result Data Series: Analysis 1

 $y_0 - y_{inf}$ Carreau: $y = \text{-----} + y_{inf}, y_0 - y_{inf} > 0$ $(1 + (a \cdot x)^2)^p$ **ANALYSIS RESULTS:**

Number of Input Data Points : 17

Number of Output Data Points : 17

Regression Parameter $y_0 - y_{inf}$: 0,025745
 Regression Parameter y_{inf} : 1,3863E-9
 Regression Parameter a : 0,007824
 Regression Parameter p : 0,10633
 Correlation Ratio R_{xy} : 0,99465
 Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,9956
 Zero-Shear Viscosity η_0 : 0,025745 Pa·s
 Infinite-Shear Visc. η_{inf} : 1,3863E-9 Pa·s

Casson I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\11HECV.MPH

List of Data Series: 1%HECV

Result Data Series: Analysis 2

$1/p$ $1/p$

Casson: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 17

Number of Output Data Points : 17

Regression Parameter a : 0,15482

Regression Parameter b : 0,12413

Regression Parameter p : 2

Correlation Ratio R_{xy} : 0,93447

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,99527

Yield Stress τ_0 : 0,02397 Pa

Viscosity η : 0,015409 Pa·s

Cross I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\11HECV.MPH

List of Data Series: 1%HECV

Result Data Series: Analysis 3

$y_0 - y_{inf}$

Cross: $y = \frac{y_0 - y_{inf}}{1 + a \cdot x^p} + y_{inf}$

$1 + a \cdot x^p$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 17

Number of Output Data Points : 17

Regression Parameter y_0 - y_{inf} : 0,027778

Regression Parameter y_{inf} : 1,3863E-9

Regression Parameter a : 0,013867

Regression Parameter p : 0,55011

Correlation Ratio R_{xy} : 0,99582

Correlation Ratio $R_{x\log(y)}$: 0,99773

Zero-Shear Viscosity η_0 : 0,027778 Pa·s

Infinite-Shear Visc. η_{inf} : 1,3863E-9 Pa·s

HEC 1,5%

Datapool Information

Name: C:\US200\DEFAULT\151HECV.MPH

Last Filesave: 10/06/2009 10:40

Number of Data Series: 1

List of Data Series: 1,5%HECV
 Data Series Information
 Name: 1,5%HECV
 Device: MC1+ SN342834
 Number of Intervals: 1
 Measuring Date: 10/06/2009
 Measuring Time: 10:33
 Measuring Systems: Z1 DIN (double gap)
 Interval: 1
 Number of Data Points: 30
 Interval Data: 30 Meas.Pt.
 Meas. Pt. Duration 20 ... 10 s log
 - Shear Rate $d(\gamma)/dt = 0,01 \dots 6E+3 \text{ 1/s log}$

Tableau de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

| Meas.Pt. | Shear Rate | Shear Stress | Viscosity |
|------------|------------|--------------|-----------|
| | [1/s] | [Pa] | [Pa·s] |
| *** 1 *** | 1,53 | 0,0714 | 0,0468 |
| *** 2 *** | 1,51 | 0,0307 | 0,0203 |
| *** 3 *** | 1,51 | 0,0104 | 0,00689 |
| *** 4 *** | 1,51 | 0,0356 | 0,0235 |
| *** 5 *** | 1,51 | 0,0467 | 0,0309 |
| *** 6 *** | 1,51 | 0,0382 | 0,0253 |
| *** 7 *** | 1,51 | 0,0427 | 0,0283 |
| *** 8 *** | 1,51 | 0,0669 | 0,0443 |
| *** 9 *** | 1,51 | 0,106 | 0,0697 |
| *** 10 *** | 1,71 | 0,128 | 0,0746 |
| 11 | 2,88 | 0,302 | 0,105 |
| 12 | 4,7 | 0,603 | 0,128 |
| 13 | 7,62 | 0,669 | 0,0878 |
| 14 | 12,2 | 0,971 | 0,0795 |

| | | | |
|----|-------|------|--------|
| 15 | 19,4 | 1,52 | 0,0785 |
| 16 | 30,4 | 2,33 | 0,0769 |
| 17 | 47,1 | 3,44 | 0,0731 |
| 18 | 72,3 | 5,02 | 0,0694 |
| 19 | 110 | 7,2 | 0,0655 |
| 20 | 165 | 10,1 | 0,0611 |
| 21 | 247 | 14 | 0,0567 |
| 22 | 364 | 19 | 0,0522 |
| 23 | 532 | 25,3 | 0,0475 |
| 24 | 773 | 33,1 | 0,0428 |
| 25 | 1 110 | 42,3 | 0,0381 |
| 26 | 1 580 | 53,1 | 0,0336 |
| 27 | 2 230 | 65,6 | 0,0294 |
| 28 | 2 600 | 71,2 | 0,0274 |
| 29 | 2 650 | 71,2 | 0,0268 |
| 30 | 2 700 | 71,2 | 0,0264 |

Rhéogramme de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement

Newton I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\151HECV.MPH

List of Data Series: 1,5%HECV

Result Data Series: Analysis 4

Newton: $y = a \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter a : 0,040059

Correlation Ratio R_{xy} : 0,8287

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,94952

Viscosity η : 0,040059 Pa·s

Bingham I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\151HECV.MPH

List of Data Series: 1,5%HECV

Result Data Series: Analysis

Bingham: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter a : 0,32069

Regression Parameter b : 0,036734

Correlation Ratio R_{xy} : 0,90568

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,9813

Yield Stress τ_0 : 0,32069 Pa

Viscosity η : 0,036734 Pa·s

Carreau I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\151HECV.MPH

List of Data Series: 1,5%HECV

Result Data Series: Analysis 1

$y_0 - y_{inf}$

Carreau: $y = \text{-----} + y_{inf}, y_0 - y_{inf} > 0$

$$(1 + (a \cdot x)^2)^p$$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter y_0 - y_{inf} : 0,10229

Regression Parameter y_{inf} : 3,1442E-9

Regression Parameter a : 0,074424

Regression Parameter p : 0,11777

Correlation Ratio R_{xy} : 0,9495

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,9757

Zero-Shear Viscosity η_0 : 0,10229 Pa·s

Infinite-Shear Visc. η_{inf} : 3,1442E-9 Pa·s

Casson I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\151HECV.MPH

List of Data Series: 1,5%HECV

Result Data Series: Analysis 2

$$1/p \quad 1/p$$

Casson: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter a : 0,34763

Regression Parameter b : 0,1838

Regression Parameter p : 2

Correlation Ratio R_{xy} : 0,9173

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,99093

Yield Stress τ_0 : 0,12085 Pa

Viscosity η : 0,033784 Pa·s

Cross I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\151HECV.MPH

List of Data Series: 1,5%HECV

Result Data Series: Analysis 3

$y_0 - y_{inf}$

Cross: $y = \text{-----} + y_{inf}$

$1 + a \cdot x^p$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter $y_0 - y_{inf}$: 0,13292

Regression Parameter y_{inf} : 3,1442E-9

Regression Parameter a : 0,15637

Regression Parameter p : 0,40221

Correlation Ratio R_{xy} : 0,96168

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,9854

Zero-Shear Viscosity η_0 : 0,13292 Pa·s

Infinite-Shear Visc. η_{inf} : 3,1442E-9 Pa·s

HEC 2%

Datapool Information

Name: C:\US200\DEFAULT\21HECV.MPH

Last Filesave: 10/06/2009 10:57

Number of Data Series: 1
 List of Data Series: 2%HECV
 Data Series Information
 Name: 21HECV
 Device: MC1+ SN342834
 Number of Intervals: 1
 Measuring Date: 10/06/2009
 Measuring Time: 10:50
 Measuring Systems: Z1 DIN (double gap)
 Interval: 1
 Number of Data Points: 30
 Interval Data: 30 Meas.Pt.
 Meas. Pt. Duration 20 ... 10 s log
 - Shear Rate $d(\gamma)/dt = 0,01 \dots 6E+3 \text{ 1/s log}$

Tableau de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

| Meas.Pt. | Shear Rate | Shear Stress | Viscosity |
|------------|------------|--------------|-----------|
| | [1/s] | [Pa] | [Pa·s] |
| *** 1 *** | 1,54 | 0,372 | 0,242 |
| *** 2 *** | 1,49 | 0,439 | 0,294 |
| *** 3 *** | 1,53 | 1,33 | 0,868 |
| *** 4 *** | 1,48 | 0,382 | 0,258 |
| *** 5 *** | 1,51 | 0,401 | 0,266 |
| *** 6 *** | 1,51 | 0,398 | 0,264 |
| *** 7 *** | 1,51 | 0,377 | 0,25 |
| *** 8 *** | 1,51 | 0,381 | 0,252 |
| *** 9 *** | 1,51 | 0,396 | 0,262 |
| *** 10 *** | 1,71 | 0,438 | 0,256 |
| 11 | 2,88 | 0,666 | 0,231 |
| 12 | 4,68 | 1,99 | 0,425 |
| 13 | 7,55 | 1,61 | 0,213 |
| 14 | 12,2 | 2,32 | 0,19 |

| | | | |
|----|-------|------|--------|
| 15 | 19,4 | 3,6 | 0,185 |
| 16 | 30,4 | 5,21 | 0,171 |
| 17 | 47,2 | 7,47 | 0,158 |
| 18 | 72,4 | 10,6 | 0,147 |
| 19 | 110 | 14,9 | 0,135 |
| 20 | 166 | 20,4 | 0,123 |
| 21 | 247 | 27,4 | 0,111 |
| 22 | 364 | 36,1 | 0,0992 |
| 23 | 533 | 46,8 | 0,0879 |
| 24 | 775 | 59,7 | 0,077 |
| 25 | 1 040 | 71,4 | 0,0689 |
| 26 | 1 040 | 71,4 | 0,0687 |
| 27 | 1 040 | 71,4 | 0,0686 |
| 28 | 1 040 | 71,4 | 0,0684 |
| 29 | 1 040 | 71,4 | 0,0683 |
| 30 | 1 050 | 71,4 | 0,0681 |

Rhéogramme de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en

fonction du taux de cisaillement

Newton I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\21HECV.MPH

List of Data Series: 2%HECV

Result Data Series: Analysis 10

Newton: $y = a \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter a : 0,089155

Correlation Ratio R_xy : 0,90709

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,9191

Viscosity eta : 0,089155 Pa·s

Bingham I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\21HECV.MPH

List of Data Series: 2%HECV

Result Data Series: Analysis 6

Bingham: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter a : 0,7435

Regression Parameter b : 0,082028

Correlation Ratio R_xy : 0,95445

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,97687

Yield Stress tau0 : 0,7435 Pa

Viscosity eta : 0,082028 Pa·s

Carreau I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\2%HECV.MPH

List of Data Series: 2%HECV

Result Data Series:Analysis 5

$$y_0 - y_{inf}$$

Carreau: $y = \text{-----} + y_{inf}, y_0 - y_{inf} > 0$

$$(1 + (a \cdot x)^2)^p$$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter $y_0 - y_{inf}$: 0,30289

Regression Parameter y_{inf} : 8,1232E-9

Regression Parameter a : 0,25854

Regression Parameter p : 0,12984

Correlation Ratio R_{xy} : 0,88774

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,96766

Zero-Shear Viscosity η_0 : 0,30289 Pa·s

Infinite-Shear Visc. η_{inf} : 8,1232E-9 Pa·s

Casson I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\21HECV.MPH

List of Data Series: 2%HECV

Result Data Series: Analysis 7

$$1/p \quad 1/p$$

Casson: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter a : 0,57527

Regression Parameter b : 0,26562

Regression Parameter p : 2

Correlation Ratio R_{xy} : 0,96959

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,9894

Yield Stress τ_0 : 0,33093 Pa

Viscosity eta : 0,070556 Pa·s

Cross I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\21HECV.MPH

List of Data Series: 2%HECV

Result Data Series: Analysis 9

$y_0 - y_{inf}$

Cross: $y = \text{-----} + y_{inf}$

$1 + a \cdot x^p$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter $y_0 - y_{inf}$: -33,674

Regression Parameter y_{inf} : 8,1232E-9

Regression Parameter a : -73,643

Regression Parameter p : 0,26963

Correlation Ratio R_{xy} : 0,87196

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,96008

Zero-Shear Viscosity η_0 : -33,674 Pa·s

Infinite-Shear Visc. η_{inf} : 8,1232E-9 Pa·s

✓ hmHEC 0,5%

Datapool Information

Name: C:\US200\DEFAULT\050HMHEC.MPH

Last Filesave: 03/06/2009 11:41

Number of Data Series: 1

List of Data Series: 0,5%HMHECV

Data Series Information

Name: 0,5%HMHECV

Device: MC1+ SN342834

Number of Intervals: 1

Measuring Date: 03/06/2009

Measuring Time: 11:33

Measuring Systems: Z1 DIN (double gap)

Interval: 1

Number of Data Points: 30

Interval Data: 30 Meas.Pt.

Meas. Pt. Duration 20 ... 10 s log

- Shear Rate $d(\gamma)/dt = 0,01 \dots 6E+3 \text{ 1/s log}$

Tableau de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

| Meas.Pt. | Shear Rate | Shear Stress | Viscosity |
|-----------|------------|--------------|-----------|
| | [1/s] | [Pa] | [Pa·s] |
| *** 1 *** | 1,53 | 0,024 | 0,0157 |
| *** 2 *** | 1,51 | 0,042 | 0,0278 |
| *** 3 *** | 1,51 | 0,0564 | 0,0373 |
| *** 4 *** | 1,51 | 0,0425 | 0,0281 |
| *** 5 *** | 1,51 | 0,0381 | 0,0251 |
| *** 6 *** | 1,51 | 0,0621 | 0,041 |
| *** 7 *** | 1,51 | 0,0635 | 0,042 |
| *** 8 *** | 1,51 | 0,0219 | 0,0145 |
| *** 9 *** | 1,51 | 0,0552 | 0,0364 |

| | | | |
|------------|-------|--------|---------|
| 10 | 1,72 | 0,0929 | 0,054 |
| 11 | 2,88 | 0,121 | 0,042 |
| 12 | 4,69 | 0,189 | 0,0403 |
| 13 | 7,62 | 0,28 | 0,0368 |
| 14 | 12,2 | 0,38 | 0,0312 |
| 15 | 19,4 | 0,521 | 0,0269 |
| 16 | 30,4 | 0,786 | 0,0259 |
| 17 | 47,1 | 1,17 | 0,0249 |
| 18 | 72,3 | 1,65 | 0,0228 |
| 19 | 110 | 2,23 | 0,0203 |
| 20 | 165 | 2,85 | 0,0173 |
| 21 | 246 | 3,6 | 0,0146 |
| 22 | 364 | 4,62 | 0,0127 |
| 23 | 532 | 5,84 | 0,011 |
| 24 | 771 | 7,35 | 0,00952 |
| 25 | 1 110 | 9,23 | 0,00832 |
| 26 | 1 580 | 11,6 | 0,00731 |
| 27 | 2 240 | 14,5 | 0,0065 |
| 28 | 3 130 | 18,3 | 0,00585 |
| 29 | 4 350 | 23 | 0,00529 |
| *** 30 *** | 5 680 | 70,9 | 0,0125 |

Rhéogramme de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement

Newton I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\050HMHEC.MPH

List of Data Series: 0,5%HMHECV

Result Data Series: Analysis 4

Newton: $y = a \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter a : 0,0090015

Correlation Ratio R_xy : 0,72145

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,82958

Viscosity eta : 0,0090015 Pa·s

Bingham I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\050HMHEC.MPH

List of Data Series: 0,5%HMHECV

Result Data Series: Analysis 3

Bingham: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20
 Number of Output Data Points : 20
 Regression Parameter a : 0,11918
 Regression Parameter b : 0,0082533
 Correlation Ratio R_xy : 0,8343
 Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,95521
 Yield Stress tau0 : 0,11918 Pa
 Viscosity eta : 0,0082533 Pa·s

Carreau I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\050HMHEC.MPH
 List of Data Series: 0,5%HMHECV
 Result Data Series: Analysis

y0 - yinf

Carreau: $y = \text{-----} + y_{\text{inf}}, y_0 - y_{\text{inf}} > 0$

$(1 + (a \cdot x)^2)^p$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20
 Number of Output Data Points : 20
 Regression Parameter y0-yinf : 0,047393
 Regression Parameter yinf : 6,311E-10
 Regression Parameter a : 0,19889
 Regression Parameter p : 0,15882
 Correlation Ratio R_xy : 0,9829
 Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,99353
 Zero-Shear Viscosity eta_0 : 0,047393 Pa·s
 Infinite-Shear Visc. eta_inf : 6,311E-10 Pa·s

Casson I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\050HMHEC.MPH
 List of Data Series: 0,5%HMHECV
 Result Data Series: Analysis 1

$$1/p \quad 1/p$$

Casson: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter a : 0,25599

Regression Parameter b : 0,087114

Regression Parameter p : 2

Correlation Ratio R_xy : 0,82959

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,98222

Yield Stress tau0 : 0,065531 Pa

Viscosity eta : 0,0075889 Pa·s

Cross I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\050HMHEC.MPH

List of Data Series: 0,5%HMHECV

Result Data Series: Analysis 2

$$y_0 - y_{inf}$$

Cross: $y = \text{-----} + y_{inf}$

$$1 + a \cdot x^p$$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 20

Number of Output Data Points : 20

Regression Parameter y0-yinf : 0,075219

Regression Parameter yinf : 6,311E-10

Regression Parameter a : 0,44062

Regression Parameter p : 0,40927

Correlation Ratio R_xy : 0,99121

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,99705

Zero-Shear Viscosity eta_0 : 0,075219 Pa·s

Infinite-Shear Visc. eta_inf : 6,311E-10 Pa·s

✓ hmHEC 1%

Datapool Information

Name: C:\US200\DEFAULT\10HMHECV.MPH

Last Filesave: 03/06/2009 12:20

Number of Data Series: 1

List of Data Series: 1%HMHECV

Data Series Information

Name: 1%HMHECV

Device: MC1+ SN342834

Number of Intervals: 1

Measuring Date: 03/06/2009

Measuring Time: 12:13

Measuring Systems: Z1 DIN (double gap)

Interval: 1

Number of Data Points: 30

Interval Data: 30 Meas.Pt.

Meas. Pt. Duration 20 ... 10 s log

- Shear Rate $d(\gamma)/dt = 0,01 \dots 6E+3 \text{ 1/s log}$

Tableau de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

| Meas.Pt. | Shear Rate | Shear Stress | Viscosity |
|-----------|------------|--------------|-----------|
| | [1/s] | [Pa] | [Pa·s] |
| *** 1 *** | 1,55 | 0,767 | 0,496 |
| *** 2 *** | 1,51 | 0,805 | 0,533 |
| *** 3 *** | 1,51 | 0,802 | 0,531 |
| *** 4 *** | 1,51 | 0,794 | 0,524 |
| *** 5 *** | 1,51 | 0,804 | 0,532 |
| *** 6 *** | 1,51 | 0,812 | 0,539 |
| *** 7 *** | 1,51 | 0,798 | 0,53 |
| *** 8 *** | 1,51 | 0,794 | 0,525 |
| 9 | 1,52 | 0,783 | 0,514 |
| 10 | 1,72 | 0,851 | 0,496 |
| 11 | 2,88 | 1,25 | 0,435 |
| 12 | 4,71 | 1,89 | 0,401 |
| 13 | 7,65 | 2,78 | 0,364 |
| 14 | 12,3 | 3,91 | 0,319 |
| 15 | 19,4 | 4,95 | 0,255 |
| 16 | 30,4 | 5,9 | 0,194 |
| 17 | 47,1 | 6,86 | 0,146 |
| 18 | 72,3 | 7,79 | 0,108 |
| 19 | 110 | 8,76 | 0,0797 |
| 20 | 165 | 9,75 | 0,059 |
| 21 | 246 | 11 | 0,0447 |
| 22 | 364 | 12,9 | 0,0353 |
| 23 | 532 | 15,2 | 0,0285 |
| 24 | 773 | 18 | 0,0233 |
| 25 | 1 110 | 21,3 | 0,0192 |
| 26 | 1 580 | 25,4 | 0,0161 |
| 27 | 2 230 | 30,4 | 0,0136 |
| 28 | 3 130 | 36,9 | 0,0118 |

| | | | |
|------------|-------|----|--------|
| 29 | 4 360 | 44 | 0,0101 |
| *** 30 *** | 4 820 | 71 | 0,0147 |

Rhéogramme de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement

Newton I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\10HMHECV.MPH

List of Data Series: 1%HMHECV

Result Data Series: Analysis 4

Newton: $y = a \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 21

Number of Output Data Points : 21

Regression Parameter a : 0,016759

Correlation Ratio R_xy : 0,70068

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0

Viscosity eta : 0,016759 Pa·s

Bingham I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\10HMHECV.MPH

List of Data Series: 1%HMHECV

Result Data Series: Analysis 3

Bingham: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 21

Number of Output Data Points : 21

Regression Parameter a : 1,1998

Regression Parameter b : 0,015432

Correlation Ratio R_xy : 0,80268

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,76077

Yield Stress tau0 : 1,1998 Pa

Viscosity eta : 0,015432 Pa·s

Carreau I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\10HMHECV.MPH

List of Data Series: 1%HMHECV

Result Data Series: Analysis

$y_0 - y_{inf}$

Carreau: $y = \text{-----} + y_{inf}, y_0 - y_{inf} > 0$

$(1 + (a \cdot x)^2)^p$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 21

Number of Output Data Points : 21

Regression Parameter $y_0 - y_{inf}$: 0,47191

Regression Parameter y_{inf} : 0,0050414

Regression Parameter a : 0,11732

Regression Parameter p : 0,36135

Correlation Ratio R_xy : 0,9963

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,99961

Zero-Shear Viscosity eta_0 : 0,47695 Pa·s

Infinite-Shear Visc. eta_inf : 0,0050414 Pa·s

Casson I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\10HMHECV.MPH

List of Data Series: 1%HMHECV

Result Data Series: Analysis 1

$$\frac{1}{p} \quad \frac{1}{p}$$

Casson: $y = a + b \cdot x$ **ANALYSIS RESULTS:**

Number of Input Data Points : 21

Number of Output Data Points : 21

Regression Parameter a : 1,0762

Regression Parameter b : 0,10986

Regression Parameter p : 2

Correlation Ratio R_xy : 0,80577

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,91947

Yield Stress tau0 : 1,1582 Pa

Viscosity eta : 0,012069 Pa·s

Cross I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\10HMHECV.MPH

List of Data Series: 1%HMHECV

Result Data Series: Analysis 2

$$y_0 - y_{inf}$$

Cross: $y = \frac{y_0 - y_{inf}}{1 + a \cdot x^p} + y_{inf}$

$$1 + a \cdot x^p$$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 21

Number of Output Data Points : 21

Regression Parameter y0-yinf : 0,6019

Regression Parameter yinf : 0,0064438

Regression Parameter a : 0,13069

Regression Parameter p : 0,84248

Correlation Ratio R_xy : 0,99847

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,99957

Zero-Shear Viscosity η_{a_0} : 0,60834 Pa·s

Infinite-Shear Visc. $\eta_{a_{inf}}$: 0,0064438 Pa·s

✓ hmHEC 1,5%

Datapool Information

Name: C:\US200\DEFAULT\150HMHEC.MPH

Last Filesave: 06/06/2009 16:13

Number of Data Series: 1

List of Data Series: 1,5%HMHECV

Data Series Information

Name: 1,5%HMHECV

Device: MC1+ SN342834

Number of Intervals: 1

Measuring Date: 06/06/2009

Measuring Time: 16:09

Measuring Systems: Z1 DIN (double gap)

Interval: 1

Number of Data Points: 30

Interval Data: 30 Meas.Pt.

Meas. Pt. Duration 10 ... 5 s log

- Shear Rate

$$d(\gamma)/dt = 0,01 \dots 6E+3 \text{ 1/s log}$$

Tableau de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

| Meas.Pt. | Shear Rate | Shear Stress | Viscosity |
|-----------|------------|--------------|-----------|
| | [1/s] | [Pa] | [Pa·s] |
| *** 1 *** | 1,9 | 4,41 | 2,33 |
| *** 2 *** | 1,62 | 4,66 | 2,87 |
| *** 3 *** | 1,49 | 3,12 | 2,09 |
| 4 | 1,52 | 2,89 | 1,9 |
| 5 | 1,51 | 2,84 | 1,88 |
| 6 | 1,51 | 2,79 | 1,85 |
| 7 | 1,52 | 2,76 | 1,82 |
| 8 | 1,51 | 2,75 | 1,82 |
| 9 | 1,51 | 2,73 | 1,81 |
| 10 | 1,72 | 3 | 1,74 |
| 11 | 2,91 | 4,44 | 1,53 |
| 12 | 4,83 | 6,12 | 1,27 |
| 13 | 7,81 | 7,79 | 0,997 |
| 14 | 12,5 | 9,82 | 0,787 |
| 15 | 19 | 13 | 0,684 |
| 16 | 30,7 | 13 | 0,425 |
| 17 | 47,1 | 13,2 | 0,281 |
| 18 | 73,2 | 16,7 | 0,229 |
| 19 | 110 | 19,1 | 0,174 |
| 20 | 166 | 21,1 | 0,128 |
| 21 | 246 | 24,5 | 0,0993 |
| 22 | 365 | 28,1 | 0,077 |
| 23 | 532 | 31,6 | 0,0593 |
| 24 | 772 | 36 | 0,0467 |
| 25 | 1 110 | 42 | 0,0378 |

| | | | |
|----|-------|------|--------|
| 26 | 1 580 | 49,2 | 0,0311 |
| 27 | 2 240 | 57,4 | 0,0257 |
| 28 | 3 130 | 66,6 | 0,0213 |
| 29 | 3 440 | 71,1 | 0,0207 |
| 30 | 3 460 | 71,1 | 0,0205 |

Rhéogramme de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement

Newton I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\150HMHEC.MPH

List of Data Series: 1,50%HMHECV

Result Data Series: Analysis 4

Newton: $y = a \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 27

Number of Output Data Points : 27

Regression Parameter a : 0,029657

Correlation Ratio R_xy : 0,77749

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0

Viscosity eta : 0,029657 Pa·s

Bingham I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\150HMHEC.MPH

List of Data Series: 1,5%HMHECV

Result Data Series: Analysis

Bingham: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 27

Number of Output Data Points : 27

Regression Parameter a : 3,4166

Regression Parameter b : 0,026814

Correlation Ratio R_xy : 0,8658

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,82038

Yield Stress tau0 : 3,4166 Pa

Viscosity eta : 0,026814 Pa·s

Carreau I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\150HMHEC.MPH

List of Data Series: 1,5%HMHECV

Result Data Series: Analysis 1

$y_0 - y_{inf}$

Carreau: $y = \text{-----} + y_{inf}, \quad y_0 - y_{inf} > 0$

$(1 + (a \cdot x)^2)^p$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 27

Number of Output Data Points : 27

Regression Parameter $y_0 - y_{inf}$: 1,9156

Regression Parameter y_{inf} : 0,0067963

Regression Parameter a : 0,272

Regression Parameter p : 0,36082

Correlation Ratio R_xy : 0,99871

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,99969

Zero-Shear Viscosity η_{0} : 1,9224 Pa·s
 Infinite-Shear Visc. η_{∞} : 0,0067963 Pa·s

Casson I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\150HMHEC.MPH

List of Data Series: 1,5%HMHECV

Result Data Series: Analysis 2

$$\frac{1}{p} \quad \frac{1}{p}$$

Casson: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 27

Number of Output Data Points : 27

Regression Parameter a : 1,7765

Regression Parameter b : 0,14058

Regression Parameter p : 2

Correlation Ratio R_{xy} : 0,86991

Correlation Ratio $R_{x \log(y)}$: 0,93176

Yield Stress τ_{0} : 3,156 Pa

Viscosity η : 0,019764 Pa·s

Cross I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\150HMHEC.MPH

List of Data Series: 1,5%HMHECV

Result Data Series: Analysis 3

$$y_0 - y_{\infty}$$

Cross: $y = \frac{y_0 - y_{\infty}}{1 + a \cdot x^p} + y_{\infty}$

$$1 + a \cdot x^p$$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 27

Number of Output Data Points : 27

Regression Parameter $y_0 - y_{\infty}$: 2,6923

Regression Parameter y_{∞} : 0,0098388

Regression Parameter a : 0,32855
Regression Parameter p : 0,81265
Correlation Ratio R_xy : 0,99932
Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,99966
Zero-Shear Viscosity eta_0 : 2,7021 Pa·s
Infinite-Shear Visc. eta_inf : 0,0098388 Pa·s

✓ hmHEC 2%

Datapool Information

Name: C:\US200\DEFAULT\20HMHECV.MPH
Last Filesave: 06/06/2009 16:45
Number of Data Series: 1
List of Data Series: 2%HMHECV

Data Series Information

Name: 2%HMHECV
Device: MC1+ SN342834
Number of Intervals: 1
Measuring Date: 06/06/2009
Measuring Time: 16:41
Measuring Systems: Z1 DIN (double gap)
Interval: 1

Number of Data Points: 30
Interval Data: 30 Meas.Pt.
Meas. Pt. Duration 10 ... 5 s log
- Shear Rate $d(\gamma)/dt = 0,01 \dots 6E+3 \text{ 1/s log}$

Tableau de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement.

| Meas.Pt. | Shear Rate | Shear Stress | Viscosity | Temperature | State Word |
|-----------|------------|--------------|-----------|-------------|------------|
| | [1/s] | [Pa] | [Pa·s] | [°C] | [] |
| *** 1 *** | 1,59 | 1,15 | 0,723 | -273 | ***** |
| *** 2 *** | 1,52 | 1,15 | 0,758 | -273 | ***** |
| *** 3 *** | 1,51 | 1,13 | 0,75 | -273 | ***** |
| *** 4 *** | 1,51 | 1,08 | 0,719 | -273 | ***** |
| 5 | 1,52 | 1,1 | 0,722 | -273 | ***** |
| *** 6 *** | 1,51 | 1,11 | 0,736 | -273 | ***** |
| 7 | 1,52 | 1,11 | 0,731 | -273 | ***** |
| 8 | 1,51 | 1,13 | 0,748 | -273 | ***** |
| *** 9 *** | 1,5 | 1,15 | 0,764 | -273 | ***** |
| 10 | 1,7 | 1,29 | 0,759 | -273 | ***** |
| 11 | 2,92 | 1,9 | 0,651 | -273 | ***** |
| 12 | 4,75 | 2,66 | 0,559 | -273 | ***** |
| 13 | 7,6 | 3,75 | 0,494 | -273 | ***** |
| 14 | 12,3 | 4,21 | 0,343 | -273 | ***** |
| 15 | 19,4 | 4,76 | 0,245 | -273 | ***** |
| 16 | 30,4 | 5,77 | 0,19 | -273 | ***** |
| 17 | 47,6 | 6,57 | 0,138 | -273 | ***** |
| 18 | 72,5 | 7,41 | 0,102 | -273 | ***** |
| 19 | 110 | 8,38 | 0,0761 | -273 | ***** |
| 20 | 165 | 9,7 | 0,0587 | -273 | ***** |
| 21 | 247 | 12,5 | 0,0506 | -273 | ***** |

| | | | | | |
|------------|-------|------|--------|------|-------|
| 22 | 367 | 15,8 | 0,0432 | -273 | ***** |
| 23 | 534 | 19,1 | 0,0359 | -273 | ***** |
| 24 | 772 | 23,7 | 0,0307 | -273 | ***** |
| 25 | 1 110 | 29,8 | 0,0268 | -273 | ***** |
| 26 | 1 580 | 34,8 | 0,022 | -273 | ***** |
| 27 | 2 230 | 42,4 | 0,019 | -273 | ***** |
| 28 | 3 130 | 52 | 0,0166 | -273 | ***** |
| 29 | 4 140 | 71 | 0,0172 | -273 | ***** |
| *** 30 *** | 4 380 | 71 | 0,0162 | -273 | ***** |

Rhéogramme de mesure de la viscosité et de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement

Newton I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\20HMHECV.MPH

List of Data Series: 2%HMHECV

Result Data Series: Analysis

Newton: $y = a \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 23

Number of Output Data Points : 23
 Regression Parameter a : 0,025601
 Correlation Ratio R_xy : 0,81364
 Correlation Ratio R_xlog(y) : 0
 Viscosity eta : 0,025601 Pa·s

Bingham I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\20HMHECV.MPH

List of Data Series: 2%HMHECV

Result Data Series: Analysis 4

Bingham: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 23
 Number of Output Data Points : 23
 Regression Parameter a : 1,4771
 Regression Parameter b : 0,02325
 Correlation Ratio R_xy : 0,89272
 Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,89734
 Yield Stress tau0 : 1,4771 Pa
 Viscosity eta : 0,02325 Pa·s

Cross I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\20HMHECV.MPH

List of Data Series: 2%HMHECV

Result Data Series: Analysis 1

$y_0 - y_{inf}$

Cross: $y = \frac{y_0 - y_{inf}}{1 + a \cdot x^p} + y_{inf}$

$1 + a \cdot x^p$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 23
 Number of Output Data Points : 23
 Regression Parameter $y_0 - y_{inf}$: 1,2716
 Regression Parameter y_{inf} : 0,01127
 Regression Parameter a : 0,46921

Regression Parameter p : 0,75065
 Correlation Ratio R_xy : 0,99517
 Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,9987
 Zero-Shear Viscosity eta_0 : 1,2828 Pa·s
 Infinite-Shear Visc. eta_inf : 0,01127 Pa·s

Casson I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\20HMHECV.MPH

List of Data Series: 2%HMHECV

Result Data Series: Analysis 2

1/p 1/p

Casson: $y = a + b \cdot x$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 23

Number of Output Data Points : 23

Regression Parameter a : 1,1188

Regression Parameter b : 0,13241

Regression Parameter p : 2

Correlation Ratio R_xy : 0,92302

Correlation Ratio R_xlog(y) : 0,96553

Yield Stress tau0 : 1,2517 Pa

Viscosity eta : 0,017533 Pa·s

Carreau I

Name of Datapool: C:\US200\DEFAULT\20HMHECV.MPH

List of Data Series: 2%HMHECV

Result Data Series: Analysis 3

$y_0 - y_{inf}$

Carreau: $y = \frac{y_0 - y_{inf}}{(1 + (a \cdot x)^2)^p} + y_{inf}$, $y_0 - y_{inf} > 0$

$(1 + (a \cdot x)^2)^p$

ANALYSIS RESULTS:

Number of Input Data Points : 23

Number of Output Data Points : 23
 Regression Parameter y_0-y_{inf} : 0,78201
 Regression Parameter y_{inf} : 0,010099
 Regression Parameter a : 0,28995
 Regression Parameter p : 0,34188
 Correlation Ratio R_{xy} : 0,99865
 Correlation Ratio $R_{xlog(y)}$: 0,99936
 Zero-Shear Viscosity η_{a_0} : 0,79211 Pa·s
 Infinite-Shear Visc. $\eta_{a_{inf}}$: 0,010099 Pa·s

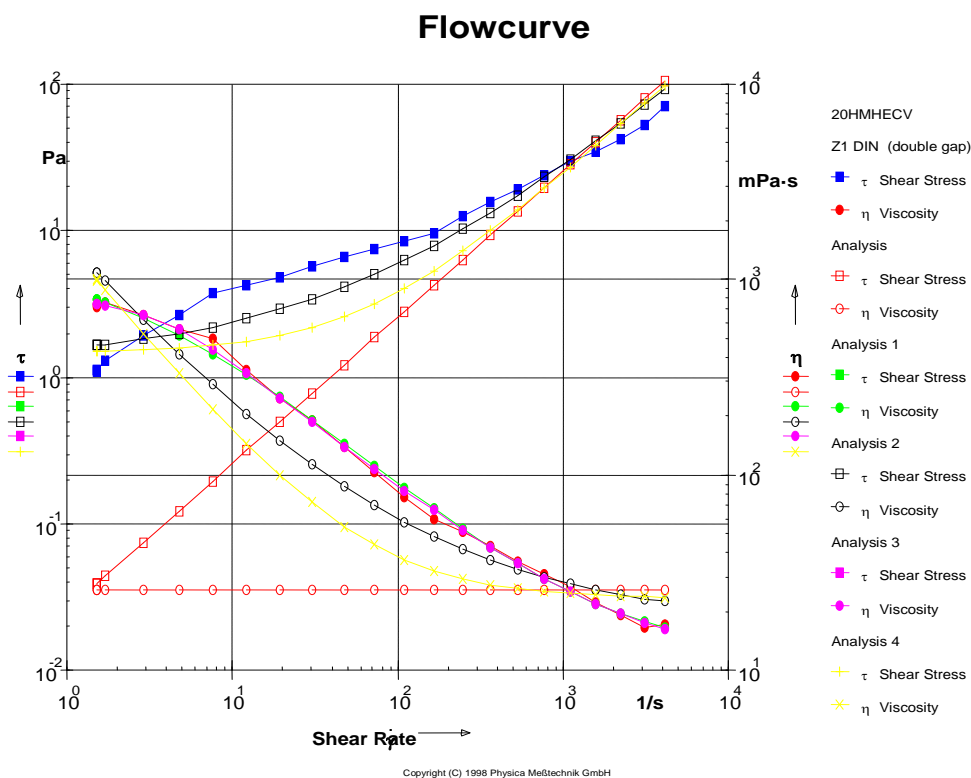


Tableau . Variation de viscosités au repos de différentes solutions de biopolymère en absence de sel.

| concentration en biopolymère | 0.5% | 1% | 1.5% | 2% |
|------------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| viscosité (mPa.s) | | | | |
| η_{HEC} | 0.011 | 0.042 | 0.090 | 0.401 |
| η_{HMHEC} | 0.075 | 0.611 | 0.792 | 1.922 |

APPENDICE D

DISSOLVING NATROSOL® HEC IN WATER

Additional information on the dissolution characteristics of the R-grade is given in the section entitled Natrosol R-Grade.

If the R-grade is not used, the following procedures are suggested for the easiest and most efficient preparation of solutions of Natrosol.

Method 1

Natrosol should be sifted slowly into the vortex of vigorously agitated water. The rate of addition should be slow enough for the particles to separate in water without lump formation, but not so slow that the solution thickens appreciably before all the solid is added. Agitation should be continued until all of the swollen or gelatinized particles are dissolved to yield a smooth solution.

Method 2

Excellent solution rates can be obtained by prewetting Natrosol with a water-miscible organic liquid before the powder is added to water. Anhydrous ethyl alcohol, higher alcohols, and ketones are suitable for this use, as are other organic liquids such as diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene glycol monobutyl ether acetate, or hexylene glycol. Ethylene glycol, however, is not recommended, as it swells the particles slightly so that they tend to stick together instead of separating as the prewetting liquid is dissolved away.

Method 3

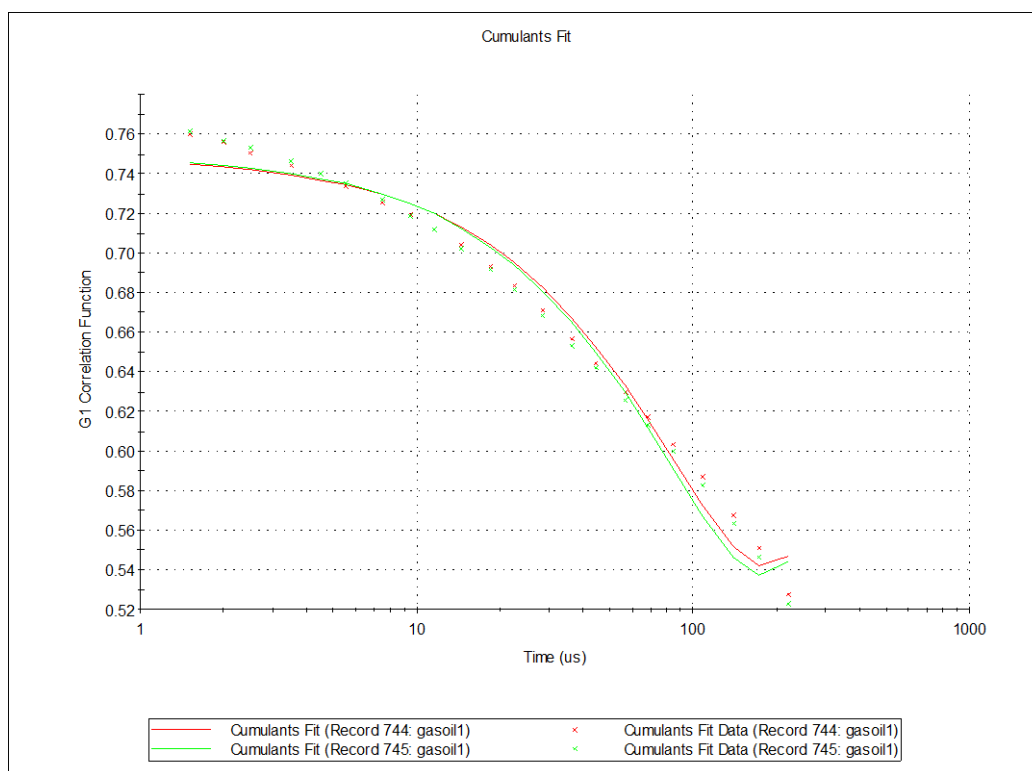
Improved solution rates can be obtained by dry-blending Natrosol with other dry materials (preferably insoluble) that are to be added to the solution. This technique effectively separates particles of Natrosol so that no lumping is experienced when the dry mix is added to water.



APPENDICE E

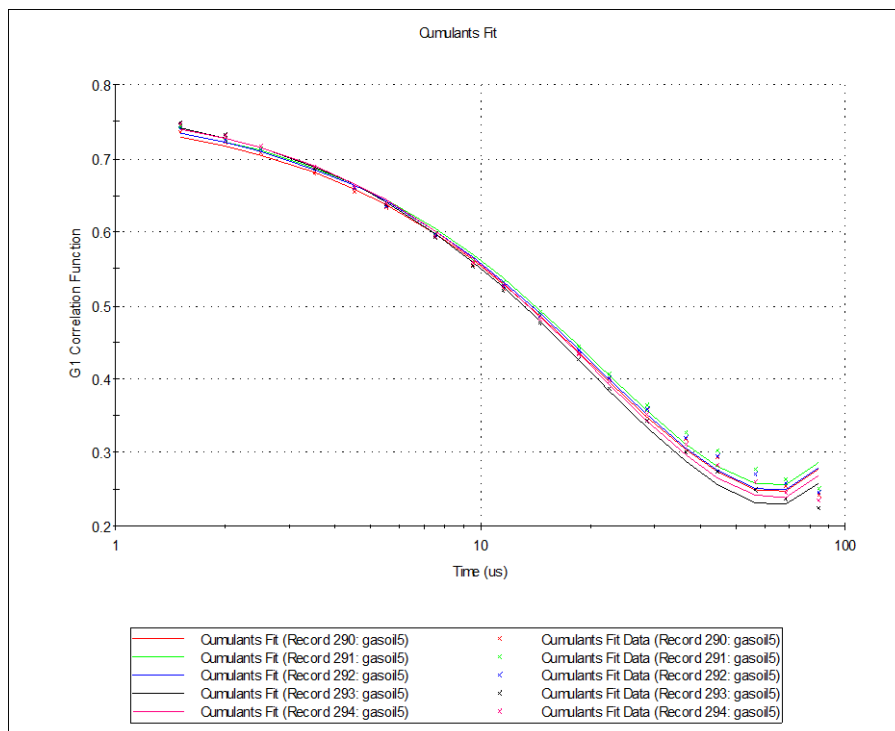
Les fits cumulants des microémulsions gasoil/DS/propa-1-ol/eau (saumure).

✓ ME'1



Les fits cumulants des microémulsions gasoil/DS/propa-1-ol/eau (saumure).

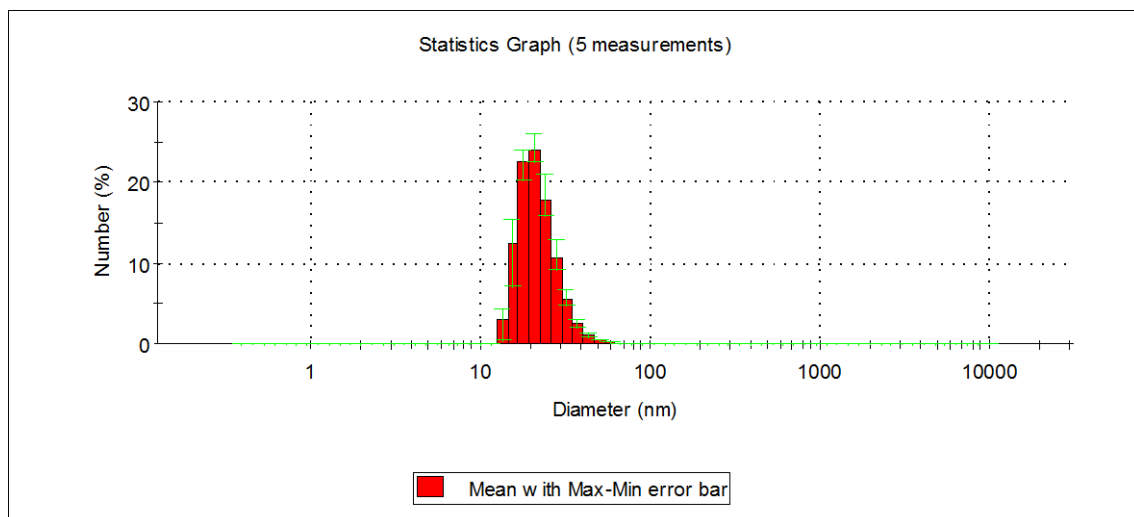
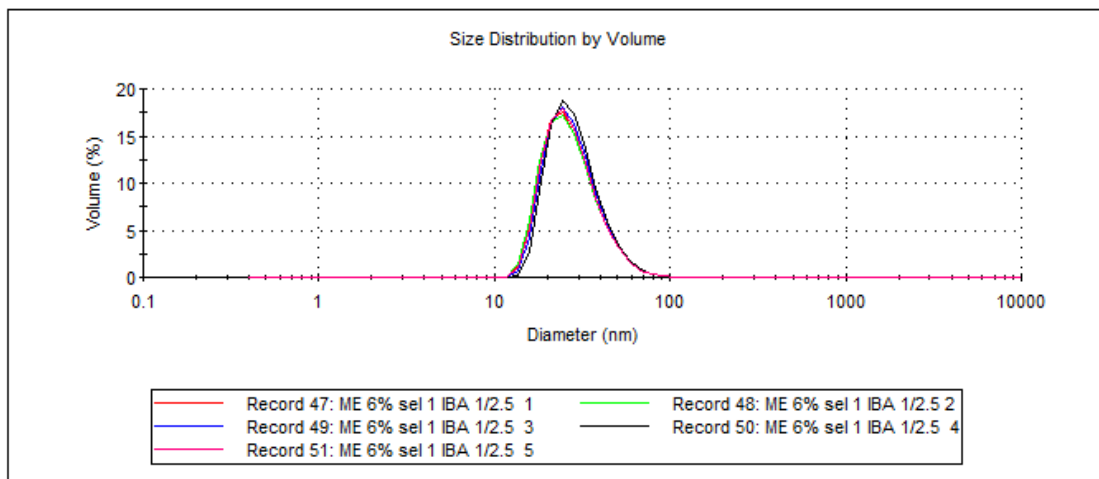
✓ ME'5



Graphe de la statique en volume des microémulsions soltrol/SDBS/butan-1-ol/saumure

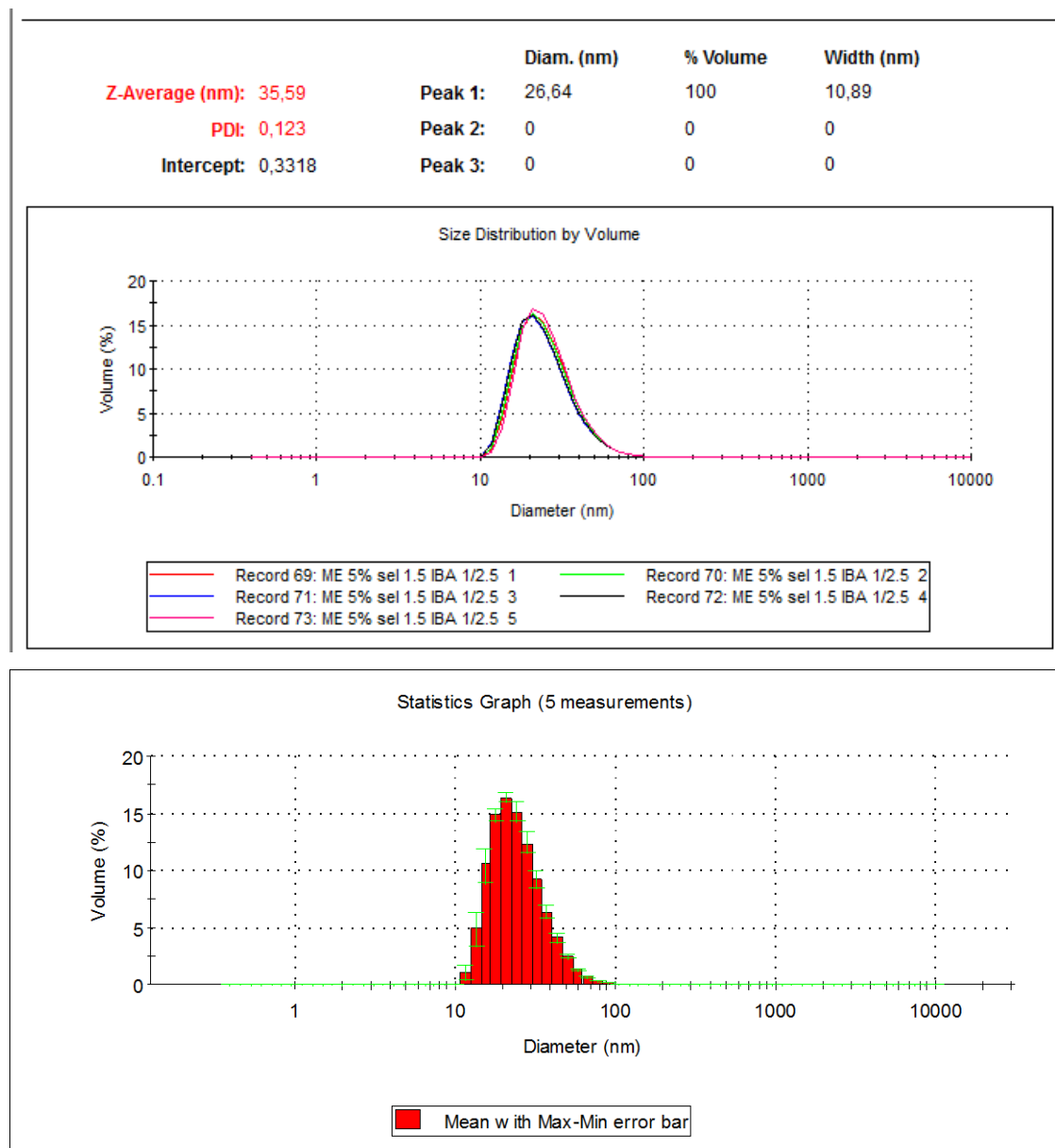
✓ ME 1

| | Diam. (nm) | % Volume | Width (nm) |
|------------------------------|----------------------|------------|--------------|
| Z-Average (nm): 36,45 | Peak 1: 28,32 | 100 | 10,74 |
| PDI: 0,159 | Peak 2: 0 | 0 | 0 |
| Intercept: 0,7046 | Peak 3: 0 | 0 | 0 |



Graphe de la statique en volume des microémulsions soltrol/SDBS/butan-1-ol/saumure

✓ ME 2



RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Kabalnov, A., Lindman, B., Olsson, U., Piculell, L., Thuresson, K., Wennerström, H., "Microemulsions in Amphiphilic and Polymer-Surfactant Systems", *Colloid Polym Sci.* V. 274, n°4, (1996), 297-308.
2. Catherin, G., Marchal, J., "Harmful Effects of Formaldehyde on the Stability of Polyacrylamide Solutions Used in Enhanced Oil Recovery", *Oil Gas Sci Technol*, V.34, n° 5, (1979), 719-732.
3. Siano, D. B., Bock, J., Myer, P., "Interactions of Water-Soluble Polymers with Microemulsions and Surfactants", Chapter 20, in Polymer Association Structures, ACS Symposium Series, V. 384, (1989), pp 328–337.
4. Foss, P., Lund, T., Boreng, R., Bjornestad, E.O., "Development and Testing of Xanthan Products for EOR-Applications in the North", *Oil & Gas Science And Technology*, V. 45, n°1, (1990), 107 – 113.
5. Nasr-El-Din, H. A., Green, K. A., Schramm, L. L., "The Alkali/Surfactant/Polymer Process: Effects of Slug Size, Core Length and a Chase Polymer", *Oil & Gas Science and Technology*, V. 49, n°. 4, (1994), pp. 359-377.
6. Langevin, D., "Polymer Surfactant Mono and Bilayers", *Oil & Gas Science and Technology*, V. 52, n° 2, (1997), 109-115.
7. Bagger, J., Orgensen, H., Coppola, L., Thuresson, K., Olsson, U., Mortensen, K., "Phase Behavior, Microstructure, and Dynamics in a Nonionic Microemulsion on Addition of Hydrophobically End-Capped Poly(ethylene oxide)", *Langmuir*, V.13, n°16, (1997), 4204-4218.

8. Filali, M., Aznar, M., Svenson, M.J., Porte, G., Appell, J., “ Swollen Micelles Plus Hydrophobically Modified Hydrosoluble Polymers in Aqueous Solutions: Decoration versus Bridging. A Small Angle Neutron Scattering Study”, J Phys. Chem. B, V.103, n°34, (1999), 7293-7301.
9. Gompper., G, Endo., Mihailescu, H., Monkenbusch, M., Richter, D., Jakobs, B., Sottmann, T., Strey, R., “ Measuring bending and rigidity and spatial renormalization in bicontinuous microemulsions. ”, Europhys. Lett. V.56, n°5, (2001), 683-689.
10. Dantas, T.N.C., Dantas Neto, A.A., Rossi, C.G.F.T., Gomes, D.A.A., Gurgel, A., “Use of microemulsion systems in the solubilization of petroleum heavy fractions for the prevention of oil sludge waste formation. Energy Fuels. ”, Energy Fuels, V. 24, n°4 (2010), 2312-2319.
11. GHARBI, R., “Application of an expert system to optimize reservoir performance.” Journal of Petroleum Science and Engineering, V. 49, n° 3-4, (2005), 261-273.
12. Hou, J., Zhang, S.K., Du, Q.J., Li., Y.B., “ A streamline-based predictive model for enhanced-oil-recovery potentiality. ”, Journal of Hydrodynamics, Series B, vol. 20, n° 3, (2008), 314-322.
13. Hongyan, W., Xulong, C., Jichao, Z., Aimei, Z.G., “Development and Application of the Surfactant-Polymer Flooding System for Shengli oilfield”, Journal of Petroleum Science and Engineering, V.65, n°1-2, (2009), 45-50.
14. Liu, S., Miller, C.A., Feng Li, R., Hirasaki, G., “Alkaline/ Surfactant/Polymer Processes: Wide Range of Conditions for Good Recovery.”, SPE Journal, V.15, n° 02, (2010), 282 - 293.
15. Tadros, Th. F., “Surfactants”, Academic Press Inc, Londres, (1984), 342.
16. Goddard D. E, “Application of polymer–surfactant systems”, Chapter 4, In: Interaction of surfactants with polymers and proteins. Goddard ED, Ananthapadmanabhan KP, CRC, Boca Raton, (1993), 395–413.
17. Kwak, J. C. T., “Polymer - Surfactant systems”, Marcel Dekker, editions, New York, (1998).
18. Green, D. W., Willhite, G. P., “Enhanced Oil Recovery ”, Society of Petroleum Engineers, editiond, Dallas, TX (1998), 243.

19. Peterson, D.S., "Practical Guide to Industrial Metal Cleaning", Carl Hanser Verlag GmbH & Co, editions, (1997), 213.
20. McLaughlin, M.C., Zisman, A. S., "The Aqueous Cleaning Handbook: A Guide to Critical-Cleaning Procedures, Techniques and Validation", Morris-Lee, edition, Group, Rosemont, NJ, (1998), 130.
21. Mackay, R. A., "solubilization", In Nonionic Surfactants: Physical Chemistry, Schick, J. M., edition Surfactants Sciences Series, vol. 23, Marcel Dekker, New York, (1986), 297-367.
22. Oldenhove de Guertechin, L., "Surfactants: Classification", in: Handbook of detergents, Broze, G., Marcel Dekker Inc Ed., New York, (1999), 7-46.
23. Neto, V., "Nouvelles Méthodes d'Elaboration de Tensioactifs Glycosylés par Métathèse Croisées et Cycloaddition 1, 3-Dipolaire", thèse de doctorat de l'Université de Limoges, (2007).
24. Larpent, C., "Tensioactifs", Techniques de l'Ingénieur, K342, Paris, (1995).
25. Antón-Salager, R., "Contribution a L'étude du Comportement de Phase des Systèmes : Mélanges de Surfactifs-Eau-Huile", thèse de doctorat de l'université de Pau, France (1992).
26. Nogueira Duarte, L. de Jésus., "Extraction a Deux Phases Aqueuses a L'aide d'alcools Polyethoxyles en Vue de l'Elimination de Polluants Organiques et d'Ions Metalliques ", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France (2005).
27. Benrraou, M., Bales, B. L., Zana, R., "Effect of the Nature of the Counterion on the Properties of Anionic Surfactants. 1. CMC, Ionization Degree at the Cmc and Aggregation Number of Micelles of Sodium, Cesium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrapropyl Ammonium, and Tetrabutylammonium Dodecyl Sulfates", J. Phys. Chem. B, V.107, n°48, (2003), 13432-13440.
28. Wakamatsu, T., Fuerstenau, D.W., Effect of hydrocarbon chain length on the adsorption of sulfonates at the solid/ water interface "In Adsorption from Aqueous Solution", W. J. Weber and E. Matijevic, American Chemical Society, Washington, DC, (1968), 161-172.
29. Sébastien, J., "Les Systèmes Autoémulsionnant pour l'Administration Orale de Principes Actifs Lipophiles : Influence de la Formulation Sur les Aspects

- Biopharmaceutiques”, Faculté de pharmacie de Chantenay-Malabry, Université Paris XI, Unité de formation et de recherche, Garrigue, (2001-2002).
30. Mathias, T.C.G., “Soaps and detergents.” In Adams RM, editor, Occupational skin disease, 3rd edts New York: Grune & Stratton, (1999), 353–370.
 31. Berthod, A., “Mise au Point des Structures Physicochimiques des Milieux Dispersés, Micelles, Emulsion et Microémulsion”, *J. chem phys*, Lyon, V. 80, n°5, (1983).
 32. Evans, F., Wennerstrbm, H., “The Colloidal Domain, Where Chemistry, Biology and Technology Meet”, *Advances in Interfacial Engineering Series*, VCH Publishers Inc, New York, (1994).
 33. Schramm, L. L., “Surfactants, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry”, L. L.Schramm, edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2000, p. 569.
 34. Isaelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W., “Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers ”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.2*, V. 72, n° 1, (1976), 1525-1568.
 35. Rosen, M.J., Dahanayake, M., “Industrial Utilization of Surfactants: Principles and Practice”, AOCs Press, editions, Champaign, (2000), 176.
 36. Holmberg, A., Piculell, L., Nydén, M., “Effects of an Amphiphilic Graft Copolymer on an Oil-Continuous Microemulsion”, *Molecular Self-Diffusion and Viscosity*, *J. Phys. Chem. B*, V.106, n° 10, (2002), 2533-2544.
 37. Holmberg, K., Jonsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., “Surfactants and Polymers in Aqueous Solution”, Second Ed., John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, England (2003).
 38. Krafft, F., Wiglow, H., “Über das Verhalten der Fettsäuren, Alkalien und der Seifenin Gegenwart von Wasser. III Die Seifen als Krystalloide”, In: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* V. 28, (1895), 2566-2573.
 39. Kunieda, K., Shinoda, K., “Phase Behavior In Systems Of Nonionic Surfactant/ Water/ Oil Around the Hydrophile-Lipophile-Balance-Temperature (HLB-Temperature) ” *J. Dispersion Science and Technology*, V. 3, n° 3, (1982), 233-244.
 40. Griffin, W.C., “Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants”, *J. Soc.Cosmet. Chem*, V. 5, n°4, (1954), 249-256.

41. Danielsson, I., Lindman, B., "The definition of microemulsion", Colloids and Surfaces, V. 3, n° 4, (1981), 391–392.
42. Becher, P., Fishman, M. M., "Emulsions—Theory and Practice", Journal of The Electrochemical Society, V. 106, n°4, (1959), 108C.
43. Guering, P.H., "Etude Structurale des Microémulsion par Effet Keer et Resonance Magnetique Nucléaire ", thèse de doctorat de l'université Paris-sud, (1985).
44. Schulman Jh., Riley Dp., "X-Ray Investigation of the Structure of Transparent Oil-Water Disperse Systems", J Colloid Sci, V.3, n° 4, (Aug 1948), 383-405.
45. Hall, Denver G., John Mitchell,D., "Mechanical model for a spherical interface with low tension", Chem. Soc, Faraday Trans 2: Molecular and Chemical Physics, V. 79, n° 2, (1983), 185-193.
46. Gerbacia, W., Rosano, H.L., "Microemulsions: Formation and Stabilization", Colloid Interface SCi., V.44, n° 2, (1973), 242-248.
47. Ruckenstein, E., Nagarajan, R., "Critical micelle concentration. A transition point for micellar size distribution", J. Phys. Chem. V.79, n° 24, (1975), 2622–2626.
48. Stecker, L.M., Benedek, G.B., "Theory of Multicomponent Micelles and Microemulsion", Phys. Chem., V.88, n°26, (1984), 6519.
49. Laughlin, R.G., "The Aqueous Phase Behaviour of surfactants", Academic press Edit, London, (1994), 397.
50. Winsor, P.A., "Hydrotropy, Solubilisation and Related Emulsification Processes" Trans Faraday Soc., V.44, (1948), 376-398.
51. Ruckenstein. E, " Phase behavior of microemulsions: The origin of the middle phase, of its chaotic structure and of the low interfacial tension. ", in Surfactants in solution, K.L. Mittal and B. Lidman, Ed ,Plenum Press, V.3, New York (1984), 1551-1582.
52. Salager, J.L., Anton, R., Anderez, J.M., Aubry, J.M., "Formulation des microémulsions par la méthode de HLD ", Technique de l'Ingénieur, J 2157, (2001).
53. Paruta Tuarez, E. A., "Emulsions Inverses tres Concentrees Formulation, Comportement Rheologique et Modelisation", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France (2010).

54. Ober, R., Taupin, C., "Interactions and Aggregation in Microemulsions. A small-angle neutron scattering study", *J. Phys. Chem*, V.84, n°19, (1980), 2418- 2422.
55. Bourrel, M., Chambu, C., "The Rules for Achieving High Solubilization of Oil Andbrine by Amphiphilic Molecules", *Soc. Pet. Eng. J.*, V.23, n°2, (1983), 327-338.
56. Bourrel, M., Schecheter, R.S., "Microemulsions and Related Systems", M. Dekker, New York (1988).
57. Kahlweit, M., Strey, R., Busse, G., "Weakly to Strongly Structured Mixtures", *Physical Review E*, V.47, n°6, (1993), 4197-4209.
58. Poré, J., "Emulsions, Microémulsions, Emulsions Multiples.", Editions Techniques des Industries des Corps Gras, Neuilly, (1992), 20-75.
59. 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.
60. Healy, R.N., reed, R.L., Stenmark, D.G., "Multiphase Microémulsions Systems", *Soc. Pet. Eng. J*, V. 16, n° 3 ,(1976), 147-160.
61. Ruckenstein, E., Chi, C. H., "Stability of microemulsions", *Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, V. 71, (1975), 1690-1707.
62. Shinoda, K., Kunieda, H., "Phase Properties of Emulsions : PIT and HLB. Dans *Encyclopedia of Emulsion Technology*", Becher, P., M. Dekker, NewYork, V.1, (1983).
63. M. Kahlweit, " microemulsions " *science*, V. 240, n° 4852, (1988), 617-621.
64. Van Nieuwkoop, J., Snoei, G., "Phase Diagrams and Composition Analyses in the System Sodium Dodecyl Sulfate/Butanol/Water/Sodium Chloride/Heptane", *J. Colloid Interface Sci.*, V. 103, n°2, (1985), 400-416.
65. Mitra, R.K., Paul, B.K., "Effect of Temperature and Salt on the Phase Behavior of Nonionic and Mixed Nonionic-Ionic Microemulsions with Fish-Tail Diagrams", *J. Colloid Interface Sci.*, V.291, n°2, (2005), 550-559.
66. Komesvarakul, N., Sanders, M.D., Szekeres, E., Acosta, E.J., Faller, J.F., Mentlik, T., Fisher, L.B., Nicoll, G., Sabatini, D.A., Scamehorn, J.F., "Microemulsions of Triglyceride-Based Oils: The Effect of Co-Oil and Salinity on Phase Diagrams", *J. Cosmetic Sci.*, V.57, n°4, (2006), 309-325.

67. Qin, C., Chai, J., Chen, J., Xia, Y., Yu, X., Liu, J. " Studies on the phase behavior and solubilization of the microemulsion formed by surfactant-like ionic liquids with ϵ - β -fish-like phase diagram ". *Colloid and Polymer Sci.*, V.286, n°. 5, (2008), 579-586.
68. Yu, X.Y., Chai, J.L., Li, H.L., Xia, Y., Liu, J., Chen, J.F., Qin, C.K., "Phase Diagrams and Solubilization of Chlorocarbons in Chlorocarbon/Water/Anionic Surfactant/Alcohol Microemulsion Systems", *J. Disper. Sci. Tech.*, V.30, n°10, (2009), 1506-1510.
69. Ruth, H., Attwood, D., Ktisis, D., Taylor C.J., "Phase Studies and Particle Size Analysis of Oil-In-Water Phospholipid Microemulsions", *Int J Pharm*, V. 116, n°2, (1995), 253-261.
70. El-Nokaly, M., Hiler, G., McGrath, J., "Solubilization of Water and Water-Soluble Compounds in Triglycerides", in *Microemulsions and Emulsions in Foods*, El-Nokaly, M., Cornell, D., Eds., ACS Press, Washington, DC, (1991).
71. Friberg, S., Lapczynska, I., Gillberg, G., " Microemulsions containing nonionic surfactants—The importance of the pit value " *J. Colloid interface Sci*, V. 56, n° 1, (1976), 19-32.
72. Jakobi, G., Lohr, A., Schwuger, M.J., Jung, D., Fischer, W.K., Gerike, P., Kunstler, K., "Detergents". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Fifth, completely revised edition)*, Gerhartz, W., Ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, (1985) , 315-448.
73. Jarroux, N « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications » *Techniques de l'ingénieur*, AM3580, Paris, Lavoisier, éditions, France, (2008).
74. Fontanille, M., Gnanou, Y., "Chimie et Physico-Chimie des Polymères, 2^{ème} et 3^è Cycles ", Bordeaux 1, (2002). Mitchell, J.R., "Rheology of Polysaccharides Solutions and Gels", In *Polysaccharides in foods*, Blanshard, J.M.V and Mitchell, J.R., eds, Butterworth, London ,(1979), 51-72.
75. Grosse, L., "Cellulose derivatives", in *S.T.P. PHARMA*, V. 6 (hors serie), (1990), 83-86.
76. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W., "Etherification of Cellulose", In *Comprehensive Cellulose Chemistry*, WILEY-VCH, eds, V.2, (1998), 207–248.

77. Bhattacharya, A., "Radiation and Industrial Polymers", Progress in Polymer Science, V.25, n° 3, (2000), 371-401.
78. O'Connor, S.M., Gehrke, S.H., "Particle Size Distribution Analysis as a Characterization Method for Gel Particles Produced in Suspension Reactors", Polymers, V.42, n°4, (2001), 1541-1546.
79. Richardson, S., Gorton, L., "characterisation of the Substituent Distribution in Starch and Cellulose Derivatives", Analytica Chimica Acta, V. 497, n° 1-2, (2003), 27–65.
80. Crössmann, F., Klaus, W., "Wasserlösliche Celluloseäther im Spiegel der Anwendungstechnik". Collection of publication of a group of authors of Kalle, branch of Hoechst AG, Wiesbaden-Biebrich, V.8, (1974), 875–878.
81. Mitchell, J. R., blanshard, J. M. V., rheological pproperties of alginate gels, Journal of Texture Studies, V. 7, n°2, (1976), 219-234.
82. De Gennes, P. G., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, 1er edition New York (November 1979), 324.
83. Southwick, J. G., Jamieson, A. M., Blackwell, J., "Quasi-Elastic Light Scattering Studies of Semidilute Xanthan Solutions ", Macromolecules, V.14, n° 6, (1981), 1728 – 1732.
84. Bouldin, M., Kulicke, W., Kehler, H., "Prediction of the Non-Newtonian Viscosity and Shear Stability of Polymer Solutions", Coll. Polym. Sci., V.266, n° 9, (1988), 793-805.
85. Choi, Y., Maken, S., Lee, S., Chung, E., Park, Jinwon., Min, Byoungryul., "Characteristics of Water-Soluble Fiber Manufactured from Carboxymethylcellulose Synthesis", Korean Journal of Chemical Engineering, V.24, n° 2, (2007), 288-293.
86. Kumar, R., Choudhary, V., Mishra, S., Varma, IK., Mattiason, B., "Adhesives and Plastics Based on Soy Protein Products ", Ind. Crop Prod. V.16, n° 3, (2004), 155–172.
87. Vandam, J., Deklerkengels, B., Struik, P., Rabbinge, R., "Securing Renewable Resource Supplies for Changing Market Demands in a Bio-Based Economy", Ind. Crop Prod, V.21, n°1, (2005), 129–144.
88. Okada, M., "Chemical Syntheses of Biodegradable Polymers", Prog. Polym. Sci, V.27, n° 1, (2002), 87–133.

89. Warwel, S., Bruse, F., Demes, C., Kunz, M., Klaas, MRG, "Polymers and surfactants on the basis of renewable resources ". *Chemosphere* V. 43, n°1, (2001) 39-48.
90. Thakur, B.R., Rakesh, K.S., Handa K.H., "Chemistry and uses of pectin-A review ", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, V. 37, n° 1, (1997), 47-73.
91. Axelos, M.A.V., Thibault, J.F., "Influence of the substituents of the carboxyls groups and the rhamnose content on the properties and flexibility of pectins". *International Journal of Biological Macromolecules* V.13, n°2, (1991), 77-82.
92. De Gennes, P. G., " Polymers at an interface; a simplified view " , *Advances in Colloid and Interface Science* V. 27, n° 3-4, (1987),189-209.
93. Mongondry, P., "Structure et Comportement Rhéologique des Suspensions Aqueuses de La pectine en Présence de Plusieurs Additifs", Université du Maine - Le Mans, France, (2003).
94. Tadros, T., "Interaction Forces Between Particles Containing Grafted or Adsorbed Polymer Layers", *Adv. Coll. Int. Sci.*, V.104, n° 1-3,(2003), 191-226.
95. Grandou, P., Pasteur, Paul., "Peinture Et Vernis", Hartmann Edition, France, (1966).
96. M'bodj, O., Kbir Ariguib, N., Trabelsi Ayadi, M., Magnin A., "Plastic and Elastic Properties of the Systems Interstratified Clay–Water–Electrolyte–Xanthan", *J. Colloid Interface Sci.*, V.273, n° 2, (2004), 675–684.
97. Egal, M., "Structure and Properties of Cellulose/Naoh: Aqueous Solutions, Gels and Regenerated Objects", Ecole Doctorale Sfa, Ecole Des Mines: Paris, (2006).
98. Gu, J.D., "Microbiological Deterioration and Degradation of Synthetic Polymeric Materials: Recent Research Advances", *Int. Biodeter. Biodegr.*, V.52, n° 2, (2003), 69–91.
99. Auras, R., Harte, B., Selke, S., "An Overview of Polylactides as Packaging Materials", *Macromol, Biosci*, V.4, n° 9, (2004), 835–864.
100. Nikas, Y.J., Blankschtein, D., "Complexation of Nonionic Polymers and Surfactants in Dilute Aqueous Solutions", *Langmuir*, V.10, (1994), 3512–3528.

101. Ranganathan, S., Kwak, J.C.T., "Effect of Polymer Charge Density on the Phase Behavior of Sodium Poly (Acrylate-Co-Acrylamide)-DTAB Systems", *Langmuir*, V.12, (1996), 1381-1390.
102. Bloor, D.M., Mwakibete, H.K.O., Wyn-Jones, E., "EMF Studies Associated with the Binding of Cetyltrimethylammonium Bromide to the Polymers Poly (Propylene Oxide), Poly (Vinylmethylether), and Ethyl (Hydroxyethyl) Cellulose", *J. Colloid Interface Sci.*, V.178, (1996), 334-338.
103. Holmberg, K., *Novel Surfactants: Synthesis, Applications and Biodegradability*, Surfactant Science Series V. 74, Marcel Dekker (editions), New York, (1998).
104. Mandeep, S. Bakshi., Rajinderpal, K., Ishpinder, K., Rakesh, K. M., Pankaj, S., Hidekazu, D., "Unlike surfactant-polymer interactions of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate with water-soluble polymers", *Colloid and polymer science*, V. 281, n° 8, (2003), 716-726.
105. Caputo, M., "Effect of Temperature on the Viscoelastic Behaviour of Entangled Solutions of Multisticker Associating Polyacrylamides", *Polymer*, V.45, (2004), n° 1, 231-240.
106. Laschet, M., Plog J. P., Clasen, C., Kulicke, W.M., "Examination of the Flow Behaviour of HEC and Hmhec Solutions Using Structure-Property Relationships and Rheo-Optical Methods", *Colloid Polym Sci.*, V.282, n° 4, (2004), 373-380.
107. Guo, W., Sun, Y.W., Luo G.S., Wang, Y.J., "Interaction of PEG with Ionic Surfactant SDS to form Template for Mesoporous Material", *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects*, V.252, n° 1, (2005), 71-77.
108. Dadilva, R.C., Loh, W., Olofsson, G., "Calorimetric Investigation of Temperature Effect on the Interaction Between Poly (Ethylene Oxide) and Sodium Dodecylsulfate in Water", *Thermochim Acta*, V.417, (2004), n° 2, 295-300.
109. Bernazzani, L., Borsacchi, S., Catalano, D., Gianni, P., Mollica, V., Vitelli, M., Asaro, F., Feruglio, L., "On the Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Oligomers of Poly (Ethylene Glycol) in Aqueous Solution", *J.Phys.Chem.B*, V.108, n° 26, (2004), 8960-8969.

110. Dai, S., Tam, K. C. "Laser light scattering and isothermal titration calorimetric studies of poly(ethylene oxide) aqueous solution in presence of sodium dodecyl sulfate", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.292, n°1, (2005), 79–85.
111. Wittgren, B., Stefansson, M., Porsch, B., "Interactions between Sodium Dodecyl Sulphate and Non-Ionic Cellulose Derivatives Studied by Size Exclusion Chromatography with Online Multi-Angle Light Scattering and Refractometric Detection", *Journal of Chromatography A*, V.1082, n° 2, (2005), 166–175.
112. Tedeschi, A.M., Busi, E., Basosi, R., Paduano, L., D'Errico, G., "Influence of the Alkyl Tail Length on the Anionic Surfactant-PVP Interaction", *J Solution Chem*, V.35, n° 7, (2006), 951–968.
113. Yan, P., Xiao J., "Polymer Surfactant Interaction: Differences between Alkyl Sulfate and Alkyl Sulfonate", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V.244, n°1-3, (2004), 39-44.
114. Jones, M.N., "The Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyethylene", *J Colloid Interface Sci*, V.23, n°1, (1967), 36-42.
115. Adler, J.J., Singh, K.P., Patist, A., Rabinovich, I.Y., Shah, O.D., Moudgil, M.B., "Correlation of Particulate Dispersion Stability with the Strength of Self-Assembled Surfactant Films", *Langmuir*, V.16, n° 8, (2000), 7255-7262.
116. Shirahama, K., Tsuji, K., Takagi, T., "Free-boundary Electrophoresis of Sodium Dodecyl Sulfate-Protein Polypeptide Complexes with Special Reference to SDS-Polyacrylamide Gel Electrophoresis", *J. Biochem*, V.75, n°2, (1974), 309-319.
117. Cabane, B., "Structure of Some Polymer-Detergent Aggregates in Water", *J. Phys. Chem*, V.81, n°17, (1977), 1639- 1645.
118. Krister Holmberg, Bo Jönsson, Bengt Kronberg, Björn Lindman, "Introduction to Surfactants", In *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, 2nd edition, Bengt Kronger - West Sussex (2002), 277.
119. Diamant, H., Andelman, D., "Self-Assembly in Mixtures of Polymers and Small Associating Molecules", *Macromolecules*, V.33, n°21, (2000), 8050-8061.
120. Olivier, A., "Interaction Polymère Hydrosoluble-Tensioactif. Contribution à l'Etude de l'Effet de l'Hydrophobie de Polymère", thèse nouveau doctorat, université de Strasbourg, France, (1995).

121. Chamouleau, F., Coulon, D., Girardin, M., Ghoul, M., "Influence of water activity and water content on sugar esters lipase-catalyzed synthesis in organic media", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, V.11, n° 4, (2001), 949-954.
122. Hoar, T.P., Schulman, J.H., "Transparent Water in Oil Dispersions: the Oleopathic Hydromicelle", *Nature*, V.152, n° 3847, (1943), 102 – 103.
123. Acosta, E., "Modeling And Formulation of Microemulsions: The Net-Average Curvature Model and the Combined Linker Effect", Doctor of Philosophy, University of Oklahoma Graduate College, (2004), 1-2.
124. 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.
125. Da-Kuang Han, Cheng-Zhi Yang, Zheng-Qing Zhang, Zhu-Hong Lou, You-Im Chang, "Recent Development of Enhanced Oil Recovery in China", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V.22, n° 1-3, (1999), 181–188.
126. Gharbi, R.B.C., "An Expert System for Selecting and Designing EOR Processes", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V.27, n° 1-2, (2000), 33-47.
127. Liu, Q., Dong, M., Zhou, W., Ayub, M., Zhang, Y.P., Huang, S., "Improved Oil Recovery by Adsorption–Desorption in Chemical Flooding", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V.43, n° 1, (2004), 75-86.
128. Gharbi, R., "Application of an Expert System to Optimize Reservoir Performance", *Journal of Petroleum Science And Engineering*, V.49, n° 3-4, (2005), 261-273.
129. Pires, A.P., Bedrikovetsky, P.G., Shapiro, A.A., "A Splitting Technique for Analytical Modelling of Two-Phase Multicomponent Flow in Porous Media", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V. 51, n° 1-2, (2006), 54-67.
130. Hognesen, E.J., Standnes, D.C., Austad, T., "Experimental and Numerical Investigation of High Temperature Imbibitions into Preferential Oil-Wet Chalk", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V. 53, (2006), n° 1-2, 100-112.

131. HOU, J., ZHANG, S.K., DU, Q.J., LI, Y.B., "A Streamline-Based Predictive Model for Enhanced-Oil-Recovery Potentiality", *Journal of Hydrodynamics, Series B*, V.20, n°3, (2008), 314-322.
132. Samanta, Abhijit., Ojha, Keka; Sarkar, Ashis; Mandal, Ajay,. "Surfactant and Surfactant-Polymer Flooding for Enhanced Oil Recovery", *Advances In Petroleum Exploration And Development*, V.2, n°1, (2011), 13-18.
133. 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.
134. Gabitto, J., "Surfactant-Polymer Interaction for Improved Oil Recovery", *Fossil energy*, Prairie view A&M University, Texas, (1998).
135. Santanna, V.C., Curbelo, F.D.S., Castro Dantas, T.N., Dantas Neto, A.A., Albuquerque, H.S., Garnica, A.I.C., "Microemulsion flooding for enhanced oil recovery", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, V.66, n° 3-4, (2009), 117–120
136. Gogarty, W.B., Tosch, W.C., "Miscible-Type Waterflooding: Oil Recovery with Micellar Solutions", *J. Pet. Technol*, V.20, n° 12, (1968), 1407-1414.
137. Cayias, J.L., Schechter, R.S., Wade, W.H., "Modeling Crude Oils for Low Interfacial Tension", *Society of Petroleum Engineers Journal*, V.16, n° 16, (1976), 351-357.
138. Bourrel, M., Lipow, Andrew.M., Wade, W. H., Schechter, R. S., Salager, Jean-Louis., "Properties of Amphiphile/Oil/Water Systems at an Optimum Formulation-For Phase Behavior ", *Conference Paper, The 53rd Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers or Aime*, Hold In Houston, Texas, (1-3 Oct 1978).
139. Salager, J.L., Morgan, J., Schechter, R.S., Wade, W.H., Vasquez, E., "Optimum Formulation of Surfactant-Oil-Water Systems for Minimum Tension and Phase Behavior", *Soc. Petrol. Eng. J.*, V.19, (1979), 107-115.
140. Hall, A.C., "Interfacial Tension and Phase Behavior in Systems of Petroleum Sulfonate/Brine/N-Alkane", *Colloid and Surfaces*, V.1, (1980), 209-228.
141. Baviere, M., Schechter, R., Wade, W., "The Influence of Alcohols on Microemulsion Composition", *J. Colloid Interface Science*, V.81, (1981), 266-299.

142. Graciaa, A., Barakat, Y., Schechter, R., Wade, W.H., Yiv, S., "Emulsion Stability and Phase Behavior for Ethoxylated Nonyl Phenol Surfactants", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.89, n°1, (1982), 217-225.
143. Baviere, M., Glenat, P.P., Plazanet, V., Labrid, J., "Improvement of the Efficiency / Cost Ratio of Chemical EOR Processes by Using Surfactants, Polymers, and Alkalis in Combination", SPE/DOE 27821, SPE Ninth Symposium on Imp. Oil Rec., Tulsa, OK, (1994), April 17–20.
144. Poettmann, F.H., "Microemulsion in Flooding in Improved Oil Recovery", Interstate compact commission, Oklahoma city, (1983), 173-250.
145. Fotland, P., Skauge, A., "Ultralow Interfacial Tension as A Function of Pressure", *J. Dispersion Science and Technology*, V.7, n°5, (1986), 563-579.
146. Moulu, J.C., "Mobilization of Oil Ganglia by a Surfactant Analysis of Bank Formation" *Oil & Gas Science And Technology*, V.39, n°1, (1984), 67-78.
147. Ybarakat, L.N., Fortney, R.S., Schechter, W.H., Wade, S.H., Alpha-olefin sulfonates for enhanced oil recovery , 2^{ème} colloque europeen Recuperation Assistee du Petrole, Paris 8-10 novembre (1982), 11-20.
148. Voca, B.R., Canselier, J.P., Noik, C., Bavière M., "Three-phase behavior of brine/alkane/alcohol/alpha-olefinsulfonate mixtures", in Three-phase behavior of brine/alkane/alcohol/alpha-olefinsulfonate mixtures, V. Degiorgio, edition, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, V. 76, (1988), 144-152.
149. Barakat, Y., Fortney, L.N., Lalanne-Cassou, C., Schechter, R.S., Wade, W.H., Yiv, S., "The Phase Behavior of Simple Salt-Tolerant Sulfonates ", *Soc. Pet. Eng. J.*, V.23, n° 6, (1983), 913-918.
150. Schechter, R.S., Wade, W.H., Weerasooriya, U., Weerasooriya, V., "Synthesis and Performance of I comer-free Secondary Alkane Sulfonate Surfactants", *J. Disp. Sci. Technol.*, V.6, n° 2, (1985), 223-235.
151. Ganzuo, L., Limin, Z., Guiying, X., Qiang, S., Hongzhi, M., "Current Tertiary Oil Recovery in China", *Journal of Dispersion Science and Technology*, V.21, n° 4, (2000), 367-368.
152. 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.
153. 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.
 154. Baviere, M., Defives, D., Labrid, J., Minssieux, L., “ Research Lines in Enhanced Oil Recovery by Surfactants ”, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, V. 42, n° 3, (1987), 327-346.
 155. Rivas, Hercilio., Xiomara Gutiérrez, And José Luis Ziritt, Raquel E. Antón And Salager, J.L., “Microemulsion and Optimal,Formulation Occurrence in pH-Dependent Systems as Found in Alkaline-Enhanced Oil Recovery”, chapitre 15 in Industrial Applications of Microemulsions, C. Solans and H. Kunieda, Editions., Dekker New York (1997) pp 305-329.
 156. Babadagli, T., “Evaluation of EOR Methods for Heavy-Oil Recovery in Naturally Fractured Reservoirs”, Journal of Petroleum Science and Engineering, V.37, n° 1-2, (2003), 25–37.
 157. Babadagli, T., “Mature field development—a Review. SPE, No.93884, SPE Europec/EAGE, Annual Conference, Madrid, Spain, 13-16, (June 2005), 1-20.
 158. Gurgel, A., Moura, M.C.P.A., Dantas, T.N.C., Barros Neto, E.L., Dantas Neto, A.A., “A Review on Chemical Flooding Methods Applied in Enhanced Oil Recovery”, Brazilian Journal Of Petroleum And Gas, V.2, n°2, (2008), 83-95.
 159. Holmberg, K., “Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry”, kJohn Wiley & Sons Ltd, V.1-2, New Yor (2002).
 160. Binks, B.P., Espert, A., Fletcher, P.D.I., Soubiran, L., “Phase Behaviour of Microemulsions Stabilised by Double Chain Cationic Surfactants and Alcohol Co-Surfactants Colloids and Surfaces”, A: Physicochem. Eng. Aspects, V.212, n° 2-3, (2003), 135-145.
 161. Mitra, Rajib K., Paul, Bidyut K., “Effect of Temperature and Salt on the Phase Behavior of Nonionicand Mixed Nonionic–Ionic Microemulsions

- with Fish-Tail Diagrams ”, Journal of Colloid and Interface Science, V.291, n° 2, (2005), 550–559.
162. Lannibois, Drean. H., Bendejacq, D., Morvan, D.M., “Composés tensio-actifs de la famille des sulfobétaines, leur préparation et leur Application, Notamment à la Récupération Assistée du Pétrole., Invention Ep2102305 A2, [WO2008090267A2](#), USA, (2009).
 163. Sheng, J.J., “Optimum Phase Type and Optimum Salinity Profile in Surfactant Flooding”, Journal of Petroleum Science and Engineering, V.75, n° 1-2, (2010), 143–153.
 164. Shinoda, K., Shibata, Y., “Principles for the Attainment of Minimum Oil-Water Interfacial Tension by Surfactants: The Characteristics of Organized Surfactant Phase”, Colloids and Surfaces, V.19, n° 2-3, (1986) 185-196.
 165. Hoffmann, H., “Hundred Years of Colloid Science Fascinating Phenomena in Surfactant Solutions”, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem, V.98, n°11, (1994), 1433-1455.
 166. Djedri, Safia., Issaadi, Rachid., Le Cerf, Didier., Picton, Luc., Moulai-Mostefa, Nadji., “ Surfactants Synthesis Using Petroleum Fractions and Crude Oil: Application in Microemulsion Formulation ”, Journal of Dispersion Science and Technology, V. 31, n° 7, (2010), 877–882.
 167. Gilbert, E. E., “Recent Developments in Preparative Sulfonation and Sulfation”, Synthesis, V.1969, n° 1, (1969), 3-10
 168. Kachmar, O.S., Badan, A.N., Kachmar, B.V., Kopchik, P.D., “Increasing the degree of sulfonation of petroleum oils in oil-soluble sulfonate production”, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, V. 20, n° 9, (1984), 435-438.
 169. R. Daniel Libby “Organic Chemistry”, Hornback, J.M, edition, J. Chem. Educ, V. 76, n° 5, (1999), 611.
 170. Zana, R., “Aqueous Surfactant-Alcohol Systems: A Review”, Adv. Colloid Interface Sci., V. 57, n° 30, (1995), 1-64.
 171. Abe, M.; Yamazaki, T.; Ogino, K. Phase behavior and physicochemical properties of sodium octyl sulfate /n-dodecan /1-hexanol /aqueous AlCl₃ middle-phase micro-emulsion. Langmuir , V. 8, (1992), 833–837.

172. Salager, J.L., Antóin, R., "Ionic Microemulsions ", Reprinted from Handbook of Microemulsion Science and Technology, Kumar, P., Mittal, K. L., edition, Dekker, M, New York, (1999).
173. Healy, R.N., Reed, R.L., " Physicochemical Aspects of Microemulsion Flooding ", Soc. Pet. Eng. J, V. 14, n° 5, (1974), 491-501.
174. Fontanille, M., Gnanou, Y., "Chimie et Physico-Chimie des Polymères", Dunod, edition, Paris, (2002).
175. EL Nagar, A., "Influence des Electrolytes et des Alcools sur l'Activité interfaciale des Composes Tensioactifs en Vue D'application a la Recuperation Assistee du Petrole", Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie Paris VI, (1978), 15
176. J. Drelich, Ch. Fang and C.L. White, "Measurement of Interfacial Tension in Fluid/Fluid Systems", in Encyclopedia of Surface and Colloid Science, A.T. Hubbard (Ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, (2002), 3152-3166.
177. Briant, J., Thiebot, B., "Measuring Very Low Interfacial Tensions and Contact Angles under High Pressures and Temperatures", Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, V.40, n°2, (1985), 241-250.
178. J. Meunier, "Liquids at interfaces", In Charvolin, J.F. Joanny and J. Zinn-Justin, editions, Les Houches, Session XLVIII, course 7, Amsterdam, North6Holland, (1988), 327-369.
179. Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley and Sons, New York, 5 th edition, (1990).
180. Bertrand, E., "Transitions de Mouillage : Rôle des Interactions entre Interfaces", Editions Publibook Université, préfacé par Pierre-Gilles de Gennes, Paris, (2003).
181. Salager, J.L., Anton, R.E., Sbatini, D.A., Harwell, J.H., Acost, E., Tolosa, L., "Enhancing Solubilization in Microemulsions-State the Art and Current Trends", J.Surfat.Deterg, V.8, n°1, (2005), 3-21.
182. Vonnegut, B., "Rotating Bubble Method For the Determination of Surface and Interfacial Tensions", Review of Scientific Instruments, V. 13, n° 1, (1942), 6-9.

183. Princen, H.M., "Rhéology of highly concentrated emulsions: experimental pitfalls and results", Deuxième Congrès Mondial de l'Emulsion, Actes, vol. 4, 23-26 Sept, Bordeaux, France, (1997), 189-196.
184. Cash, L., "The Application of Low Interfacial Tension Scaling Rules to Binary Hydrocarbon Mixtures", Journal of Colloid and Interface Science - Vol. 59 - Issue 1, (1977), 39-44.
185. Plegue, T.H., Frank, S.G., Fruman, D.H., Zakin, J.L., "Studies of Water Continuous Emulsions of Heavy Crude Oils", Production Engineering - V. 4, n° 2, (1989), 181 – 183.
186. Zaki Nael, N., Ahmed Nehal S., Nassar Amal M., "Sodium Lignin Sulfonate to Stabilize Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions for Pipeline Transportation", Petroleum Science and Technology, V.18, n°9-10, (2000), 1175-1193.
187. Lindman, B., Shinoda, K., Olsson, U., Anderson, D., Karlstrom, G., Wennerstrom, H., "On the Demonstration of Bicontinuous Structures in Microemulsions", Colloids and Surfaces, V. 38, n° 1, (1989) 205-224.
188. Cheong, J.N., Tan, C.P., Che Man, Y.B., Misran, M., "α-Tochopherol Nanodispersions: Preparation, Characterization and Stability Evaluation", J. Food Eng, V.89, n° 2, (2008), 204–209.
189. Zemb, T.N., Hyde, S.T., Derian, P.J., Barnes, I.S., Ninham, B.W., "Microstructure from X-Ray Scattering : the Disordered Open Connected Model of Microemulsions", J. Phys. Chem., V.91, n°14, (1987), 3814-3820.
190. Kahlweit, M., Strey, R., Haase, D., Kunieda, H., Schmeling, T., Faulhaber, B., Borkovec, M., Eike, H. F., Busse, G., Eggers, F., Funk, Th., Rickmann, H., Magid, L., Söderman, O., Stilbs, P., Winkler, J., Dittrich, A., Jahn, W., "How to Study Microemulsions", J. Colloid Interface. Sci, V.118, n° 2, (1987), 436–453.
191. Hilfiker, R., Eike, H.F., Sager, W., Hofmeier, U., Gehrke, R., "Form and Structure Factors of Water/AOT/Oil Microemulsions from Synchrotron SAXS", Ber. Bunsenges Phys. Chem, V.94, n°6, (1990), 677-683.
192. Zupancic, L., "Description du montage SAXS de l'IFP", IFP-workshop Saclay, Reuil Mal-Maison, Paris, 14 juin, (2007), 8.

193. Teubner, M., Stray, R., "The Origin of the Scattering Peak in Microemulsions", *J Chem. Phys.*, V.87, n°5, (1987), 3195-3200.
194. Kohlbrecher, J., Bressler, I., SASfit Customized version of version 0.93.2, <http://kur.web.psi.ch/sans1/SANSSoft/sasfit.html>.
195. Bennett, K.E., Davis, H.T., Macosko C.W., Scriven, L.E., Microemulsion rheology: Newtonian and non-Newtonian regimes, *Soc. Pet. Eng.*, San Antonio, TX, (October 1981), Paper No. 10061.
196. Clayden, G., Warren, W., "Chimie organique", traduit de l'Anglais par André Pausse, édit De boeck Bruxelles, (2003), 1179.
197. Salager, J.L., "Physico-chemical properties of surfactant-water-oil mixtures: phase behavior, microemulsion formation and interfacial tension", PhD Dissertation, Univ. of Texas at Austin, (1977).
198. Manferd, H., Herbert. M., Bernd. Z., "Méthodes spectroscopique pour la chimie organique", traduction de l'alemand par Jocelyne Sfes, collection, Dunod Masson Ho, Dunod editions, Paris, (1997), 417.
199. Rosen, M.J., "Surfactants and Interfacial Phenomen", J. Wiley & Sons, 2nd editions, New York, (1989), 464.
200. Yadla, R., Mohan Rao, DV., Ram Prasad, K.V., Chetterji Prabha, R., "Petroleum Sulfonates- Chemistry and Application in EOR", *Journal of Scientific & Industrial Research*, V.49, n° 6, (1990), 283-287.
201. David, E., Baldwin, J.R., Feighner, G. C., Heuer Jr, G. J., "Water Soluble Sulfonic Acid Salt from Petroleum Fractions", Canadian Patent 722192, (novembre 1965).
202. Tanford, C., "Micelle Shape and Size", *J. Phys. Chem*, V.76, n°21, (1972), 3020-3024.
203. Puig, J.E., Scriven, L.E., Davis, H.T., Miller, W.G., "Fluid Microstructures and Enhanced Oil Recovery", In *Interfacial Phenomena in Enhanced Oil Recovery*, D. Wasan and A.Payatakes, eds, Amer.Inst.Chem.Eng., New York, (1982), 1-27.
204. Deug, S.V., Prepas, S.M., "Introduction à la Chimie Organique", PCEM edit, Dunod, (2000), 170.

205. Gu, T., Sjöblom, J., "Surfactant Structure and its Relation to the Krafft Point, Cloud Point and Micellization; Some Empirical Relationships", *Colloids Surf*, V.64, n° 1, (1992), 39-46.
206. Matsuki, H., Ichikawa, R., Kaneshina, S., Kamaya, H., Ueda, I., "Differential Scanning Calorimetric Study on the Krafft Phenomenon of Local Anesthetics", *J. Colloid Interface Sci*, V.181, n°2, (1996), 362-369.
207. Huibers, P., "Surfactant Self-Assembly, Kinetics and Thermodynamics of Micellar and Microemulsion System", thèse de doctorat, University of Florida, (1996).
208. Mazer, N.A., Caray, M.C., Benadek, G.B., "The Size, Shape and Thermodynamics of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) Micelles using Quasielastic Light Scattering Spectroscopy" in *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, Volume I, edited by K.L. Mittal, Plenum Press, (1977), 359-381.
209. Missel, P.J., Mazer, N.A., Caray, M.C., Benedek, G.B., *J.ChimPhys*, Influence of Alkali-Metal Counterion Identity on the Sphere-to-Rod Transition in Alkyl Sulfate Micelles, *J. Phys. Chem V.* n° 26, 93, (1989), 8354-8366.
210. Mittal, K.L. et Mukerjee, P., "The Wide World of Micelles, In *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*", Mittal, K.L, editions, V.1, Plenum Press, New York, (1977) , 1-22.
211. Berillant, J., " Phénomène d'Interface Agent de Surface Principes et Modes d'Actions", edit technip, Paris, (1989).
212. Cabane, B., "Structure of some Polymer-Detergent Aggregates in Water", *J. Phys. Chem*, V.81, n°17, (1977), 1639- 1645.
213. Shah, D.O, Chan, K.S, Giordano, R.M., "The Effect of Dissolved Oils and Alcohols on the CMC of Synthetic and Petroleum Sulfonates ", In *solution chemistry of surfactants*, Mittal, K.L, editions, Plenum Press, New York, V.1, (1979), 391-406.
214. Das Burman, A., Dey, T., Mukherjee, B., Das, A.R., "Solution Properties of the Binary and Ternary Combination of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate, Polyoxyethylene Sorbitan Monlaurate, and Polyoxyethylene Lauryl Ether", *Langmuir*, V.16, (2000), n°26, 10020-10027.

215. Hait, S. K., Majhi, P. R., Blume, A., Moulik, S. P., “ A Critical Assessment of Micellization of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) and Its Interaction with Poly(vinyl pyrrolidone) and Hydrophobically Modified Polymers, JR 400 and LM 200 ” J. Phys. Chem. B, V.107, n°15, (2003), 3650-3658.
216. Tu, Zhenghuan., Ding, Luhui., Frappart, Matthieu., Jaffrin, Michel. Y., “Studies on Treatment of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate Solution by High Shear Ultrafiltration System ”, Desalination, V.240, n° 1-3, (2009), 251-256.
217. Silvio, R. Taffarel., Rubio, J., “Adsorption of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate from Aqueous Solution Using a Modified Natural Zeolite With CTAB”, Minerals Engineering, V.23, n°10, (2010), 771–779.
218. Daoyong Yu, Fang Huang and Hai Xua, Determination of Critical Concentrations by Synchronous Fluorescence Spectrometry; Analytical Methods, CRS, V. 4, n° 1, (2011), 47-49.
219. Tyowua, AT., Yiase, SG., Wuanna, RA., “Manipulation of Concentration-Conductivity Data of Sodium Dodecyl Sulphate and Sodium Dodecylbenzene Sulphonate in KCl Solution in Relation to Micellisation Parameters ”, Chemical Sciences Journal, V. 3, N°1, (2012), 1-9.
220. Dubey. N., “Study of Micellization of Aqueous Sodium Dodecylbenzene Sulfonate in Alcohol Solutions ”, J. Surface Sci. Technol., V.28, n°1-2, (2012), 55-70.
221. Drew, M., “Surface Interface and Colloids Principles and Applications”, WILEY-VHC edition, New York, (1999), 109-114.
222. Anacker, E.W.J., “Light Scattering by Cetylpyridinium Chloride Solutions”, Phys.Chem, V.62, n°1, (1958), 41-45.
223. Pérez, M., Zambrano, N., Ramirez, M., Tyrode, E., Salager, J.L., “Surfactant-Oil-Water Systems near the Affinity Inversion. XII. Emulsion Drop Size Versus Formulation and Composition”, J. Dispersion Science and Technology, V.23, n° 1-3, (2002), 55-63.
224. Shinoda, K., “The Critical Micelle Concentration of Soap Mixtures (Two-Component Mixture)”, J. Phys. Chem, V.58, n°7, (1954), 541–544.

225. Tranchepain, F. , Deschrevel, B., Courel, M.N. , Levasseur, N. , Le Cerf, D. , Loutellier-Bourhis, C., Vincent, J.C., "A complete set of hyaluronan fragments obtained from hydrolysis catalyzed by hyaluronidase: application to studies of hyaluronan mass distribution by simple HPLC devices". *Anal Biochem*, V. 348, n° 2, (2006), 232-242.
226. Picton, L., "Proprietes en solution aqueuse d'ethers cellulosiques associatifs, Influence des cosolutes et de la temperature : consequences rheologiques", Thèse doctorat en sciences appliquées, université de Rouen, (1996).
227. Midoux, N., "Mécanique et Rhéologie des Fluides en Génie Chimique", Technique et documentation (Lavoisier), 2ième édition, (1988), 513.
228. Magny, B., "Polyélectrolytes Associatifs : Méthode de Synthèse, Comportement en Milieu Dilué et Semi-Dilué", Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, (1992).
229. Patruyo, L.G., Muller, A.J., Saez, A.E., "Shear and extensional rheology of solutions of modified hydroxyethyl celluloses and sodium dodecyl sulfate" *Polymer*, V.43, n°24, (2002), 6481-6493.
230. Thuresson, K., Söderman, O., Hansson, P., Wang, G., "Binding of SDS to ethyl(hydroxyethyl)cellulose. Effect of hydrophobic modification of the polymer ", *J. Phys. Chem.*, V.100, n°12, (1996), 4909-4918.
231. Muller, G., Huguet, J., Merle, L., Grisel, M., Picton, L., Charpentier, D., Glinel, K., "Associative Polymers and Physical Gels Derived from Natural Biopolymers", *Revue de L'institut Français du Pétrole*, V.52, n°2, (1997), 232 - 234.
232. Sovilj, V., "Conductometric and Potentiometric Investigation of Ionic Surfactant-Gelatin interaction", *Colloid and Polymer Sci*, V.276, n° 4,(1998), 328-334.
233. Persson, B., Nilsson, S., Sundelöf O.L, "On the Characterization Principles of some Technically Important Water-Soluble Nonionic Cellulose Derivatives, Part II : Surface tension and interaction with a surfactant", *Carbohydr Polym*, V.29, n° 2, (1996), 119-127.
234. Philippova, O.E., Volkov, E.V., Sitnikova, N.L., Khokhlov, A.R., Desbrières, J., Rinaudo, M., "Two Types of Hydrophobic Aggregates in Aqueous

- Solutions of Chitosan and Its Hydrophobic Derivative”, *Biomacromolecules*, V.2, n° 2, (2001), 483-490.
235. Couillet, I., “ Propriétés Dynamiques en Milieu Aqueux de Systèmes Mixtes Micelles Vermiculaires-Polymères Associatifs d’origine Naturelle”, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France (2005).
236. Salager, J. L., Márquez, N., Graciaa, A., Lachaise, J., “Partitioning of ethoxylated octylphenol Surfactants in Microemulsion-oil-water Systems. Influence of Temperature and relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation”. *Langmuir*, 2000, 16, 5534-5539.
237. Salager, J.L., Anton, R.I., Andrez, J.M., Aubry, J.M., “Formulation des microémulsions par la méthode du HLD.”, *Techniques de l’Ingénieur, traité Génie des procédés*, J 2 157, (2003), 1-20.
238. Bourrel, M., Salager, J.L., Schechter, R.S., Wade W.H., “A correlation for phase behavior of nonionic surfactants”, *J. Colloid Interface Sci*, V.75, n°2, (1980), 45-461.
239. Abillon, O., Binks, B. P., Otera, C., Langevin, D., Ober, R., “ Winsor microemulsions with cationic surfactants : Structure ”, *J. Phys. Chem.*, V. 92, n° 15, (1988), 4411-4416.
240. Bennett, K. E., Atfield, C., Davies, H. T., Macosko, C. W., Scriven, L. E., “ Viscosity and conductivity of microemulsions ”, in *microemulsions* Ed. I. S. Robb, Plenum Press, V. 1, New York, (1982), 65-84.
241. Yue, Y, San-ming, L, Pan, D, Da-fang, Z., “Physicochemical properties and evaluation of microemulsion systems for transdermal delivery of meloxicam ”, *Chem Res Chin Univ* V. 23, n° 1, (2007), 81-86.
242. Scriven, S., “Equilibrium Bicontinuous Structures”, *Nature*, V. 263, n° 5573, (1976), 123-125.
243. Clause, M., Peyrelasse, J., Heil, J., Boned, C., Lagourette, B., “ Bicontinuous Structures in Microemulsions ”, *Nature*, V. 293, n° 5834, (Octobre 1981) 636-638.
244. Schwuger, M-J., Stickdorn, K., Schomaecker, R., “ microemulsions in technical processes ” *Chem. Rev.*, V. 95, n° 4, (1995), ,849-864.

245. Doe, P.H., Wade, W.H., Schechter, R.S., "Alkyl Benzene Sulfonates for Producing Low Interfacial Tensions between Hydrocarbons and Water", *J. Colloid Interface Science*, V.59, (1977), 525-531.
246. Hwan, R.N., Miller, C.A., Fort Jr, T., " Determination of microemulsion phase continuity and drop size by ultracentrifugation " *J colloid interface Sci*, V. 68, n° 2,(1979), 221-234.
247. Scriven. L.E, " Equilibrium bicontinuous structures", In *Micellization, Solubibization and Microemulsions. V.2*, ed. by K.L. Mittal Plenum Press, New York (1977), 877.
248. Bansal, V.K., Shah, D.O., O'Connell, J.P., " Influence of alkyl chain length compatibility on microemulsion structure and solubilization " *J.colloid interface Sci*, V. 75, n° 2, (1980), 462-475.
249. Shinoda. K., Friberg. S., "Microemulsions- colloidal aspects", *Adv. Colloid Interface, Sci*, V.4, n° 4, (1975), 281-300.
250. Friberg, S. E., Buraczewska, I., "Microemulsions in the water-potassium oleate-benzene system", in *Emulsions*, Müller, F. Horst, Weiss, Armin (Eds.), *Progr. Colloid Polym. Sci.*, V. 63, (1978), 1-9.
251. Talmon,Y., Prager,S., "Statistical thermodynamics of phase equilibria in microemulsions" *J.Chem.phys*, V. 69, n° 7, (1978), 2984-2991.
252. Talmon,Y., Prager,S., "The statistical thermodynamics of microemulsions. II. The interfacial region ",*J.Chem.phys*, V.76, n° 3, (1982), 1535-1538.
253. De Gennes, P.G., Taupin, C., "Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces ", *J.Chem.phys*, V. 86, n° 13, (1982), 2294-2304.
254. Jouffroy, J., Levisinson, P., De Gennes, P.G., "Phase equilibria involving microemulsions (Remarks on the Talmon-Prager model) , *J. Phys*, V. 43, n° 8, (1982), 1241-1248.
255. Widom, B., "A model microemulsion ", *J.Chem.phys*, V.81, n° 2, (1984), 1030-1046.
256. Noronha.J.C, Shah.D.O, "Interfacial Phenomena in enhanced oil recovery ", *AIChE Symposium Series 212*, V.78, D. Wasan., A. Payatakes, (eds.) (1982), 70.

257. Fang, J., Venable, R.L., "Conductivity Study of the Microemulsion System Sodium Dodecyl Sulfate-Hexylamine-Heptane-Water ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 116, n° 1, (1987), 269-277.
258. Jeng, Y., Miller, C. A., "Theory of microemulsions with spherical drops. I. Phase diagrams and interfacial tensions in gravity free systems," *Colloids Surf.* V. 28, (1987), 247-269.
259. Moulik, S., Paul, B., "Structure, dynamics and transport properties of microemulsions" *Advances in Colloid and Interface Science*, V. 78, n° 2 (1998), 99-195.
260. Jayakrishnan, A., Kalaiarasi, K., Shah, D.O., *Microemulsions: Evolving Technology for Cosmetics Applications*, *J. Soc. Cosmet. Chem*, V.34, n° 7, (1983), 335-350.
261. Sriprya, R., muthu Raja, K., Santhosh, G., Chandrasekaran, M., Noel, M., " the effect of structure of oil phase, surfactant and co-surfactant physicochemical and electrochemical properties of continuous microémulsion" *journal colloid and science*, V. 314, n° 2, (2007), 712-717].
262. Nelson, R.C., "The Salinity-Requirement Diagram—A Useful Tool in Chemical Flooding Research and Development", *Soc. Pet. Eng. J.*, V. 22, n° 2, (1982), 259–270.
263. Bourdarot, G., Sardin, M., Putz, A., "Chateau renard field test recovery mechanisms and interpretation", paper SPE, Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, 15–18 April, 1984.
264. Roux, D, Bellocq, AM., Bothorel, P., "Effect of the molecular structure of components on micellar interactions in microemulsions ", *Progr Colloid & Polym Sci*, V. 69, (1984), n° 1, 1-11.
265. M. Minana-Perez, A. Graciaa, J. Lachaise, J.L. Salager, " Solubilization of polar oils in microemulsion systems", *Progr. Colloid Polym. Sci*, V. 98, (1995), 177-179.
266. Qutubudin, S., "Electrochemical Studies in Microemulsions", in *Hand book of microemulsion science and technology*. K.L. Mitall edited by Promod Kumar, Marcel Dekker (1999), 651-678.
267. Koetz, J., Beitz, T., Tiersch, B., J., "Self Assembled Polymer-Surfactant Systems" *Dispersion Sci. Technol*, V. 20, n° 1-2, (1999), 139-163.

268. Chen, L., Shang, Y., Liu, H., Hu, Y., "Middle-phase microémulsion induced by brine in region of low cationic Gemini surfactant content ". *Colloids Surf. A*, V.305, n° 1-5, (2007), 29-35.
269. Kunieda, H., Solans, C., "How To Prepare microemulsions: Temperature Insensitive Microemulsions", In *Industrial Applications of Microemulsions*, Solans, C., Kunieda, H., Éditions, Surfactant Science Series Vol. 66, M. Dekker, New York, (1997).
270. Chai, J.-L., Liu, J., Li, H.-L., " Phase diagrams and chemical physical properties of dodecyl sulfobetain/alcohol/oil/water microemulsion system ", *Colloid. J. V. 71*, n° 2, (2009), 257-262.
271. Nielloud, F., Marti-Mestres, G., "Main Surfactants used in the Pharmaceutical Field", In *Pharmaceutical, Emulsions and Suspensions*, Marti-Mestres, G., Nielloud, F., editions, Marcel Dekker, New York (2000), 1-16.
272. Kegel, Willem. K., Lekkerkerker, Henk N. W., "Competition between a Lamellar and a Microemulsion Phase in an Ionic Surfactant System" *J. Phys. Chem.*, V. 97, n° 1 (1993), 1124-1133.
273. Strey, R., "Microemulsion microstructure and interfacial curvature", *Colloid Polym Sci*, V. 272, n° 8, (1994), 1005-1019.
274. Van Aken, G. A. "A Study of Winsor II Microemulsion Equilibria", PhD graduation, University of Utrecht, Netherlands. 1990.
275. Lim, W. H., " Phase diagram, viscosity and conductivity of α -sulfonate methyl esters derived from palm stearin/1-butanol/alkane/water systems ", *Journal of Surfactants and detergents*, V. 9, n° 43, (2006), 49-355.
276. Garti, N., Spornath, A., Aserin, A., Lutz, R., " Nano-sized self-assemblies of nonionic surfactants as solubilization reservoirs and microreactors for food systems ", *Soft Matter*, V. 1, n° 3, (2005), 206-218.
277. Lekkerkerker, H.N.W., Kegel, W.K., Overbeek, J.Th.G., *Phase Behavior of Microemulsions*, Ber, Bunsenges. *Phy.Chem*, V. 100, n° 3, (1996), 206-217.
278. Robbins, M. L., and Bock, J., Model for Microemulsions, II. Hydrophile-Lipophile Balance (HLB)-Salinity-Oil Molar Volume Phase Maps, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 124, n° 2, (1988), 486-503.

279. Salager, J. L., " Physico-Chemical Properties of Surfactant-Water-Oil Mixtures: Phase Behavior, Microemulsion Formation and Interfacial Tension", Thèse Doctorthe University of Texas at Austin, (1977).
280. Batchelor, G.K., "The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles", J. Fluid Mech, V.83, n°1, (1977), 97-117.
281. Salager, J.L., Marquez, N., Anton, R.E., Graciaa, A., Lachaise, J., "Retrograde Transition in the Phase Behavior of Surfactant-Oil-Water Systems Produced by an Alcohol Scan", Langmuir, V.11, n° 1, (1995), 37-41.
282. Salager, J.L., "Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them In Pharmaceutical Emulsions and Suspensions", Nielloud, F., Marti-Mestres-Marcel, G., editions, Marcel Dekker, New York-Basel, (2000), 73-125.
283. Halle, B., Landgren, M., Jönsson, B., "The Shape of Ionic Micelles", J. Phys, France, V.49, (1988), 1235-1259.
284. Porte, G., "From Giant Micelles to Fluid Membranes: Polymorphism in Dilute Solutionsof Surfactant Molecules", in Soft Matter Physics, Daoud, M., Williams, C.E., editions, Springer-Verlag Berlin, Germany, 1999.155-184.
285. Arleth L., Pedersen J. S., "Droplet polydispersity and shape fluctuations in AOT [bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate sodium salt] microemulsions studied by contrast variation small-angle neutron scattering". Phys. Rev. E, V. 63, n° 6, (2001), 1406-24.
286. Hou, M. J., KIM, M., SHAH, D. O., "A Light Scattering Study on the Droplet Size and Interdroplet Interaction in Microemulsions of AOT-Oil-Water System". Journal of Colloid and Interface Science, V. 123, n° 2, (1988), 398-412.
287. Finet, S., Tardieu, A., "α-Crystallin Interaction Forces Studied by Small Angle X-Ray Scattering and Numerical Simulations" Journal of Crystal Growth, V. 232, n° 1-4, (2001), 40-49.
288. Weyerich, B., Brunner-Popela J., Glatter, O., "Small- Angle Scattering of Interacting Particles. II. Generalized Indirect Fourier Transformation under Consideration of the Effective Structure Factor for Polydisperse Systems," Journal of Applied Crystallography, V. 32, n°2, (1999), 197- 209.