

UNIVERSITE SAAD-DAHLAB DE BLIDA-1
Faculté de Technologie
Département de Génie Des Procédés



Mémoire de Master
Spécialité : Génie Chimique

**DESIGN ET OPTIMISATION DES SYSTEMES MICELLAIRES POUR LA
REMOBILISATION DES HYDROCARBURES : APPLICATIONS AU
MILIEUX POREUX CONTAMINES**

Présenté par :

Eldjouher Rayane

Eldjouher Siham

Sous la direction de :

Dr HADJI Mohamed El Moundher

Professeur Mohamed Wahib Naceur

2022 / 20

المخلص

يُنظر إلى الهيدروكربونات على أنها تهديد بيئي بسبب آثارها السامة والمطفرة. واحدة من أكثر الطرق فعالية لتطهير التربة الملوثة بالهيدروكربونات هي إعادة تعبئة الزيت بواسطة سوائل ميسيلار معقدة حيث يعتبر الفاعل بالسطح كعامل تعبئة. يجب مراعاة عدد من معايير الاختيار والأداء عند تكوين سائل معقد الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو صياغة وتحسين سائل ميسيلار معقد من أجل إعادة تعبئة أكبر كمية من الزيت من المصفوفة المسامية (التربة الملوثة)، يعتمد معيار الاختيار على الحصول على محلول مائي واضح وشفاف عن طريق خلط المواد الخافضة للتوتر السطحي من أنواع مختلفة. من ناحية أخرى، تدور معايير الأداء حول الحصول على سائل معقد قادر على تقليل التوتر السطحي إلى قيم منخفضة جدًا تصل إلى 10-4 ملي نيوتن / م.

توضح النتيجة التي تم الحصول عليها بوضوح قدرة السوائل المعقدة على تقليل التوتر السطحي إلى قيم منخفضة جدًا عن طريق خلط المواد الخافضة للتوتر السطحي من طبائع مختلفة، وتعزى هذه الملاحظة إلى تأثير التآزر بين الجزيئات وحجم النفط IFT لصالح تكوين المذيلات الهجينة. من ناحية أخرى، تسلط النتائج الضوء على العلاقة التناسبية العكسية بين أفضل كفاءة من حيث حجم الزيت المطرود، IFT المطرود بالنسبة المئوية. أظهر النظام الأكثر تآزرًا من حيث تقليل والذي يبلغ حوالي 96 %

الكلمات المفتاحية:

سلوك المرحلة، التوتر بين الوجوه، المواد الخافضة للتوتر السطحي، الهيدروكربونات، الوسائط المسامية، ارتباط

Chun-Huh.

Résumés :

Le principal objectif de cette thèse est de formuler et d'optimiser un fluide complexe micellaire (CTAB, SDS, SDBS, Tween 20/80 et le Span 20) afin de remobiliser le maximum d'huile de la matrice poreuse (sol contaminé), le critère de sélection est basé sur l'obtention d'une solution aqueuse claire et translucide par le mixage de surfactants de différentes natures. Par ailleurs, Le critères de performance s'articule autour de l'obtention d'un fluide complexe capable de réduire la tension interfaciale a des valeurs très basses de l'ordre de 10^{-4} mN/m.

Les résultats obtenus démontrent clairement la capacité des fluides complexe à réduire la tension interfaciale a de très faibles valeurs par le mixage de surfactants de différentes natures, cette observation est attribuée à un effet de synergisme intermoléculaire favorisant la formation de micelles hybrides. D'autre part, les résultats mettent en évidences la relation inversement proportionnelle entre l'IFT et le volume d'huile expulsé en pourcentage. Le système présentant le plus de synergisme en termes de réduction de l'IFT a démontré la meilleure efficacité en terme de volume d'huile expulsé qui est de l'ordre de 96%.

Mots clés : contaminations, sol, hydrocarbures, remobilisation, système micellaire, tension interfaciale, synergisme.

Abstract:

Hydrocarbons are perceived as an environmental threat due to their toxic and mutagenic effects. One of the most effective methods of decontaminating hydrocarbon-contaminated soils is remobilizing oil by complex micellar fluids, where the surfactant is the mobilizing agent. Several selection and performance criteria must be taken into account when forming a complex fluid.

The main objective of this thesis is to formulate and optimize a complex micellar fluid to remobilize the maximum amount of oil from the porous matrix (contaminated soil). The selection criterion is based on obtaining a clear, translucent aqueous solution by mixing surfactants of different natures. On the other hand, the performance criteria revolve around obtaining a complex fluid capable of reducing interfacial tension to minimal values of the order of 10^{-4} mN/m.

The results obtained demonstrate the ability of complex fluids to reduce interfacial tension to shallow values by mixing surfactants of different natures. This observation is attributed to an intermolecular synergism effect favoring the formation of hybrid micelles. On the other hand, the results highlight the inversely proportional relationship between the IFT and the percentage volume of oil expelled. The system with the greatest synergism in terms of IFT reduction was the most effective in terms of expelled oil volume, at 96%.

Keywords:

Phase behavior, interfacial tension, Surfactants, hydrocarbons, porous media, Chun-Huh Correlation

REMERCIEMENTS

Nous aimerions profiter de cette occasion pour exprimer notre sincère gratitude à tous ceux qui ont contribué à l'achèvement de cette thèse. Votre soutien, vos encouragements et votre aide indéfectibles ont joué un rôle déterminant dans la réalisation de ce projet de recherche.

Tout d'abord, nous sommes profondément reconnaissants à notre professeur, Mohamed El Moundher Hadji, dont les conseils et l'expertise ont été d'une valeur inestimable tout au long de ce processus. Ses commentaires perspicaces, ses critiques constructives et son dévouement à notre développement académique ont été essentiels pour façonner l'orientation de cette thèse.

Nous sommes également immensément reconnaissants à professeur Wahib Mohamed Naceur, pour ses observations perspicaces et ses précieuses suggestions. Ses commentaires constructifs ont considérablement amélioré la qualité de cette recherche et élargi notre perspective sur le sujet.

Nous sommes profondément redevables à notre famille pour son amour inconditionnel, sa compréhension et ses encouragements tout au long de ce parcours. Leur foi inébranlable en nos capacités a été une source constante de motivation, et nous n'aurions pas pu accomplir cela sans leur soutien.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à nos amis qui nous ont soutenu et nous ont offert un réseau de soutien pendant les périodes difficiles de cette recherche. Vos encouragements et votre volonté de nous donner un coup de main ont été inestimables.

Enfin, nous tenons à remercier tous les participants et toutes les personnes qui ont généreusement partagé leur temps et leurs idées pour les entretiens et les enquêtes menés dans le cadre de cette étude. Vos contributions ont été essentielles pour fournir des données précieuses à cette recherche.

En conclusion, nous remercions chaleureusement tous ceux qui ont joué un rôle dans l'élaboration de cette thèse. Votre soutien, vos encouragements et votre confiance en nos capacités ont rendu possible cette réalisation, et nous vous en sommes éternellement reconnaissants.

TABLE DES MATIÈRES

المخلص	1
RESUMES.....	2
ABSTRACT.....	3
REMERCIEMENTS.....	4
LISTE DES FIGURES	7
LISTE DES TABLEAUX	10
LISTE DES ABREVIATIONS.....	11
Introduction générale.....	1
Chapitre I : impact environnemental par le déversement des hydrocarbures et les techniques de remédiation des sols contaminés.....	3
I.1 Impact environnemental par le déversement des hydrocarbures.....	5
I.1.1 Définition des hydrocarbures	5
I.1.2 Devenir des hydrocarbures pétroliers dans le sol	5
I.1.3 Toxicité des hydrocarbures	6
I.1.4 Impact environnemental causé par le déversement des hydrocarbures	9
I.2 Les techniques de remédiation des sols contaminés.....	10
I.2.1 Méthodes physicochimiques.....	10
I.2.2 Méthodes de traitement biologique.....	10
I.2.3 Méthodes de traitement chimique.....	11
I.2.4 Méthodes de traitement thermique.....	11
I.2.5 Méthodes de traitement électrique et électromagnétique.....	11
I.2.6 Méthodes de traitement acoustique et ultrasonique.....	11
Chapitre II : la technique de solubilisation par les systèmes micellaires.....	14
II.1 Mécanismes de remobilisation	15
II.1.1 Mécanisme microscopique.....	15
II.1.1.1 Tension interfaciale.....	15
II.1.1.2 Mouillabilité.....	16
II.1.1.3 Pression capillaire.....	17
II.1.1.4 Le nombre capillaire.....	17
II.1.2 Mécanisme macroscopique.....	18
II.1.2.1 La loi de Darcy en milieu poreux.....	18
II.1.2.1.1 Loi de Darcy : Cas Monophasique.....	18
II.1.2.1.2 Loi de Darcy : Cas Diphasique	19
II.1.2.2 Mobilité.....	19
II.2 Tensioactif.....	21
II.2.1 Définition.....	21
II.2.2 Classification.....	21
II.2.3 Les propriétés fondamentales.....	23
II.2.3.1 La concentration micellaire critique CMC.....	23
II.2.3.2 Balance hydrophile lipophile (HLB)	24

II.2.3.3. Solubilité.....	25
II.2.3.3.1. Surfactants ioniques : Température de Krafft.....	25
II.2.3.3.2. Surfactants non ioniques : Point de Trouble.....	26
II.2.3.4. Adsorption.....	26
II.2.4 Le mélange ternaire surfactant/huile/eau : Microémulsion.....	27
II.2.4.1. Types demicroémulsions.....	28
II.2.4.2. Comportement de phase de la microémulsion.....	29
II.2.4.3. Relation entre l'IFT, la solubilisation et la salinité.....	31
II.2.4.3.1. Relation entre le taux de solubilisation et la salinité.....	31
II.2.4.3.2. Relation entre l'IFT et la salinité.....	32
II.2.4.4. Mélanger des tensioactifs pour leur effet d'amélioration.....	34
II.3 Les sols.....	35
II.3.1 Définition.....	35
II.3.2. Les écoulements dans les milieux poreux.....	35
II.3.2.1 Porosité et distribution de taille de pores des sols.....	36
Chapitre III : Matériels et méthode.....	38
III.1 Matériels	39
III.1.1 Surfactant.....	39
III.1.2 Turbidimètre.....	44
III.2 Méthodologie.....	44
III.2.1 Observation qualitative de la turbidité.....	44
III.2.1.1. Évaluation visuelle de la clarté du liquide.....	44
III.2.1.2. Méthode quantitative de mesure de la turbidité avec un turbidimètre.....	44
III.2.2 Tests de comportement de phase.....	45
III.2.3 Paramètres de solubilisation et calcul de l'IFT.....	45
III.2.4 Granulométrie.....	46
III.2.5 Filtration.....	46
III.2.6 Remobilisation de l'huile.....	47
Chapitre IV : Résultats et discussions.....	48
IV.1 Comportement des surfactants en phase en aqueuse (Surfactants screening)	49
IV .2 Variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration en KCl.....	57
IV.2.1 Systèmes simples.....	58
IV.2.1 Systèmes hybrides.....	60
IV.3 Distribution granulométrique du sol.....	62
IV.4 Variation de l'expulsion de l'huile et de la tension interfaciale en fonction de la concentration en KCl.....	64
IV.5 Comparaison du pourcentage d'huile expulsé des différents systèmes.....	67
IV.6. Relation apparente entre le pourcentage d'huile expulsé et la tension interfaciale.....	70
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	76
REFERENCES	78

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Devenir des HC dans le sol (adapté de Gujjsaite, 2008)	05
Figure I.2 - Différentes formes physiques des hydrocarbures contenus dans le sol : particules solides (A), films liquides (B), adsorbés (C), piégés (D), et dans des micropores (E et F) (adapté de Volkering et al., 1998)	06
Figure I.3. - Les différentes possibilités de dépollution des terres.....	13
Figure II.1 - Concept de mouillabilité d'un liquide.....	6
Figure II.2. Rayons de courbure de l'interface dans un capillaire.....	17
Figure II.3. Phénomène de mobilité.....	20
Figure II.4. Parties structurales d'une molécule d'agent de surface conventionnelle.	21
Figure II.5. - Formation des micelles.	23
Figure II.6. – Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique.	25
Figure II.7 – Les différents mécanismes d'adsorption de ces tensioactifs.	27
Figure II.9 – Types de microémulsions.	28
Figure II.10 –La microémulsion pour différentes salinités.	29
Figure II.11 – Illustration schématique de la formation de la phase intermédiaire et de la transition de phase de la microémulsion en fonction de la salinité.	30
Figure II.12 – Graphique du taux de solubilisation de l'huile et de l'eau en fonction de la salinité.	32
Figure II.13 - Tension interfaciale en fonction de la salinité.	33
Figure II.14 - Les types de porosités.	35
Figure II.15 - Tailles caractéristiques des composés, des particules et des pores constitutifs des sols.....	37
Figure III.1 - Structure chimique du CTAB.	39
Figure III.2 - Structure chimique du SDS.	40
Figure III.3 - Structure chimique du SDBS.	40
Figure III.4 - Structure chimique du Tween 20.	41
Figure III.5 - Structure chimique du Tween 80.	41
Figure III.6 - Structure chimique du Span 20.	42

Figure III.7 - Série de tamis.....	46
Figure IV.1. - Comportement micellaire en phase aqueuse en fonction de la température	50
Figure IV.2. - Aspect des solutions TWEEN 20 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%.....	50
Figure IV.3. - Aspect des solutions TWEEN 80 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%.....	50
Figure IV.4. - Aspect des solutions Span 20 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%.....	51
IV.5. - Aspect des solutions CTAB de gauche à droite : CTAB à 20°C, CTAB à 50°C et CTAB+KCl à 20°C.....	52
Figure IV.6.- Aspect des solutions SDBS avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%.....	53
Figure IV.7.- Aspect des solutions SDS avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%.....	53
Figure IV.8 - Illustration de la formation de micelle mixte Surfactant ionique-Non-ionique.....	54
Figure IV.9 - Aspect de la solution du système mixte CTAB-TWEEN 80 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%	55
Figure IV.10. Aspect de la solution du système mixte SDBS-TWEEN 80 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%.....	55
Figure IV.11. Aspect de la solution du système mixte SDBS-TWEEN 80 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%.....	55
Figure IV.12. Valeurs de la turbidité en NTU pour les différents systèmes simples.....	56
Figure IV.13. Valeurs de la turbidité en NTU pour les différents systèmes mixtes.....	56
Figure IV.14. Variation de l'IFT en fonction de la concentration en KCl dans le cas des systèmes simple.....	58
Figure IV.15. Variation de l'IFT en fonction de la concentration en KCl dans le cas des systèmes simple ; CTAB et mixtes ; CTAB-Nonionique	60
Figure IV.16 - Variation de l'IFT en fonction de la concentration en KCl dans le cas des systèmes simple ; SDSBS et mixtes ; SDBS-Nonionique.....	60
Figure IV.17.- Comportement de phase des systèmes micellaires SDBS (à gauche) et SDBS/TWEEN80 (à droite)	62
Figure. IV.18.- l'histogramme et de la courbe de fréquence.....	62

Figure. IV.19.- l'histogramme et de la courbe de fréquence.....	63
Figure IV.20. Variation de l'IFT et du volume d'huile en pourcentage pour le système CTAB-TWEEN 20 en Fonction de la concentration en KCl.....	64
Figure IV.21. Variation de l'IFT et du volume d'huile en pourcentage pour le système CTAB-TWEEN 80 en Fonction de la concentration en KCl.....	65
Figure IV.22. Variation de l'IFT et du volume d'huile en pourcentage pour le système SDBS-TWEEN 20 en Fonction de la concentration en KCl.....	65
Figure IV.23. Variation de l'IFT et du volume d'huile en pourcentage pour le système SDBS-TWEEN 80 en Fonction de la concentration en KCl.....	66
Figure IV.24. Exemple illustratif du volume d'huile expulsé dans le cas des systèmes mixtes (A gauche) et de l'eau en absence de surfactants (à droite)	66
Figure IV.25 – Variation du volume d'huile en pourcentage pour les systèmes simples en Fonction de la concentration en KCl.....	68
Figure IV.26 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour les systèmes SDBS/TWEEN80 CTAB/TWEEN80 en Fonction de la concentration en KCl.....	69
Figure IV.27 – Variation du volume d'huile en pourcentage pour les systèmes SDBS/TWEEN20 CTAB/TWEEN20 en Fonction de la concentration en KCl.....	71
Figure IV.28 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système CTAB en Fonction de l'IFT.....	71
Figure IV.29 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour les système CTAB/TWEEN20 en Fonction de l'IFT.....	71
Figure IV.30 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système SDBS en Fonction de l'IFT.....	72
Figure IV.31 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système SDBS/TWEEN80 en Fonction de l'IFT.....	72
Figure IV.32 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système SDBS/TWEEN20 en Fonction de l'IFT.....	73
Figure IV.33 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système CTAB/TWEEN80 en Fonction de l'IFT.....	73
Figure IV.34 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système TWEEN80en Fonction de l'IFT.....	74
Figure IV.35 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système TWEEN20en Fonction de l'IFT.....	74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1- Toxicité des HAP.....	08
Tableau I.2. - Classification des méthodes de nettoyage des sols	12
Tableau II.1 – Différentes classes des tensioactifs.....	22
Tableau II.2 Domaines d'application des tensioactifs en fonction du paramètre HLB.	24
Tableau III.1- Fiche Technique des surfactants.....	43
Tableau IV.1.- Classification approximative de l'effet synergétique des systèmes mixtes.....	57
Tableau IV.2. Valeurs des IFT initiales, Minimales et finale pour les systèmes simples.....	59
Tableau IV.3. Valeurs des IFT initiales, Minimales et finale pour les systèmes mixtes.....	61
Tableau IV.4– Valeurs V_{ex} pour les systèmes simples.....	68
Tableau IV.5 – Valeurs V_{ex} pour les systèmes hybrides.....	69

LISTE DES ABREVIATION

EPA-TSCA: US Environmental Protection Agency-Toxic Substances Control Act.

IARC: International Agency for Research on Cancer.

MTEP : Millions de tonne équivalent pétrole.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

TIF/IFT : Tension interfaciale.

TS: Tension superficielle.

IUPAC: International Union of Pure Applied Chemistry.

CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium.

SDBS : Sodium Dodecylbenzene Sulfonâtes Surfactant

SDS : Dodecyl Sulfate de sodium, Sulfate de sodium dodecyl alcool, Sodium n-dodecyl

Tween 80 : Polyoxyéthylène (20) sorbitan, Polysorbate 80, PEG (80) sorbitan monooleate, polyoxyéthylènesorbitanmonooleate.

Tween 20 : Polyéthylène glycol sorbitan monolaurate, Polysorbate 20

Span 20 : Sorbitan Laurate, Emulsifier S-20

NTU : Nephelometric Turbidity Unit

V_{ex} : Volume d'huile expulsé

Introduction générale :

La contamination des sols par les activités de l'industrie pétrolière, que ce soit en amont ou en aval, représente un souci environnemental majeur. La pollution par les hydrocarbures se produit le plus souvent lors des explorations par des forages intensifs ce qui produit une grande quantité de sol contaminé par les hydrocarbures. Les opérations de production notamment lorsqu'il s'agit de fracturation hydraulique, peuvent entraîner des failles allant au-delà du périphérique de production ce qui entraîne une contamination de la nappe phréatique mais aussi du sol. D'autres part, les accidents récurrents de défaillance des systèmes de transport (pipes, les valves de pressions, les dusses...etc.), représente aussi une part non négligeable des causes de contamination des sols [1]

L'agence internationale de protection de l'environnement estime que les déversements des hydrocarbures représentant un impact environnemental de plus de 2.5 milliards de litres aux USA (1). La Finlande a également indiqué qu'il y avait environ 23 000 sites contaminés majoritairement par les déversements d'hydrocarbure [2].

Selon le rapport publié par Gitipour et al en 2015 [3], au Canada, la situation est très préoccupante, environ 35% des systèmes de stockage souterrains fuient, L'Iran avec sa part importante de 8.58% des champs pétroliers mondiaux et sa production pétrolière considérable, n'a pas été épargné par les défis posés par la contamination pétrolière [3].

Bien que l'humanité ait besoin du pétrole, celui-ci a des effets négatifs sur l'environnement en raison de sa toxicité. Le problème écologique est particulièrement grave sur les sites d'extraction du pétrole ou pendant son transport. Comme il n'est pas possible de remplacer le pétrole par un carburant moins toxique, il est nécessaire de mettre en œuvre des moyens de remédiation des sites contaminés afin de réduire l'impact toxique des hydrocarbures pétroliers sur l'environnement [4].

Différentes approches ont été utilisées pour remédier à la présence de polluants pétroliers dans le sol, parmi les techniques les plus courantes on retrouve ; les techniques physico-chimiques, chimiques, biologiques, thermique, et phytoremédiation. De nombreux critères doivent être pris en compte pour sélectionner la méthode de traitement, tels que les caractéristiques du site, les caractéristiques des polluants pétroliers, la composition et les propriétés du sol, le temps d'assainissement et le coût [5].

En général, ces méthodes représentent des limitations techniques et économiques qui freinent leurs déploiements à grande échelle, par exemple, elles ne sont pas efficaces pour éliminer les polluants pétroliers adsorbés sur les sols argileux avec des coûts d'exploitation élevés. Il est donc essentiel de rechercher et de développer de nouvelles méthodes avec un meilleur compromis dans le cadre de l'assainissement des sols contaminés par le pétrole [5].

Il est important de noter que la majeure partie des travaux sur les processus de remédiation ont constatés que la solubilisation représente le meilleur mécanisme pour éliminer les substances huileuses dans les sols contaminés [6]. En général, l'utilisation d'un système micellaire dans le cadre de la remobilisation de l'huile dans les sols contaminés, nécessite le développement et l'optimisation d'une formulation à base de surfactants à travers une étude complète incluant la comptabilité des Surfactants en phase aqueuse, l'interaction fluides-fluides et fluides-solide [7].

L'objectif de ce mémoire est de développer une formulation à base de surfactants de différentes nature (cationique, anionique et non-ionique) usuelles tel que le CTAB, SDS, SDBS, Tween 20/80 et le Span 20 pour la remobilisation de l'huile des sols contaminés. L'effet de l'hybridation micellaire par un effet synergétique ainsi que l'effet de la variation de la tension-interfaciale sur les quantités d'huile résiduelles expulsées par le milieu poreux lâche (sol contaminé) est mis en avant dans le présent manuscrit.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres, les deux premiers chapitres traitent respectivement l'aspect théorique de l'impact environnemental due au déversement des hydrocarbures ainsi que les méthodes de remédiation et des mécanismes qui s'articulent autour de la remobilisation de l'huile résiduelle par les systèmes micellaires. Le troisième chapitre est dédié à la partie méthodologies. Le quatrième chapitre qui englobe les résultats et discussions est subdivisé en quatre étapes :

- 1-Compatibilité et comportement des Surfactants en phase aqueuse
- 2-Comportement de phase des systèmes Eau-Surfactants-KCl/Huile
- 3-Characterisation du sol par tamisage
- 4-Tests de remobilisation de l'huile du sol contaminé par expulsion spontanée

Ce mémoire est achevé par une conclusion qui regroupe les principaux résultats ainsi que les perspectives et recommandations pour la continuité des travaux.

**CHAPITRE I : IMPACT
ENVIRONNEMENTAL PAR LE
DÉVERSEMENT DES HYDROCARBURES ET
LES TECHNIQUES DE REMÉDIATION DES
SOLS CONTAMINÉS.**

I.1 Impact environnemental par le déversement des hydrocarbures :

La pollution des sols par les hydrocarbures constitue une menace très sérieuse pour l'environnement en Algérie, les pertes et les fuites ainsi que les déversements accidentels font craindre une situation écologique irréversible.

L'Algérie est un pays producteur et explorateur de pétrole. En effet, la production de pétrole brut est en hausse. Elle a atteint 64,3MTEP (millions de tonne équivalent pétrole) en 2019. Le raffinage du pétrole génère des rejets de produits toxiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), alors que son stockage est souvent sujet à des fuites. Mais le transport représente la source la plus conséquente puisqu'à toutes ses étapes il y a des pertes. De nombreux déversements ont lieu au niveau des sites d'exploitation et de production générant des surfaces importantes de sol pollué. Le transport du pétrole des lieux de production au sud vers les unités industrielles implantées au nord augmente le risque de déversements accidentels, et de fait la contamination du sol et sous-sol par les hydrocarbures pétroliers voire même les eaux souterraines [8].

I.1.2 Définition des hydrocarbures :

Le pétrole est le combustible fossile le plus répandu dans le monde. Il s'agit d'un système complexe à plusieurs composants, principalement composé de divers hydrocarbures tels que des alcanes, des cyclo alcanes, des composés mono-, bi- et poly aromatiques, des résines et des asphaltènes.

I.1.3. Devenir des hydrocarbures pétroliers dans le sol :

Les hydrocarbures accidentellement déversés dans le sol vont migrer à travers le milieu poreux perméable, interagir avec la matrice et s'y adsorber. La disponibilité d'un contaminant peut être définie comme la fraction pouvant subir des processus d'ordre biologique, chimique ou physique. Il s'agit des processus de transport diffusif, convectif, et colloïdal, des équilibres sorption/désorption, et de dissolution, en plus des processus biologiques, essentiellement de dégradation par les micro-organismes et par les végétaux (Figure I.1). Ces processus affectent leur mobilité. [9]

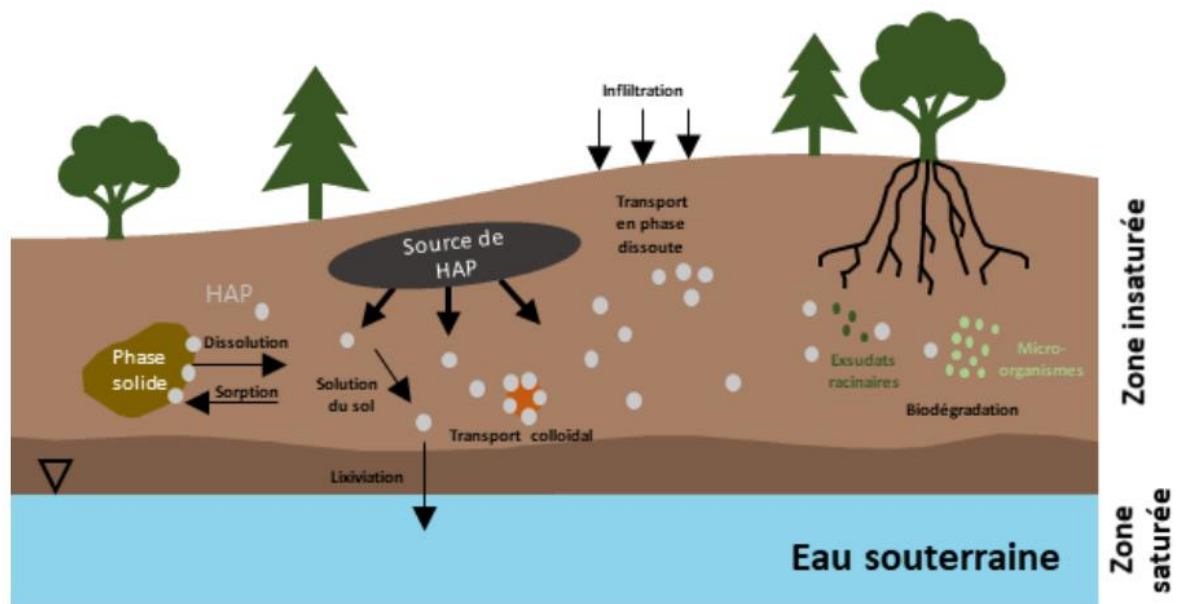


Figure I.1 - Devenir des HC dans le sol. [9]

Les hydrocarbures contenus dans le sol peuvent se présenter sous différentes formes physiques, notamment :

A) **Particules solides** : Certains hydrocarbures peuvent être présents sous forme de particules solides dans le sol. Cela peut se produire lorsque les hydrocarbures se solidifient à des températures plus basses ou lorsqu'ils sont adsorbés sur des particules de sol, formant ainsi des agrégats solides. [8]

B) **Films liquides** : Les hydrocarbures peuvent former des films liquides à la surface des particules de sol ou entre les particules. Ces films liquides peuvent être plus ou moins épais selon la viscosité des hydrocarbures et les conditions environnementales. [8]

C) **Adsorbés** : Les hydrocarbures peuvent s'adsorber à la surface des particules de sol. L'adsorption se produit lorsque les molécules d'hydrocarbures interagissent avec les particules de sol, formant une couche adsorbée autour des particules.

D) **Piégés** : Certains hydrocarbures peuvent être piégés dans des espaces poreux du sol, tels que les espaces inter granulaires ou les fissures. Ces hydrocarbures piégés peuvent être difficiles à extraire ou à mobiliser.

E) **Micropores** : Les hydrocarbures peuvent également être présents dans des micropores du sol, qui sont de petits espaces confinés à l'échelle microscopique. Les

micropores peuvent retenir les hydrocarbures, les empêchant de se déplacer ou de se dissoudre.

F) Micropores remplis de liquide : Certains micropores du sol peuvent être remplis de liquide contenant des hydrocarbures. Ces liquides peuvent être piégés dans les micropores et peuvent être difficiles à extraire ou à récupérer.

Il est important de noter que la présence de différentes formes physiques des hydrocarbures dans le sol peut influencer leur mobilité, leur disponibilité et leur devenir, ainsi que les processus de dégradation et de remédiation associés à la contamination par les hydrocarbures. [8]

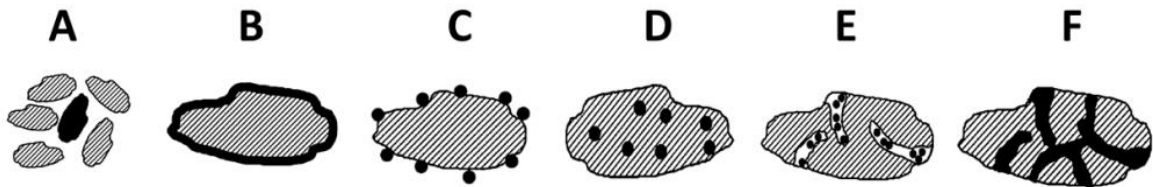


Figure I.2 - Différentes formes physiques des hydrocarbures contenus dans le sol : particules solides (A), films liquides (B), adsorbés (C), piégés (D), et dans des micropores (E et F). [8]

I.1.4. Toxicité des hydrocarbures :

La toxicité du pétrole peut altérer les processus génétiques d'une cellule. Compte tenu de ce qui précède, le pétrole est considéré comme l'un des polluants les plus dangereux pour l'environnement en raison de sa haute toxicité et de sa présence en grandes quantités dans la biosphère.

En termes d'impact négatif, le pétrole, ses produits et ses déchets arrivent en deuxième position après la radioactivité. Les déversements de pétrole résultant d'accidents miniers et de traitement causent des dommages importants aux écosystèmes. [9]

La contamination du sol par le pétrole et ses produits modifie plus ou moins toutes les propriétés du sol, y compris ses propriétés physiques, physicochimiques et chimiques. L'ampleur de ces changements dépend du type de sol, de l'état initial du sol, ainsi que du type et de la concentration du contaminant. En raison de la contamination et de la pellicule de

pétrole qui recouvre les particules du sol, la couleur du profil du sol passe au gris et au brun foncé. [9].

Les changements de couleur de la surface du sol entraînent une diminution des propriétés de réflexion de la lumière du. On a constaté que la capacité de réflexion de la lumière des sols pollués augmentait proportionnellement avec le temps en raison de la transformation du pétrole. Cet effet facilite un chauffage plus efficace de ces sols. [10].

Les particules de sol recouvertes de films hydrophobes de composants pétroliers de poids moléculaire élevé perdent leur capacité à absorber et à retenir l'humidité. Cela entraîne une perte considérable de la conductivité et de la capacité de l'eau. En raison de l'augmentation considérable de l'hydrophobie, les couches supérieures contaminées s'assèchent, tandis que les couches inférieures plus propres souffrent d'un excès d'humidité, ce qui entraîne des conditions d'air et d'eau incorrectes et le développement de processus anaérobies. Les sols pollués par le pétrole ne conviennent pas à l'agriculture et aux loisirs et sont des sources potentielles de contamination des eaux de surface et souterraines.

L'auto Restauration des sols peut prendre une longue période, de 10 à 30 ans ou plus, selon le type de sol. L'assainissement des terres contaminées par le pétrole nécessite une série de mesures pour nettoyer et restaurer le sol en tant qu'environnement naturel [11].

Tableau I.1- Toxicité des HAP. [12].

16 US EPA HAP	Toxicité	Cancérogène	Mutagène	Rapporté dans
Naphtalène	Modérée	Non confirmée		EPA-TSCA
Acénaphthylène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
Acénaphthène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
Fluorène	Faible		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Anthracène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Phénanthrène	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
Fluoranthène	Modérée	Non confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
Pyrène	Modérée	Non confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
Benzo(a)anthracène	Élevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
Benzo(b)fluoranthène		Confirmée	Constatée	IARC
Benzo(k)fluoranthène		Confirmée	Constatée	IARC
Chrysène		Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC
Benzo (a) pyrène	Élevée	Confirmée	Constatée*	ARC
Benzo (g,h,i) pérylene		Non confirmée	Constatée	EPA-TSCA, IARC
Indeno (1.2.3-cd) pyrène		Confirmée	Constatée	EPA-TSCA, IARC
Dibenz (a,h) anthracène	Élevée	Confirmée	Constatée*	EPA-TSCA, IARC

(*) Mutagène pour l'homme

I.1.5. Impact environnemental causé par le déversement des hydrocarbures :

L'impact environnemental causé par le déversement des hydrocarbures est très varié et englobe tout l'écosystème d'un point de vue macro et microscopique :

- **La dégradation des sols :** La présence de pétrole dans le sol peut modifier ses propriétés physiques, notamment en réduisant sa porosité et sa capacité de rétention d'eau. Cela peut entraver la croissance des plantes et réduire la fertilité du sol.

- **La Contamination des eaux souterraines :**

Le pétrole peut s'infiltrer dans le sol et atteindre les eaux souterraines, contaminant ainsi les sources d'eau potable. Cela présente un risque pour la santé humaine, car l'eau contaminée peut contenir des composés toxiques présents dans le pétrole, tels que le benzène, le toluène et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

- **Les effets néfastes sur les plantes :**

Les composants toxiques de l'huile peuvent inhiber la germination des graines, freiner la croissance des plantes et endommager leurs tissus. La présence de pétrole peut également entraver les échanges de gaz entre le sol et l'atmosphère, ce qui nuit à la photosynthèse.

- **La perturbation des micro-organismes du sol :**

La perturbation des micro-organismes du sol qui jouent un rôle crucial dans le cycle des nutriments, la décomposition de la matière organique et le maintien de la santé du sol. Certains micro-organismes peuvent décomposer certains composants du pétrole, mais des quantités excessives peuvent dépasser leur capacité, entraînant des déséquilibres dans l'écosystème.

- **L'Impact sur la faune :**

Les animaux qui entrent en contact avec le sol contaminé par les hydrocarbures peuvent subir des dommages physiques, tels que des irritations de la peau et des lésions du système respiratoire. La contamination de leurs habitats peut perturber les chaînes alimentaires et entraîner le déclin des populations, voire leur extinction dans les cas les plus graves.

▪ **La Persistance à long terme :**

Le pétrole peut persister dans le sol pendant une longue période, entraînant une contamination à long terme. Cette persistance peut entraver le rétablissement naturel et la restauration des écosystèmes touchés, ce qui nécessite des efforts de nettoyage et des techniques d'assainissement considérables

I.2 Les techniques de remédiation des sols contaminés :

La dépollution des sols ou décontamination des sols consiste principalement à rendre le sol et le sous-sol d'une zone apte à un nouvel usage qu'il soit industriel, résidentiel voire, dans les cas extrêmes, apte à un retour à la nature ou à un usage agricole ou au moins à faire baisser la contamination en dessous d'un niveau maximum acceptable. Les différentes techniques de dépollution peuvent être classées en fonction de la nature des procédés employés. Nous avons

I.2.1 Méthodes physicochimiques :

Les méthodes physicochimiques englobent les technologies d'assainissement, de récupération et de confinement qui utilisent des barrières physiques et mécaniques pour isoler, récupérer ou séparer les contaminants présents dans le sol, les sédiments, les eaux de surface et les eaux souterraines. Le traitement physico-chimique est principalement effectué in situ ou ex situ et comprend différentes techniques telles que l'isolation et le confinement du sol, les barrages de confinement et les écrémeurs pour les eaux de surface, les barrières physiques, le recouvrement de surface, le confinement hydraulique, le pompage et le traitement, l'extraction des vapeurs du sol, le décapage à la vapeur, la pulvérisation d'air, le rinçage du sol, le pompage sous vide, la volatilisation induite par la vapeur.

I.2.2 Méthodes de traitement biologique :

La faisabilité d'une méthode de traitement biologique dépend largement des facteurs limitants et de la localisation des contaminants. Elle dépend également du sol, des sédiments, des eaux de surface et des eaux souterraines contaminés à assainir, qu'ils soient intacts dans l'environnement ou qu'ils doivent être enlevés, excavés et transportés pour être traités dans une installation de traitement hors site. Si le traitement est effectué sur le site, le terme in situ suffit et si le traitement est effectué hors site, le terme ex situ suffit. Les méthodes de remédiation biologique ont fait preuve d'un succès remarquable pour la remédiation in situ et ex situ. Elles sont capables d'assainir ou de dégrader les hydrocarbures pétroliers et divers

contaminants organiques en substances plus simples et non toxiques, sans effet néfaste à long terme sur les environnements touchés.

I.2.3 Méthodes de traitement chimique :

Les méthodes de traitement chimique comprennent des technologies d'assainissement qui utilisent des produits chimiques pour contenir, séquestrer, précipiter, concentrer, séparer et éliminer les contaminants du sol pollué, des eaux de surface et des eaux souterraines. Les méthodes de traitement chimique impliquent une remédiation chimique in situ de l'environnement contaminé, telle que la stabilisation, la solidification, l'immobilisation, la dispersion, l'émulsification, l'oxydo-réduction, la déshalogénéation, le charbon actif, l'oxydation par fluide supercritique.

I.2.4 Méthodes de traitement thermique :

Ces méthodes de traitement impliquent l'utilisation de systèmes de chauffage pour provoquer la volatilisation et la désorption des composés organiques par l'augmentation de la température de chauffage au-dessus de 300 °C afin d'éliminer les hydrocarbures pétroliers de faible et de haut poids moléculaire et les composés volatils et semi-volatils dans le milieu contaminé ou de détruire les contaminants dans le milieu.

I.2.5 Méthodes de traitement électrique et électromagnétique :

Cette méthode implique l'utilisation d'énergie potentielle électrique ou d'énergie électromagnétique comprenant des ondes radio, des micro-ondes et de l'énergie lumineuse pour détruire et éliminer les contaminants dans le sol par transfert d'énergie afin de volatiliser et de désorber les hydrocarbures de faible poids moléculaire. La méthode comprend le chauffage par résistance électrique, le chauffage par radiofréquence, le chauffage par micro-ondes, le processus électrocinétique et la dégradation photo catalytique.

I.2.6 Méthodes de traitement acoustique et ultrasonique :

Ces méthodes de traitement impliquent l'utilisation d'ondes mécaniques et de vibrations pour créer des oscillations dynamiques et des effets mécaniques (compressions et réfractions) afin de générer de la chaleur et de la pression qui induisent des réactions physiques et chimiques telles que l'oxydation, l'adsorption, la coagulation, la filtration, la

désinfection, la décontamination et la stabilisation pour l'assainissement des contaminants dans le sol.

Tableau I.2. - Classification des méthodes de nettoyage des sols.

Méthodes de nettoyage		Mode d'action (exemple)
Mécanique	Mécanique	Retrait mécanique
Physique	Hydrodynamique	Rinçage, filtrage
	Aérodynamique	Aspiration, purge, extraction
	Thermique	Thermos-osmose
	Electricité	Blanchiment électrochimique, osmose électrique, électrophorèse, électromigration électrodialyse
	Électromagnétique	Séparation magnétique
Physico-chimique	Volatilisation	Élimination des produits pétroliers volatils
	Dissolution, diffusion	Dissolution,lixiviation, diffusiophorèse
	Echange d'ions	
	Adsorption	
Chimique	Hydrolyse	
	Photolyse	
	Neutralisation	Lixiviation par réactifs
	Oxydation	Oxydation
Biologique	Phytoremediation Bioremediation	Phytodégradation, rhizodégradation, phytovolatilisation, phytoextraction, rhizofiltration, phytostabilisation Oxydation, biosurfactant

Ces procédés peuvent être réalisés :

- **Soit In situ** : Le sol est laissé sur place, les polluants peuvent être extraits et traités en surface, dégradés dans le sol lui-même ou fixés dans le sol (ventilation forcée des sols, traitement biologique, stabilisation physico chimique in situ, confinement in situ, lavage in situ, phytoextraction, phytostabilisation...). [14]

- **Soit Ex-situ** : Le traitement sera soit sur site où les terres polluées et excavées sont traitées sur le site même au moyen d'installations spécifiques. Une fois traitée, la terre peut être remise en place ou évacuée (bio terre sur site, ventilation forcée des sols en terre, lavage sur site, désorption thermique sur site, stabilisation physico-chimique sur site, confinement sur site), soit hors site où les terres polluées sont excavées et évacuées vers un centre de traitement ou d'élimination externe (incinération, traitement physico-chimiques, centre d'enfouissement technique...) mais le coût cette fois ci est élevé (installation de traitement biologique, installation de stockage de déchets dangereux, installation de désorption thermique, installation d'incinération, lavage de terres, installation de stockage de déchets non dangereux, cimenterie) [14]

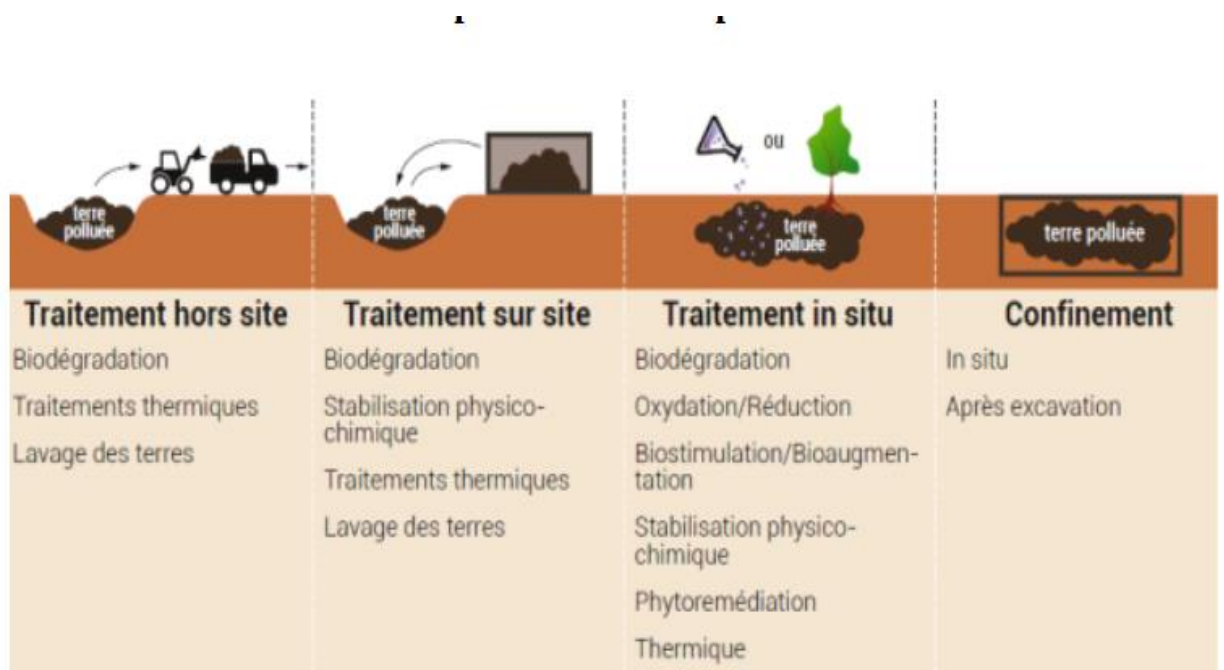


Figure I.3. - Les différentes possibilités de dépollution des terres [15].

**CHAPITRE II : LA TECHNIQUE DE
SOLUBILISATION PAR LES SYSTÈMES
MICELLAIRES.**

La solubilisation micellaire est le processus par lequel les hydrocarbures sont solubilisés à travers la formation de micelles à partir des monomères de tensioactifs. La concentration d'agent de surface dans la solution du sol interagit avec les propriétés de la solution et influe sur l'approche d'assainissement adaptée au site contaminé.

II .1 Mécanismes de remobilisation :

Les mécanismes de remobilisation de l'huile résiduelle des systèmes poreux (consolidés ou lâches) sont analogues au mécanisme de récupération assistés par voie chimiques.

On distingue deux principaux mécanismes de déplacement de l'huile ; Un mécanisme lié au force capillaire qui correspond au déplacement microscopique de l'huile résiduelle et un autre liée au force visqueuse qui correspond un déplacement macroscopique. Le rapport entre les deux forces correspond à un nombre adimensionnel appelé nombre capillaire (N_{ca}).

II .1.1 Mécanisme microscopique :

À l'échelle microscopique, les interactions entre le fluide et la phase solide deviennent plus importantes, et des phénomènes tels que les forces capillaires, la tension interfaciale et la mouillabilité jouent un rôle clé dans la détermination de l'écoulement des fluides

II .1.1.1 Tension interfaciale :

On parle de tension interfaciale (TIF), lorsqu'un système est généralement constitué de deux phases immiscibles (liquide-liquide), dans le cas contraire (par exemple liquide-gaz) on parle souvent de tension superficielle (TS).

La définition équivalente, est qu'il existe une certaine contrainte en tension au voisinage de la tension superficielle ou interfaciale, par conséquent il est admis que la TIF ou TS peuvent s'exprimer aussi en force par unité de longueur (N/m) [16]. D'un point de vue qualitatif, la tension interfaciale est la force de tension appliquée par les molécules placées au sein d'un fluide sur les molécules qui sont placées à sa surface du fait de la différence entre les forces de cohésion sur chaque catégorie de molécules. En effet, une molécule au sein du fluide bénéficie des attractions de toutes ses voisines, alors qu'une molécule située à la surface est soumise seulement aux forces d'attraction sous-jacentes, soit la moitié des forces. Les forces d'attraction augmentent en même temps que la tension interfaciale.

$$P_o - p_w = \frac{2\gamma}{r} \quad (1.1)$$

Où P_o et P_w , représentent respectivement les pressions dans les deux phases immiscibles (eau-huile), r est le rayon de courbure de l'interface en assumant une géométrie sphérique de la goutte d'huile, et la tension interfaciale. [16].

II .1.1.2 Mouillabilité :

La mouillabilité désigne la capacité d'un liquide à s'étaler sur une surface solide. L'angle de contact est une mesure de la mouillabilité et correspond à l'angle formé entre la surface solide et la tangente à la surface du liquide au point de contact.

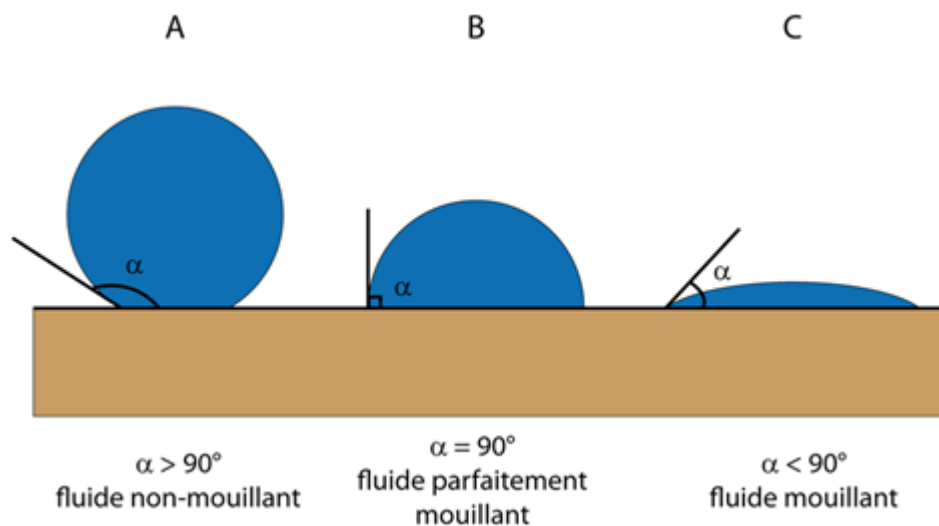


Figure II.1 - Concept de mouillabilité d'un liquide.

Lorsqu'une gouttelette de liquide est placée sur une surface solide, elle peut soit s'étaler, soit former une gouttelette avec un certain angle de contact. L'angle de contact dépend des forces intermoléculaires entre le solide, le liquide et les molécules d'air, ainsi que de la chimie de surface du solide.

Une surface est considérée comme hydrophile si le liquide s'étale facilement et que l'angle de contact est inférieur à 90 degrés. En revanche, une surface est considérée comme hydrophobe si le liquide forme une gouttelette dont l'angle de contact est supérieur à 90 degrés. [17].

II.1.1.3 Pression capillaire :

La pression capillaire est la différence de pression entre deux fluides séparés par un espace étroit, tel que l'espace entre les particules d'un milieu poreux. Dans le contexte de la dynamique des fluides, la pression capillaire est due à la tension superficielle des fluides concernés. [17].

$$\varphi = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \quad (I.2)$$

Où r est le rayon du tube capillaire et β est l'angle de mouillage.

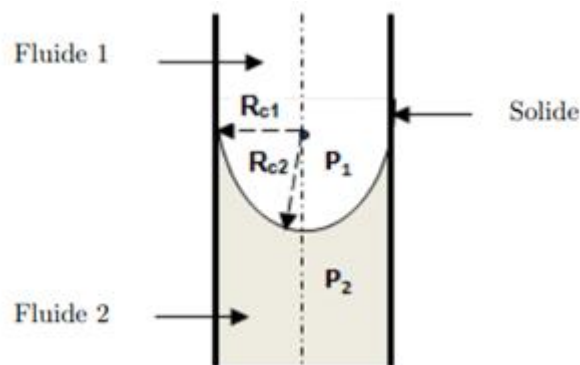


Figure II.2. Rayons de courbure de l'interface dans un capillaire. [17].

II .1.1.4 Le nombre capillaire :

Le nombre capillaire (N_{ca}) est une grandeur sans dimension qui caractérise l'importance relative des forces visqueuses par rapport aux forces de tension superficielle dans un système fluide. Il est défini comme le rapport entre les forces visqueuses et les forces de tension superficielle et est donné par la formule :

$$N_{ca} = \frac{\mu v}{\gamma} \quad (I.3)$$

Où μ est la viscosité dynamique du fluide, v est la vitesse caractéristique de l'écoulement et γ est la tension interfaciale entre les deux fluides non miscibles.

Le nombre capillaire joue un rôle important dans une variété de problèmes de dynamique des fluides, y compris l'écoulement des fluides dans les milieux poreux, le comportement des gouttelettes et des bulles, et le mouvement des interfaces de fluides. En général, lorsque le

nombre capillaire est faible (c'est-à-dire $N_{ca} \ll 1$), les forces de tension interfaciale dominent et le comportement du fluide est fortement influencé par les effets interfaciaux. Inversement, lorsque le nombre capillaire est élevé (c'est-à-dire $N_{ca} \gg 1$), les forces visqueuses dominent et le comportement du fluide est plus proche de celui d'un fluide en vrac. [16]

II .1.2 Mécanisme macroscopique :

À l'échelle macroscopique, les propriétés d'un milieu poreux dépendent de sa structure et de sa géométrie globale, telles que la taille et la forme de ses pores, la distribution de la taille des pores et la mobilité des pores. Le comportement des fluides et des gaz s'écoulant dans les milieux poreux peut être décrit à l'aide d'équations macroscopiques, telles que la loi de Darcy. Ces équations peuvent être utilisées pour modéliser divers processus techniques et environnementaux impliquant des milieux poreux, tels que l'écoulement des eaux souterraines, la récupération du pétrole et la filtration. [18]

II .1.2.1 La loi de darcy en milieu poreux :

II .1.2.1.1 Loi de Darcy : Cas Monophasique

La loi de Darcy est un concept fondamental de la mécanique des fluides qui décrit l'écoulement des fluides dans les milieux poreux. Elle stipule que la vitesse d'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux est directement proportionnelle au gradient de pression et inversement proportionnelle à la viscosité du fluide et à la perméabilité du milieu.

Dans le cas d'une phase unique, la loi de Darcy peut être exprimée mathématiquement comme suit :

$$q = -kA \left(\frac{dP}{dx} \right) / \mu \quad (\text{I.4})$$

Où :

q est le débit volumétrique du fluide à travers le milieu (m^3/s)

k est la perméabilité du milieu (m^2)

A est la section transversale du fluide (m^2)

dP/dx est le gradient de pression de l'écoulement (Pa/m)

μ est la viscosité du fluide ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

Le signe négatif dans l'équation indique que le fluide s'écoule des régions de haute pression vers les régions de basse pression. [18]

II .1.2.1.2 Loi de Darcy : Cas Diphasique :

La loi de Darcy est une équation fondamentale de la mécanique des fluides qui décrit l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux. Dans le cas d'un écoulement diphasique, la loi de Darcy peut être étendue pour tenir compte de l'écoulement de deux fluides, chacun occupant une partie différente de l'espace poreux.

En supposant que les deux fluides sont non miscibles et incompressibles, la loi de Darcy pour l'écoulement diphasique peut être exprimée comme suit :

$$q = -k\left(\frac{\mu_1}{\phi_1}\right)\nabla p + k\left(\frac{\mu_2}{\phi_2}\right)\nabla p \quad (1.5)$$

Où q est le débit volumétrique total, k est la perméabilité du milieu poreux, μ_1 et μ_2 sont les viscosités des deux fluides, ϕ_1 et ϕ_2 sont les porosités des deux phases, et ∇p est le gradient de pression. [18]

II .1.2.2 Mobilité :

La mobilité dans le milieu poreux désigne la facilité avec laquelle les fluides peuvent s'écouler à travers un milieu poreux tel que le sol, le sable ou la roche. La mobilité d'un fluide est influencée par les propriétés du fluide, les propriétés du milieu poreux et les conditions dans lesquelles le fluide s'écoule.

Les conditions dans lesquelles le fluide s'écoule, telles que la température et la pression, influencent également la mobilité. Par exemple, lorsque la température d'un fluide augmente, sa viscosité diminue généralement, ce qui accroît sa mobilité. De même, l'augmentation de la pression peut également accroître la mobilité du fluide en réduisant la résistance à l'écoulement. [19]

$$M = \frac{\text{mobilité de l'eau}}{\text{mobilité de l'huile}} = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{k_{rw} \cdot \mu_o}{k_{ro} \cdot \mu_w} \quad (1.5)$$

Dans cette équation, λ_w et λ_o sont les mobilités en eau et en huile, respectivement, en md / cp ; k_{rw} et k_{ro} sont les perméabilités relatives à l'eau et à l'huile, μ_o et μ_w sont respectivement la viscosité de l'huile et la viscosité de l'eau. [20]

La digitation visqueuse est une instabilité qui se produit spécifiquement au niveau de l'interface de deux fluides immiscibles quand généralement la viscosité du fluide déplaçant (eau) est inférieure à celle du fluide déplacé (huile). Elle se manifeste par la formation de doigts de fluide moins visqueux qui pénètrent à l'intérieur du fluide le plus visqueux (figure II.3). Afin d'avoir un déplacement plus uniforme de l'interface le long de la roche-réservoir, il est souvent nécessaire d'augmenter la viscosité de l'eau par l'ajout de polymère soluble en phase aqueuse.

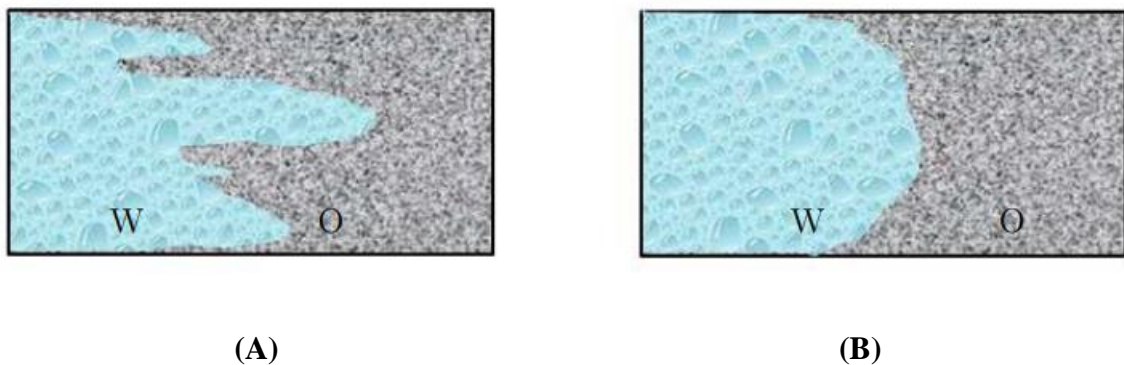


Figure II.3. Phénomène de mobilité. [20]

II.2 Tensioactif :

II.2.1 Définition :

Les agents tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui possèdent à la fois une région polaire hydrophile et une région non polaire hydrophobe. Cette caractéristique confère aux surfactants des propriétés bien particulières. En effet, les molécules de surfactants tendent à s'accumuler aux interfaces de deux phases de polarités différentes, et contribuent ainsi à diminuer la tension de surface (interfaces liquide/gaz) ou interfaciale (liquide/solide ou liquide/liquide). [21]

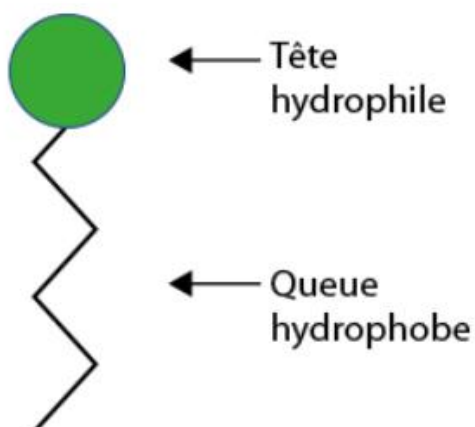


Figure II.4. Parties structurales d'une molécule d'agent de surface conventionnelle.

[21]

II.2.2 Classification :

Les composés tensioactifs sont les produits chimiques les plus couramment utilisés dans la vie quotidienne. Le nombre de molécules différentes de tensioactifs qui ont été fabriquées se compte en milliers et beaucoup ont trouvé une utilisation pratique dans la société.

Dans le cadre de cette étude, les agents tensioactifs sont divisés en trois catégories principales en fonction de la nature de la fraction polaire (Tableau II.1). Une discussion approfondie de la chimie et de la structure des tensioactifs est présentée ailleurs [22].

Les agents de surface comprennent trois types principaux : les agents de surface non ioniques, anioniques et cationiques.

➤ **Les tensioactifs non ioniques :**

En solution aqueuse, les agents de surface non ioniques n'ont pas de charge sur leur tête, c'est-à-dire qu'ils ne s'ionisent pas. La réduction de l'IFT des agents de surface non ioniques est plus faible que celle des agents de surface anioniques, ce qui les empêche d'être utilisés comme agents de surface primaires dans les applications de EOR. Cependant, ils ont fait leurs preuves en tant que cofacteurs en raison de leur tolérance élevée à la salinité. [23]




➤ **Les tensioactifs anioniques :**

Les agents de surface anioniques sont connus pour avoir une charge négative sur leur tête lorsqu'ils sont en solution aqueuse. Ils sont largement utilisés dans les processus de EOR car ils ont une stabilité relativement bonne, une faible adsorption sur les roches gréseuses et peuvent être préparés de manière économique. [23, 24]

➤ **Les tensioactifs cationiques :**

Les agents de surface cationiques ont des charges positives sur leur tête en phase aqueuse. Les agents de surface cationiques présentent une forte adsorption dans les réservoirs de grès et ne peuvent donc pas être utilisés pour les applications de EOR. Toutefois, ces agents de surface peuvent être utilisés pour modifier la mouillabilité des réservoirs carbonatés en passant de la mouillabilité du pétrole à la mouillabilité de l'eau. [23,25]

Tableau II.1 – Différentes classes des tensioactifs [23]

Classe d'agent de surface	Symbole	Exemple de formule générale	Exemple
Anionique		$\text{ROSO}_3^-, \text{Na}^+$	SDS (Dodecyl Sulfate de sodium, Sulfate de sodium dodecyl alcohol, Sodium n-dodecyl) ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{SO}_3^-, \text{Na}^+$)
Cationique		$\text{RN}(\text{CH}_3)_3, \text{Br}^-$	CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide) ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$)
Non ionique		$\text{R}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-OH}$	Tween 20 (Polyéthylène glycol sorbitan monolaurate, Polysorbate 20) ($\text{C}_{58}\text{H}_{114}\text{O}_{26}$)

II.2.3 Les propriétés fondamentales :

II.2.3.1 La concentration micellaire critique CMC :

La concentration critique en micelles (CMC) désigne la concentration spécifique de molécules d'agents de surface dans une solution à laquelle la formation de micelles se produit.

Lorsqu'une petite quantité d'agent tensioactif est ajoutée à un solvant, comme le montre la figure II.5., les molécules d'agent tensioactif existent sous forme de monomères dispersés. Au fur et à mesure que la concentration de l'agent de surface augmente, ces molécules ont tendance à s'agréger. Lorsqu'une concentration spécifique, connue sous le nom de concentration micellaire critique (CMC), est dépassée, l'ajout d'agents de surface entraîne la formation de micelles. Au-dessus de la CMC, la concentration des monomères de l'agent de surface reste relativement constante, tandis que des micelles supplémentaires se forment avec une faible variation de la concentration des monomères.

Dans un solvant aqueux, les micelles s'orientent avec les queues hydrophobes dirigées vers l'intérieur et les têtes polaires vers l'extérieur, comme le montre le côté inférieur droit de la figure II.5. L'eau sert de phase continue dans ce cas. À l'inverse, dans un solvant hydrocarboné, l'orientation des molécules de surfactant est inversée, comme le montre la partie supérieure droite de la figure II.5., et l'hydrocarbure joue le rôle de phase continue. [26]

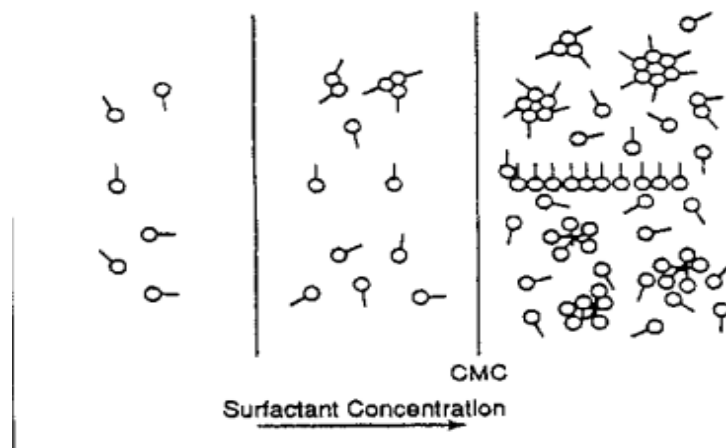


Figure II.5. - Formation des micelles [26]

Dans le contexte du traitement des sols pollués par des hydrocarbures, la formation de micelles est une étape cruciale. En surpassant la concentration micellaire critique (CMC), la concentration de l'agent de surface est optimisée afin d'assurer une mobilisation efficace des

hydrocarbures. Il est essentiel d'atteindre une concentration supérieure à la CMC pour garantir une formation adéquate de micelles, ce qui facilite la solubilisation et le transport des hydrocarbures dans le sol. La CMC représente un seuil critique déterminant l'efficacité des techniques de mobilisation utilisant des agents de surface dans la remédiation des sols contaminés.

II.2.3.2. Balance hydrophile lipophile (HLB) :

Pour décrire l'affinité d'un tensioactif avec le milieu aqueux et ses propriétés applicatives, la balance hydrophile-lipophile, dite « échelle HLB », a été définie dès le milieu du XXème siècle par Griffin [27]. L'échelle HLB est fonction de l'importance relative de la partie hydrophile par rapport à la partie hydrophobe de la molécule tensioactive : le HLB d'un tensioactif augmente avec le caractère hydrophile de la molécule.

Les valeurs de HLB déterminées par la méthode de Griffin peuvent être reliées aux propriétés applicatives des tensioactifs, résumées dans le tableau suivant (Tableau II.2) :

Tableau II.2 Domaines d'application des tensioactifs en fonction du paramètre HLB. [28]

Valeur de HLB	Propriétés
4 à 6	Emulsionnant eau dans huile
7 à 9	Agent mouillant
8 à 18	Emulsionnant huile dans l'eau
13 à 15	Détergent
10 à 18	Solubilisant

Les indices HLB faibles sont attribués aux agents de surface qui ont tendance à être plus solubles dans l'huile et à former des émulsions eau dans l'huile. Lorsque la salinité de la formation est faible, il convient de choisir un agent de surface à faible indice HLB. Ce type d'agent tensioactif peut rendre la phase intermédiaire microémulsion en phase intermédiaire à faible salinité. Lorsque la salinité de la formation est élevée, il convient de sélectionner un agent de surface à haut HLB. Un tel agent de surface est plus hydrophile et peut produire une microémulsion en phase moyenne à une salinité élevée. [29]

II.2.3.3 Solubilité :

Connaître les agents de surface solubles dans l'eau permet de sélectionner les meilleurs produits pour une application donnée et de définir les conditions d'utilisation idéales. L'analyse des diagrammes de phase est la méthode la plus traditionnelle pour déterminer la solubilité des agents de surface, il existe deux températures critiques dont dépend la solubilité des surfactants.

II.2.3.3.1 Surfactants ioniques : Température de Krafft

Les agents de surface ioniques ont un paramètre distinctif connu sous le nom de point de Krafft, qui est la température en dessous de laquelle la micellisation n'a pas lieu. En outre, il s'agit de la température à laquelle la solubilité des agents de surface ioniques atteint la concentration critique pour la formation de micelles [29]. À cette température, la solubilité augmente brusquement tandis que la CMC reste pratiquement constante. En outre, la composition de la température du diagramme de phase du binaire eau-agent de surface ionique montre que ce point de Krafft est en corrélation avec un point triple. La composition moléculaire de l'agent de surface a un impact significatif sur le point de Krafft. Le choix d'un tensioactif dont le point de Krafft est inférieur à sa température d'utilisation est rendu possible dans de nombreuses applications par la connaissance de ce paramètre [30].

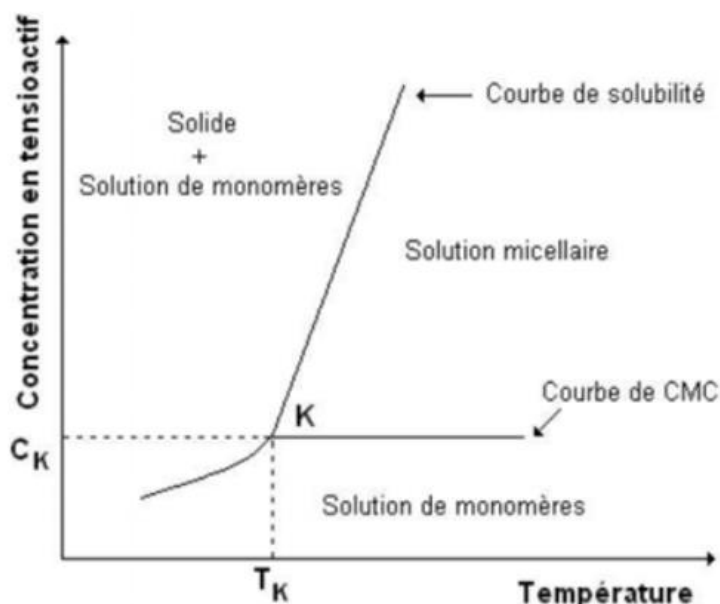


Figure II.6 – Diagramme de phases du système eau-tensioactif ionique

II.2.3.3.2 Surfactants non ioniques : Point de Trouble

Le point de trouble est une caractéristique des agents de surface non ioniques. L'ajout d'énergie thermique entraîne un séchage partiel de la chaîne hydrophile lorsqu'une solution micellaire contenant ces agents de surface est chauffée par rupture des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxyde d'éthylène et d'eau, entraînent une de-solvation des chaînes poly-oxyde d'éthylène et par conséquent une réduction de l'hydrophile du surfactant. L'augmentation du caractère hydrophobe du surfactant avec l'augmentation de la température entraîne aussi une augmentation de la taille des micelles produisant un aspect trouble (turbide) de la solution par diffusion de la lumière. [31].

Le système se divise en deux phases à l'équilibre, l'une ayant une concentration de tensioactif plus concentrée et connue sous le nom de coacervat, et l'autre ayant une concentration de tensioactif diluée qui est typiquement proche de la CMC, si le nombre de ces liaisons est insuffisant pour équilibrer la liaison de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif.

La disparité des concentrations entre les phases diluées et conservées est à l'origine de la séparation des phases. La séparation des phases peut être annulée en refroidissant la combinaison à un niveau inférieur à la température de trouble, ce qui rétablira l'homogénéité du mélange. [32].

II.2.3.4 Adsorption :

Une molécule de tensioactif est dite adsorbée lorsqu'elle s'aligne à un contact eau-huile. L'adsorption est un processus naturel qui entraîne une baisse de l'énergie libre du système. L'adsorption peut également se produire sur des surfaces composées d'air, d'eau ou de solides, et dans ces situations, l'effet hydrophobe est le principal facteur déterminant.

L'adsorption peut toujours être facilitée ou inhibée si la surface solide est chargée, en fonction de la façon dont le tensioactif est chargé. On peut envisager une liaison par la queue si le solide est hydrophobe.

Contrairement à la désorption, l'adsorption est un processus dynamique. La surface ou l'interface de plus faible énergie est produite par l'équilibre d'adsorption-désorption, qui peut être atteint en quelques minutes ou heures, selon les circonstances.

L'adsorption entraîne par conséquent fréquemment la séparation des molécules en fonction de leur propension plus ou moins forte à émerger de la solution ou de leur affinité plus ou moins forte avec les conditions interfaciales. [33] [34].

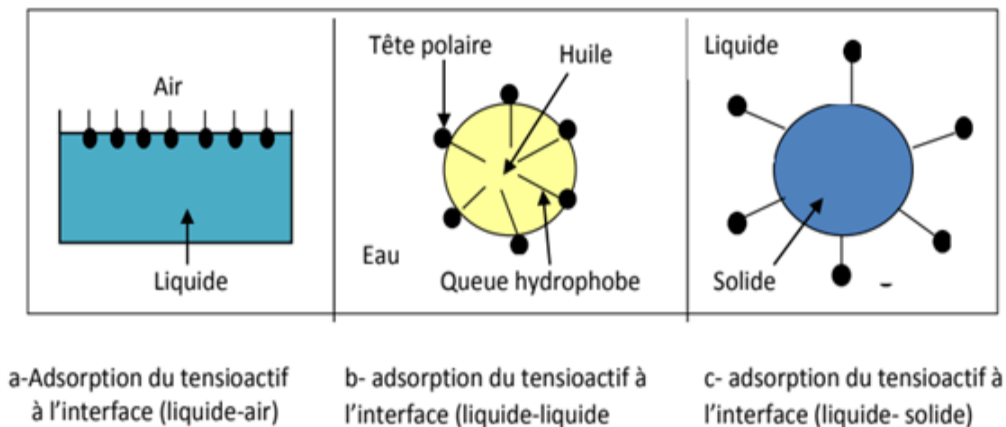


Figure II.7 – Les différents mécanismes d’adsorption de ces tensioactifs

II.2.4 Le mélange ternaire surfactant/huile/eau : Microémulsion

Une microémulsion est une dispersion thermodynamiquement stable d'huile et d'eau, qui contient des quantités substantielles d'huile et d'eau, stabilisées par un surfactant. Les microémulsions sont généralement des solutions claires, le diamètre des gouttelettes étant d'environ 100 nm ou moins [35].

Le pétrole est non polaire et se compose de molécules d'hydrocarbures n'ayant aucune interaction avec les molécules polaires, c'est-à-dire l'eau. Lorsque le pétrole brut et l'eau sont mélangés et agités, il se forme une émulsion qui se déstabilise rapidement et se sépare à nouveau en deux phases en raison de l'IFT élevée des gouttelettes d'eau et d'huile. La stabilité de ces émulsions augmente avec l'ajout d'un agent de surface en raison de la diminution de l'énergie interfaciale ; par conséquent, une émulsion stable ou une microémulsion se forme [36]. En revanche, la microémulsion est thermodynamiquement stable en raison d'une énergie interfaciale nulle. L'IFT entre la microémulsion et la phase excédentaire peut être extrêmement faible. L'état final de la microémulsion ne dépend pas de l'ordre de mélange, et l'apport d'énergie ne détermine que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre [37]. Les microémulsions ont de nombreuses applications dans de nombreux domaines, tels que la RAH, les cosmétiques, la synthèse de nanoparticules, la détergence et les produits pharmaceutiques [36]. La microémulsion donne un faible IFT et a une bonne capacité de solubilisation.

Elle réduit l'IFT entre la saumure et le pétrole brut et mobilise le pétrole piégé restant après l'inondation par l'eau [36].

II.2.4.1. Types de microémulsions :

Winsor (1954) a caractérisé la microémulsion en trois types, à savoir le type I (phase inférieure), le type II (phase supérieure) et le type III (phase intermédiaire), comme le montre la figure II.9 [38]. La microémulsion de type I est une microémulsion huile dans eau dans laquelle une partie de l'huile est solubilisée par le tensioactif. La microémulsion de type I est en équilibre avec la phase huileuse en excès. Le type II est une microémulsion eau dans huile, dans laquelle une partie de l'eau est solubilisée par le tensioactif et la microémulsion est en équilibre avec la phase d'eau excédentaire. Dans la microémulsion de type III, l'huile et l'eau sont toutes deux solubilisées par le tensioactif et on suppose souvent qu'elle est bi continue parce qu'elle est en équilibre avec l'excès d'huile et d'eau [39].

Parmi les trois types de microémulsion, la microémulsion de type III de Winsor reflète les conditions les plus favorables à l'inondation par les surfactants [42]. Toutes les microémulsions sont thermodynamiquement stables et, en théorie, ne se séparent jamais en leurs composants huile et eau [40, 39, 41].

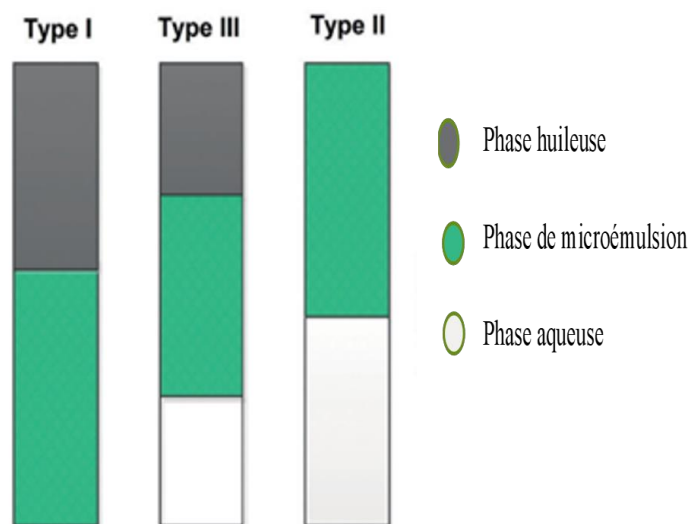


Figure II.9 – Types de microémulsions [42].

II.2.4.2. Comportement de phase de la microémulsion :

Le comportement des phases des microémulsions est très important. En effet, il peut être utilisé comme indicateur d'un IFT très faible [40,36, 43, 44]. Le criblage du comportement de phase permet d'évaluer rapidement les formulations de tensioactifs favorables. Winsor (1954) a décrit pour la première fois le comportement de phase d'une microémulsion pour un système de tensioactifs, d'huile et de saumure [45, 46]. Dans un système de microémulsion particulier contenant un agent de surface ionique, la concentration de l'électrolyte est un facteur d'impact important sur le comportement de la phase de la microémulsion.

A des concentrations élevées en électrolyte, la solubilisation des tensioactifs en phase aqueuse est sensiblement diminuée, résultant en des micelles inverses causées par les forces Coulombienne qui induisent une formation de microémulsion Winsor Type II ou bien Type II (+) c.à.d. une solubilisation de l'eau dans l'huile (W/O). La microémulsion est déplacée vers le haut (upper phase microemulsion) à cause de la faible densité de la phase externe constituée d'huile par rapport à celle de l'eau (Figure II.10).

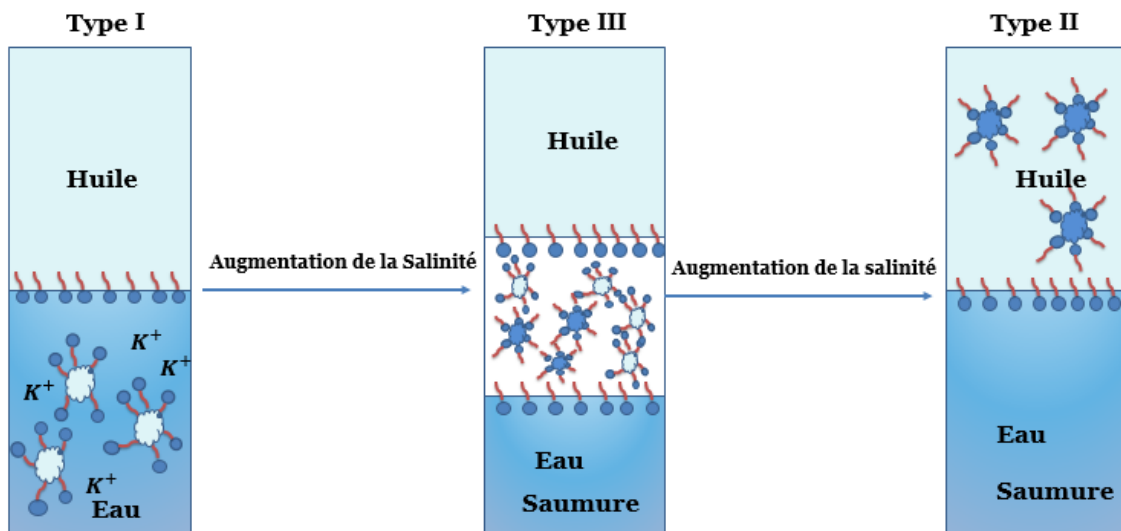


Figure II.10 –La microémulsion pour différentes salinités.

Pour une concentration intermédiaire en électrolyte, on retrouve un comportement de phase se distinguant par la présence de trois phases, une phase moyenne (middle phase) en équilibre avec la phase organique et la phase aqueuse en excès. Cette phase moyenne, définie comme étant une microémulsion de type III par Winsor, contient la majorité des espèces de tensioactifs présents dans le système. Elle est constituée d'une phase bi - continue d'eau et d'huile autrement dit, une solubilisation d'eau dans l'huile et d'huile dans l'eau sont présentes

dans la microémulsion. Ce type de microémulsion est d'une importance primordiale dans la récupération améliorée du pétrole, car elle représente un état où la tension interfaciale est la plus basse. Il est utile de noter que le principal mécanisme par lequel le changement de la concentration en électrolyte induit des transitions de phases de la microémulsion type I \rightarrow III \rightarrow II est la force d'interaction électrostatique (force Coulombienne) qui se produit au niveau de la monocouche constituée de tensioactifs qui couvrent les gouttelettes dispersées entre les groupements hydrophiles des surfactants chargés négativement (Figure II.11). Ces interactions influencent directement la courbure des gouttelettes et par conséquent ils déterminent le type et la capacité de solubilisation des microémulsions. La structure des agrégats micellaires au sein d'une microémulsion type III est assez complexe, une étude extensive de ce type de systèmes a été abordée par Bourel et al [47].

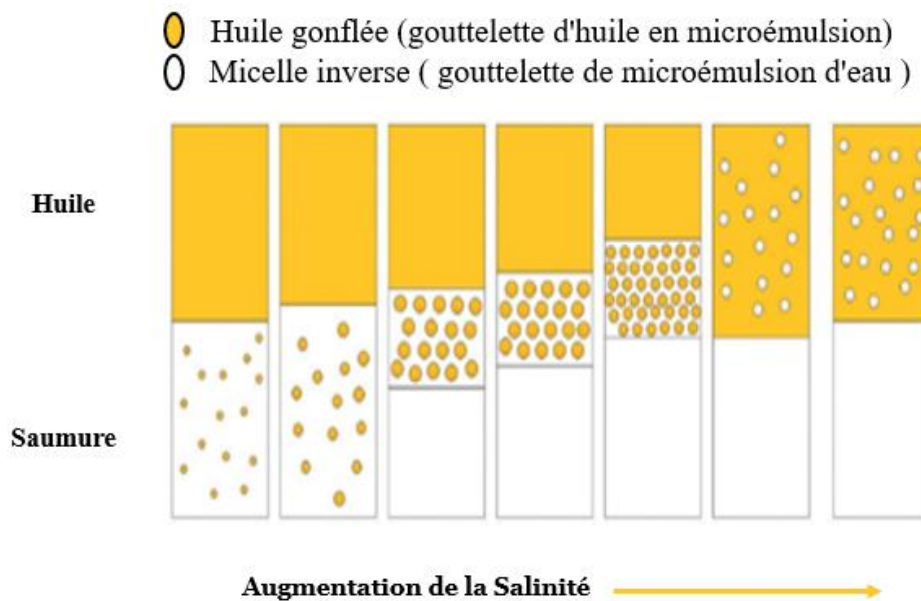


Figure II.11 – Illustration schématique de la formation de la phase intermédiaire et de la transition de phase de la microémulsion en fonction de la salinité.

II.2.4.3. Relation entre l'IFT, la solubilisation et la salinité :

L'IFT entre les différentes phases de la microémulsion et la solubilisation de l'huile et de l'eau varient en fonction de la salinité. La relation entre l'IFT, la solubilisation et la salinité est examinée comme suit.

II.2.4.3.1. Relation entre le taux de solubilisation et la salinité :

Lorsque la microémulsion passe du type I au type III puis au type II, le volume d'huile et d'eau solubilisé dans la phase de microémulsion change. Healy et al [48] ont établi une relation entre les taux de solubilisation de l'huile et de l'eau et la salinité. Les rapports de solubilisation de l'huile et de l'eau ont été définis comme suit :

$$\text{Solubilisation de l'huile} = \frac{V_o}{V_s} \quad (\text{II.1})$$

Où V_o est le volume d'huile solubilisé dans la microémulsion, respectivement, et V_s est le volume d'agent de surface utilisé. On a supposé que tous les agents de surface se répartissaient dans la phase de microémulsion [52].

La figure II.12 montre la courbe du taux de solubilisation de l'huile et de l'eau en fonction de la salinité. Elle montre qu'à faible salinité, le taux de solubilisation de l'eau est élevé et constant car toute l'eau est solubilisée dans la microémulsion, alors que le taux de solubilisation de l'huile est trop faible. Par conséquent, à faible salinité, une microémulsion de type I se forme avec la solubilisation d'une petite quantité d'huile. Lorsque la salinité augmente, le taux de solubilisation de l'huile augmente également, tandis que le taux de solubilisation de l'eau diminue.

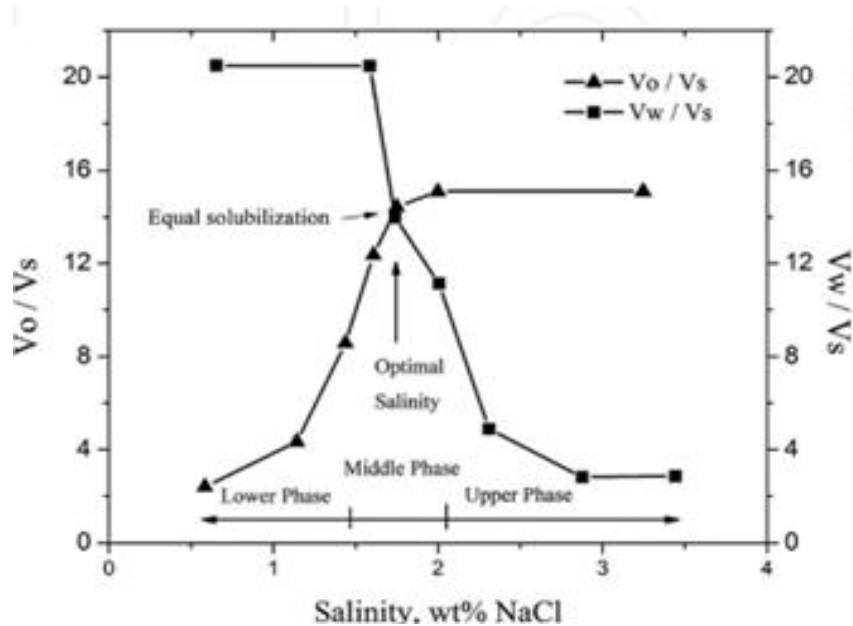


Figure II.12 – Graphique du taux de solubilisation de l'huile et de l'eau en fonction de la salinité [52].

II.2.4.3.2. Relation entre l'IFT et la salinité :

La microémulsion peut avoir une ou deux interfaces différentes (c'est-à-dire une microémulsion d'huile ou/et une microémulsion d'eau) en fonction du type de microémulsion.

La valeur de l'IFT à ces interfaces varie en fonction de la salinité. Healy et al [48] ont présenté une relation étroite entre le comportement de la phase de la microémulsion et l'IFT. Le comportement de la phase et l'IFT ont été trouvés en fonction de la salinité.

La figure II.13 montre le tracé de l'IFT entre les phases d'équilibre en fonction de la salinité. Dans cette figure, l'IFT entre la microémulsion et la phase d'huile excédentaire est représentée par γ_{mo} , tandis que l'IFT entre la microémulsion et la phase d'eau excédentaire est représentée par γ_{mw} . On peut voir dans la figure II.13 que lorsque la salinité augmente, γ_{mw} diminue et γ_{mo} augmente. La valeur de salinité pour laquelle γ_{mo} est égal à γ_{mw} a été appelée salinité optimale, comme le montre la figure II.13. Cette salinité optimale (Figure II.13) est proche de la salinité optimale où le ratio de solubilisation de l'huile est égal au ratio de solubilisation de l'eau (Figure II.13) et peut être corrélée [53]. La figure 8 montre qu'une salinité inférieure à la salinité optimale commence à réduire l'IFT de l'eau-microémulsion. Pour maintenir l'agent de surface dans la phase aqueuse, et augmente l'IFT de la microémulsion d'huile, ce qui tend à réduire la mobilisation de l'huile. Ainsi, dans le type I,

les agents de surface sont concentrés dans la phase inférieure, ce qui fait que l'IFT de la microémulsion d'huile est plus élevé. Une salinité supérieure à la salinité optimale commence à abaisser l'IFT de la microémulsion d'huile pour piéger les agents de surface dans l'huile résiduelle (c'est-à-dire la perte d'agents de surface) et augmente l'IFT de la microémulsion d'eau.

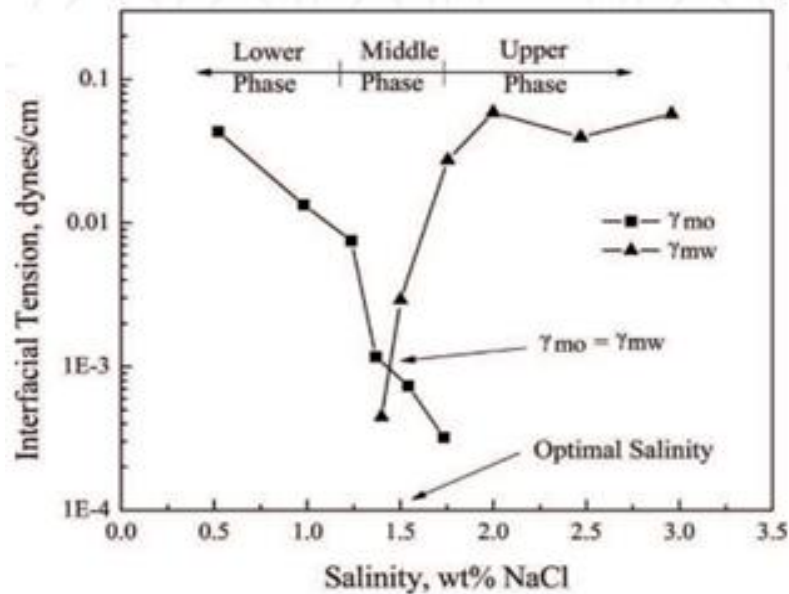


Figure II.13 - Tension interfaciale en fonction de la salinité [1].

L'IFT de la microémulsion, ce qui réduit la mobilisation de l'huile. La figure II.13 permet de conclure que l'IFT le plus bas pour les microémulsions d'huile et d'eau se produit simultanément dans des conditions de salinité optimales [51].

Huh a établi une relation théorique entre l'IFT et le taux de solubilisation optimal, comme le montre l'équation (II.2) [54,55] :

$$\gamma = \frac{c}{(V_x/V_s)^2} \quad (\text{II.2})$$

Où γ est la tension interfaciale, C est une constante ou elle est égale à 0,3 mN/m et V_x est la quantité d'huile dissous dans la phase intermédiaire, et V_s est le volume de l'agent de surface utilisé. L'équation montre que l'IFT optimal est inversement proportionnel au taux de solubilisation. Un taux de solubilisation supérieur à 10 réduit l'IFT à une valeur ultra-faible, c'est-à-dire 0,003 dynes/cm. L'IFT ultra-faible se traduit par un nombre capillaire élevé qui entraîne une réduction significative de la saturation de l'huile résiduelle [56]. L'estimation de

l'IFT à partir de l'équation (II.2) est beaucoup plus rapide que la mesure directe et suffisamment précise pour les besoins du dépistage [55].

II.2.4.4. Mélanger des tensioactifs pour leur effet d'amélioration :

L'assainissement des sols contaminés par des HOC mixtes est généralement très difficile et aggravé par la sorption sur la matrice du sol et les différentes propriétés de solubilité. La stratégie de mélange de différentes classes de tensioactifs est d'obtenir un effet de solubilisation synergique pour la solution d'extraction. Par exemple, lorsque des tensioactifs ioniques et non ioniques sont combinés, la solution de tensioactifs mixtes entraîne un effet de solubilisation plus fort qu'une solution de tensioactif unique. La raison en est que les tensioactifs non ioniques diffusent les tensioactifs ioniques et, dans une certaine mesure, réduisent l'influence de la répulsion électrostatique entre les effets des molécules de tensioactifs ioniques [57]. Il a été rapporté qu'une combinaison appropriée de plusieurs tensioactifs pourrait inhiber la sorption respective d'un tensioactif individuel sur le sol. Ainsi, la perte de surfactant résultant de la sorption est réduite et augmente ainsi la capacité des surfactants mixtes pour la désorption des HOC dans les sols [58]. Les effets synergiques des tensioactifs mixtes dans les mélanges binaires peuvent être attribués au mieux à une diminution de la CMC des solutions de tensioactifs, à une plus grande quantité de formation de micelles disponibles, à une augmentation du MSR, à une polarité plus faible et à une agrégation plus élevée du nombre de micelles du mélange. [58].

II.3 Les sols :

II.3.1 Définition :

Selon la définition de la pédologie, le sol est la partie supérieure de la couche terrestre qui a été modifiée par son environnement (climat, activité biologique, etc.) à la suite de l'altération de la roche mère. Dans le cadre de la dépollution des sols, le sol est défini différemment, puisqu'il comprend également le sous-sol, c'est-à-dire la zone d'influence humaine qui s'étend bien plus profondément que la couche superficielle (forage, exploitation minière). [59]

II.3.2 Les écoulements dans les milieux poreux :

Le milieu est caractérisé par son espace poreux et sa phase solide. L'espace poreux est le volume disponible à l'intérieur du milieu pour l'écoulement des fluides, ces pores peut être ouverte ou fermée, et sa taille et sa forme peuvent varier en fonction du type de milieu. La phase solide est constituée du matériau qui forme les parois des pores et l'ossature du milieu.

Dans les milieux poreux, l'écoulement des fluides est influencé par divers facteurs tels que la taille et la forme des pores, les propriétés des fluides (telles que la viscosité et la densité) et les interactions entre le fluide et la phase solide. Il est important de comprendre ces facteurs pour prédire le comportement des fluides dans les milieux poreux, [60]

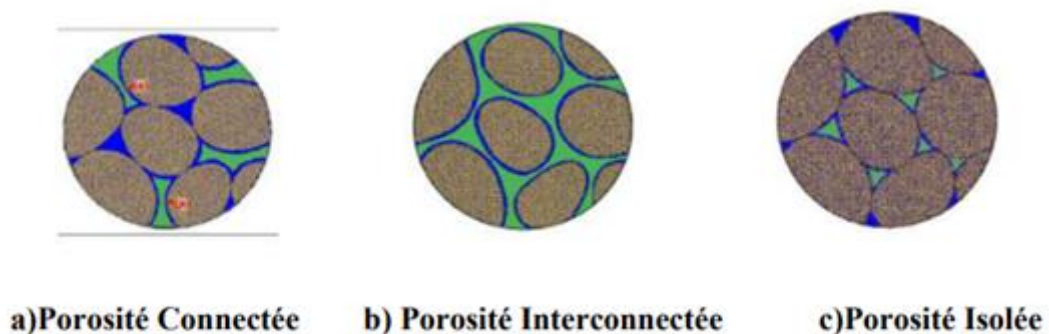


Figure II.14 - Les types de porosités [60]

II.3.2.1 Porosité et distribution de taille de pores des sols :

La porosité (ϕ) est une mesure de la fraction du volume total du milieu poreux (V_{total}) qui est occupée par un espace vide (V_{pores}), et elle est généralement exprimée par [61] :

$$\phi = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \quad (II.3)$$

Avec : ϕ : porosité [-]

V_{pores} : volumes des pores [m^3]

V_{total} : volume total du système [m^3]

Pour les sols constitués de grains, on distingue la porosité intra granulaire, correspondant à la porosité interne des grains et la porosité inter granulaire, soit la porosité entre les grains. Les milieux poreux sont classés en fonction de la taille de leurs pores selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry), comme suit :

- Microporeux : diamètre de pore < 2 nm
- Mésoporeux : 2 nm < diamètre de pore < 50 nm
- Macroporeux : 50 nm < diamètre de pore

La technique du prosimètre au mercure est fréquemment utilisée pour mesurer la taille des pores et leur distribution lors de l'évaluation de la taille des pores des milieux poreux. Elle permet de déterminer la distribution de la taille des pores et les pores dont le diamètre varie de 1 millimètre à quelques nanomètres. [61]

Une faible pression permet au mercure de pénétrer dans les macropores, mais une pression élevée est nécessaire pour forcer le mercure à pénétrer dans les pores dont les ouvertures sont plus petites. Il est donc possible de mesurer une large gamme de tailles de pores et de déterminer leur distribution. [61]

La relation entre les tailles typiques des micelles créées par les molécules tensioactives, qui sont utilisées pour éliminer les hydrocarbures, et les tailles des composants du milieu poreux est illustrée à la figure II.15. Selon la taille des micelles, une micelle peut être aussi petite qu'un micropore ou aussi grande qu'une macropore. [61]

Par conséquent, en fonction des molécules de surfactant utilisées, des sols traversés et des conditions d'utilisation, leur transport à travers des lits poreux dans des solutions aqueuses peut être extrêmement variable. [61]

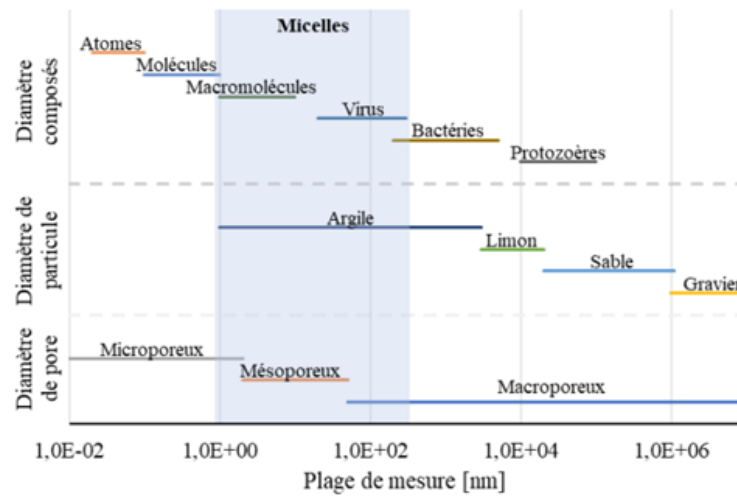


Figure II.15 - Tailles caractéristiques des composés, des particules et des pores constitutifs des sols. [61]

Chapitre III : Matériels et méthode

Chapitre III : Matériels et méthode.

III.1 Matériels :

III.1.1 Surfactant :

➤ CTAB :

Le CTAB ou Le bromure de cetyltriméthylammonium est un tensioactif cationique composé d'une organo aminé cationique avec une chaîne de 19 atomes de carbone attachée au groupe amine. Sa formule chimique est la suivante (C₁₆H₃₃) N(CH₃)₃Br.

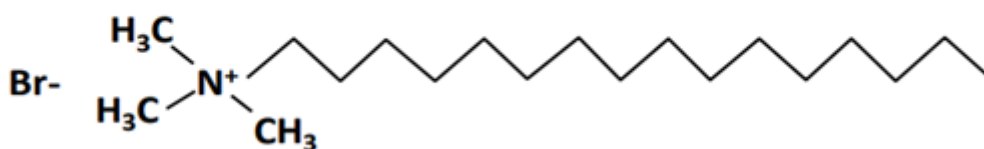


Figure III.1 - Structure chimique du CTAB

Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) est un important tensioactif cationique largement utilisé dans la recherche fondamentale et dans de nombreuses applications industrielles. Il est bien connu que l'auto-assemblage des molécules de CTAB aux interfaces liquide/liquide est essentiel pour la préparation et la stabilisation des microémulsions, et qu'il présente un intérêt particulier pour diverses applications naturelles et industrielles.

À l'interface huile/eau n'est pas encore totalement comprise, et il est utile d'approfondir l'étude à ce sujet. Si l'on considère la situation d'un point de vue panoramique de la situation, on sait peu de choses sur la stabilité et la dynamique de la monocouche de CTAB à l'interface huile/eau. [62]

➤ SDS :

Le tensioactif sulfaté le plus courant est le dodécylsulfate de sodium (SDS), probablement le tensioactif anionique le plus étudié par la science [Warra : 2013]. Le SDS est un composé organosulfuré composé d'une chaîne de 12 atomes de carbone attachée à un groupe sulfate, ayant en tête et en queue les propriétés amphiphiles requises pour un détergent.

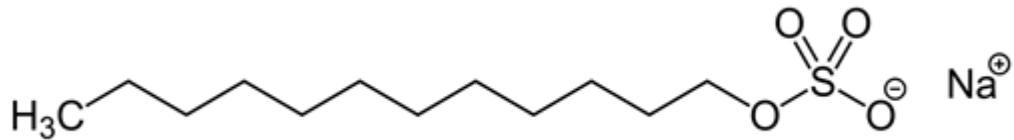


Figure III.2 - Structure chimique du SDS

➤ **SDBS :**

Le SDBS est généralement un composant identifié d'un mélange de composés dont la longueur de la chaîne alkyle varie de C₁₀ à C₁₆. La plupart des SDBS utilisés aujourd'hui sont des alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS).

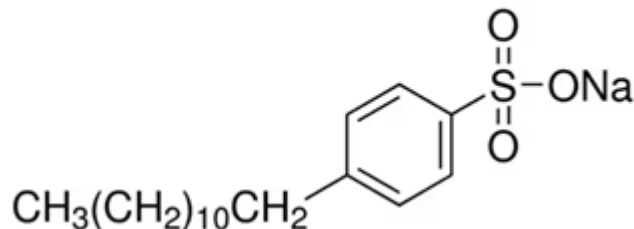


Figure III.3 - Structure chimique du SDBS

Le dodécyl benzène sulfonates de sodium (SDBS) est un tensioactif anionique largement utilisé dans les produits suivants : régulateurs de pH et produits de traitement de l'eau, produits de lavage et de nettoyage, produits chimiques de laboratoire, polymères, produits de revêtement et produits de traitement de surface des métaux. [64]

➤ **Tween 20 :**

Le Tween® 20, ou Polysorbate 20, est un tensioactif non ionique et un choix populaire pour les applications biochimiques. Avec une queue dodécanoïque hydrophobe, il est attaché à 20 unités répétées de polyéthylène glycol et réparti sur quatre chaînes différentes.

Le polysorbate 20 est utilisé dans de nombreux produits commerciaux, ménagers et pharmaceutiques. Il est un agent mouillant dans les produits alimentaires, ainsi qu'un agent de lavage, un stabilisateur et un solubilisateur dans les essais en laboratoire et les applications industrielles. C'est également un excipient qui stabilise les émulsions et les suspensions dans les produits pharmaceutiques et un lubrifiant dans les solutions ophtalmiques. [65]

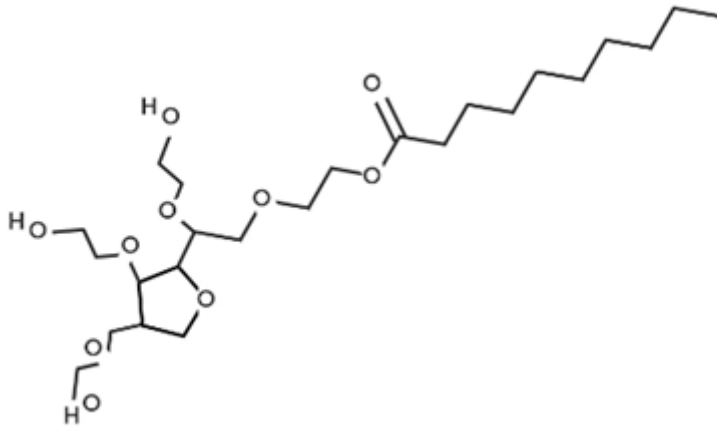


Figure III.4 - Structure chimique du Tween 20.

➤ **Tween 80 :**

Le nom IUPAC du Tween 80 est le polyoxyéthylène (20) sorbitan monooléate connu aussi par polysorbate 80. C'est un tensioactif non ionique dont la formule chimique est représentée dans la figure III.5. [66]

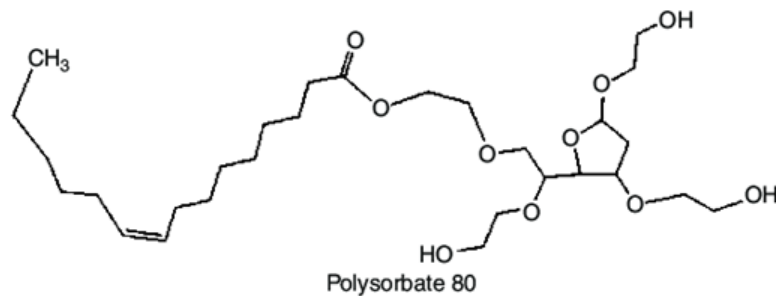


Figure III.5 - Structure chimique du Tween 80.

Le tween 80 est utilisé comme détergent et émulsifiant dans un certain nombre d'applications domestiques, scientifiques et industrielles. En raison de leur nature non toxique, ils ont été utilisés dans les lyses cellulaires, l'isolation des acides nucléiques et le fractionnement des cellules. [66]

➤ **SPAN 20 :**

Le monolaurate de sorbitan, également connu sous le nom de laurate de sorbitan/SML, est synthétisé par estérification du sorbitan avec l'acide laurique.

Le monolaurate de sorbitan est largement utilisé comme émulsifiant E/H, stabilisant, lubrifiant, plastifiant et déshydratant dans l'industrie médicale et cosmétique. S'il est bien utilisé, le monolaurate de sorbitan peut parfaitement servir à la fois d'agent nettoyant et d'émulsifiant. [67]

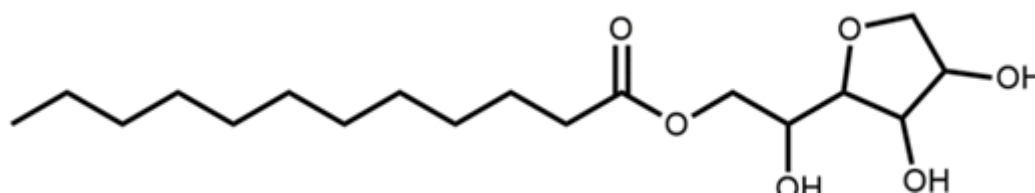


Figure III.6 - Structure chimique du Span 20

Tableau III.1- Fiche Technique des surfactants.

Noms	Formule brute	Abréviat ion	Etat physique	Aspect	Masse moléculaire	CM C dans l'eau à 25 °C	HL B	Densité	Solubilité dans l'eau à 20 °C
Cetyltriméthylammonium Bromide	$C_{19}H_{42}BrN$	CTAB	Solide	Poudre	364.46 g/mol	0.9 mM	21.4	0,5 g/ml à 25 °C	Non soluble
Sodium Dodecylbenzene Sulfonâtes Surfactant	$C_{18}H_{29}NaO_3S$	SDBS	Solide	Poudre	348.48 g/mol	2764 μ M	-	≥ 0.18 g/ml à 25 °C	Complète ment dissous dans l'eau
Dodecyl Sulfate de sodium, Sulfate de sodium dodecyl alcool, Sodium n-dodecyl	$C_{12}H_{22}SO_3^-, Na^+$	SDS	Solide	Poudre blanche	288.4 g/mol	varie de 0.007 à 0.01 mol/L	40	1.05 a 20 °C	100 g/L
Polyoxyéthylène (20) sorbitan, Polysorbate 80, PEG (80) sorbitan monooleate, polyoxyéthylènesorbitanmonooleate.	$C_{64}H_{124}O_{26}$	Tw80	Liquide	Visqueux	1310 g/mol	0.012 mM	15	1,07 g/ml à 25 °C	Soluble (0.1 mL/mL)
Polyéthylène glycol sorbitan monolaurate, Polysorbate 20	$C_{58}H_{114}O_{26}$	Tw20	Liquide	Visqueux	1227.72 g/mol	0.06×10^{-3} M	-	1,095 g/ml à 25 °C	Soluble
Sorbitan Laurate, Emulsifier S-20	$C_{18}H_{34}O_6$	Span 20	Liquide	Visqueux	346.47 g/mol	-	8.6	1,032 g/ml à 25 °C	Non miscible ou difficile à mélanger dans l'eau

III.1.2 Turbidimètre :

Le turbidimètre "Lovibond TB 300 IR" est un appareil utilisé pour mesurer la turbidité d'un liquide. La turbidité est une mesure de la clarté ou de la quantité de matières en suspension dans un échantillon liquide.

La fonction de changement automatique d'échelle de mesure (Autorange) permet une mesure de turbidité directe de 0,01 à 1100 NTU avec une précision de $\pm 2\%$ jusqu'à 500 NTU et de $\pm 3\%$ au-delà.

Cet appareil peut être utilisé dans une variété d'applications, notamment dans l'industrie de l'eau potable, le contrôle de la qualité de l'eau, l'industrie alimentaire et des boissons, ainsi que dans les laboratoires de recherche. Il est conçu pour fournir des mesures précises et fiables de la turbidité, ce qui peut être essentiel pour garantir la conformité aux normes de qualité et aux réglementations en vigueur. [68]

III.2 Méthodologie :

III.2.1 Observation qualitative de la turbidité :

III.2.1.1 Évaluation visuelle de la clarté du liquide :

La méthode d'observation de la turbidité de manière qualitative consiste à placer le récipient contenant le liquide sous une source lumineuse et à observer attentivement son apparence. Un liquide clair et transparent aura une apparence limpide et permettra de voir clairement à travers. En revanche, un liquide trouble aura une apparence floue ou opaque, avec la présence de particules en suspension qui peuvent être visibles à l'œil nu.

III.2.1.2. Méthode quantitative de mesure de la turbidité avec un turbidimètre :

La méthode d'observation quantitative de la turbidité avec un turbidimètre est une approche précise et fiable pour mesurer la turbidité d'un liquide. Cette méthode nécessite l'utilisation d'un instrument spécialement conçu appelé turbidimètre. Avant de procéder aux mesures, il est essentiel de s'assurer que le turbidimètre est correctement calibré et réglé. Les échantillons de solution sont ensuite placés dans la cuvette du turbidimètre. Une fois que la mesure s'est stabilisée, le turbidimètre affiche la valeur de turbidité en unités de néphélogétrie (NTU), ce qui permet d'obtenir une évaluation quantitative de la turbidité du liquide.

III.2.2 Tests de comportement de phase :

Le but de cette étape est de définir la formulation qui représente la plus faible tension interfaciale entre le pétrole brut et la phase aqueuse.

Pour réaliser les tests de comportement de phase, un total de 11 tubes a été utilisé pour accommoder les différents systèmes préparés. Dans chaque tube, une phase aqueuse de 7,5 ml a été introduite, soigneusement choisie pour correspondre aux niveaux de salinité prévus, allant de 0 à 5 % de KCl en poids. Ensuite, 7,5 ml d'huile ont été ajoutés à chaque tube et le contenu a été vigoureusement agité à la main pour assurer un mélange complet et homogène.

Les tubes ont ensuite été mis de côté et laissés au repos pendant 24 heures. Ce laps de temps était nécessaire pour obtenir la stabilité requise pour calculer l'IFT.

III.2.3 Paramètres de solubilisation et calcul de l'IFT :

Les paramètres de solubilisation ont été dérivés en analysant les différentes phases formées entre la microémulsion (ME), l'excès de pétrole brut et/ou les phases de saumure. Dans cette étude, le bras de la règle du niveau, tel que discuté par Sheng (2011), a été utilisé.

Soit V_o et V_s représentent les volumes d'huile et de surfactant dans la phase ME, respectivement, mesurés en millilitres. Les rapports sans dimension V_o/V_s et indiquent la fraction d'huile et d'eau solubilisée.

En outre, la tension interfaciale (IFT) a pu être déterminée à l'aide de la corrélation de Huh :

$$\gamma = \frac{c}{(V_o/V_s)^2} \quad (\text{II.2})$$

Où γ est la tension interfaciale, C est une constante ou elle est égale à 0,3 mN/m et V_x est la quantité d'huile dissous dans la phase intermédiaire, et V_s est le volume de l'agent de surface utilisé

III.2.4 Granulométrie :

Pour classer les différents grains présents dans notre sol, nous avons utilisé un ensemble de tamis dont la taille des mailles diminuait progressivement, allant de 2 mm à moins de 0,1 mm. L'échantillon de sol, pesant $m=1102,6$ g, a été placé dans le tamis supérieur et le couvercle a été solidement fermé. L'appareil de tamisage a ensuite été connecté à une alimentation électrique de 220 V et a fonctionné pendant 20 minutes.

À la fin du processus de tamisage, chaque tamis a été soigneusement retiré un par un, et le matériau séparé qui n'est pas passé à travers le tamis (connu sous le nom de rejet) a été pesé pour déterminer sa masse.



Figure III.8 - Série de tamis

III.2.5 Filtration :

Après le processus de tamisage, les particules de sol d'une taille comprise entre 0,4 et le plus petit diamètre (au fond du tamis) ont été retenues. Une masse prédéterminée de fraction de sol pesant 700 g a été soigneusement mesurée et transférée dans un bécher. L'huile a été ajoutée progressivement jusqu'à saturation. Le mélange a été agité manuellement pour faciliter le processus de contamination et a été laissé en l'état pendant 24 heures.

Une fois ce délai écoulé, le sol contaminé a été soumis à une filtration. Il a été placé avec précaution dans un filtre et laissé en l'état pendant 72 heures. Après le processus de filtration, la masse du sol a été mesurée et s'est avérée être de 799.6 g.

III.2.6 Remobilisation de l'huile :

Afin de réaliser les essais de remobilisation de l'huile, un ensemble de 11 tubes a été utilisé pour chaque système d'agents de surface mélangés. Toutefois, pour les systèmes à agent tensioactif unique, un sous-ensemble de 5 à 8 tubes a été sélectionné sur la base des valeurs de tension interfaciale (IFT) calculées précédemment. Cette approche a permis d'inclure dans l'analyse les tubes les plus pertinents pour les différents systèmes.

Dans chaque tube, 10 grammes de sol contaminé ont été soigneusement mesurés et placés, ainsi qu'une phase aqueuse de 15 ml. Le choix de la phase aqueuse a tenu compte des niveaux de salinité souhaités, allant de 0 à 5 % de KCl en poids. Le contenu a été soigneusement mélangé à la main, afin d'assurer une dispersion complète et uniforme.

Ensuite, les tubes ont été mis de côté et laissés au repos pendant une période de 48 heures. Ce délai était nécessaire pour obtenir la stabilité requise afin de calculer le volume de l'huile expulsée. Ensuite, les tubes ont été mis de côté et laissés au repos pendant une période de 48 heures. Ce délai était nécessaire pour obtenir la stabilité requise afin de calculer le volume d'huile expulsé.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV .1 Comportement des surfactants en phase en aqueuse (Surfactants screening) :

L'un des principaux critères dans le cas du processus de remobilisation de l'huile, est le maintien de l'intégrité des propriétés physique et chimique de du sol. Dans le cas de la remobilisation de l'huile par le processus de solubilisation micellaire, il est important de procédé à une sélection de surfactants permettent l'obtention d'un fluide complexe claire sans aucune turbidité apparente, séparation de phase, précipitation ou bien apparition d'artefacts.

Il est a noté qu'une solution non-claire induit principalement à une détérioration de la perméabilité et de la porosité de la roche donc une modification des propriétés physique, de plus le piégeage des artefacts dans la matrice du sol contribue à une modification des propriétés chimique de ce dernier. [38]

La section suivante est dédiée à l'étude de comportement de phase des surfactants présélectionné en phase aqueuse par une observation qualitative soutenue par des mesures de turbidités.

Les surfactants présélectionnés sont de différentes nature ; surfactants cationique (CTAB) anionique (SDS et SDBS) et non-ionique (TWEEN 20, TWEEN 80 ET SPAN 20). La variation de la nature des surfactants induit à un comportement différent en phase aqueuse.

Les surfactants non-ionique sont caractérisés par leurs points de trouble (Cloud Point), ou l'on observe une transition d'une solution claire à une solution turbide lorsque la température atteint la température du point de trouble, de même l'effet de l'ajout du sel influe fortement sur la variation du point de trouble, plus la salinité augmente et plus la température du point de trouble diminue. La figure suivante illustre cette transition de phase en rapport avec le comportement micellaire des surfactants non-ionique. [32].

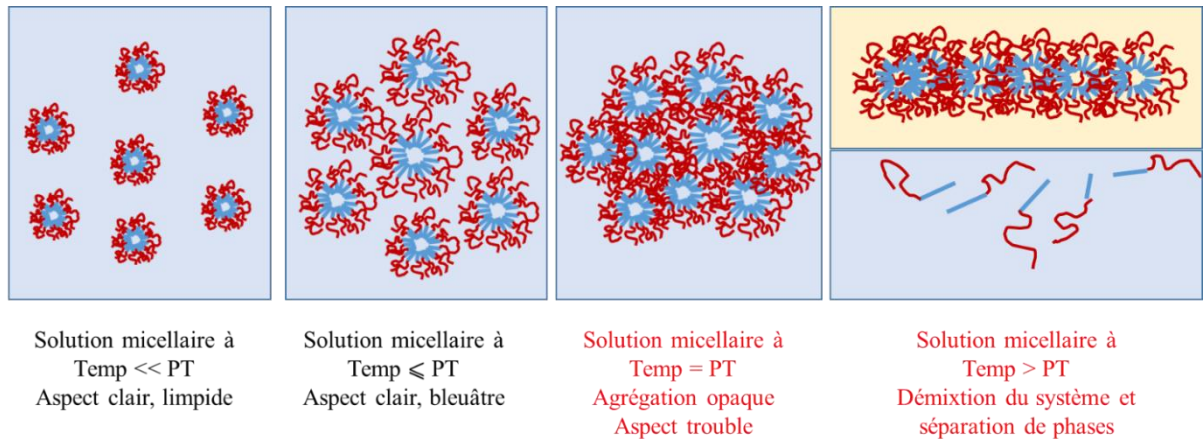


Figure IV.1. - Comportement micellaire en phase aqueuse en fonction de la température

Dans le cas des trois surfactants non ioniques présélectionnés, les TWEEN 20 et 80 donnent des solutions claires et translucides pour des températures qui varient de 20 à 50°C avec des valeurs de turbidité de (2.71ntu, 3.01ntu) et sur une large gamme de salinité en KCl (0 – 5 wt%) (figure). Cela signifie que la température du point de trouble est bien plus supérieure à 50°C, ceci est en concordance avec la documentation indiquent les températures de points de troubles des TWEEN 20 et 80 qui sont respectivement de 78 et 90°C. [31].

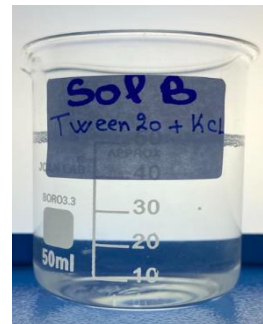


Figure VI.2 : Aspect des solutions TWEEN 20 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%

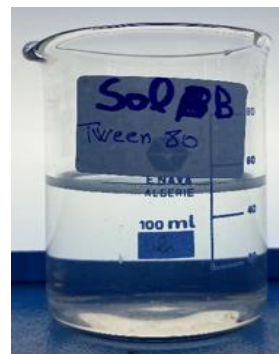
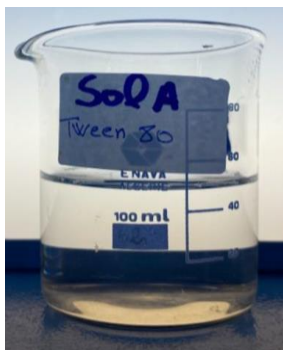


Figure VI.3 : Aspect des solutions TWEEN 80 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%

Contrairement aux deux agents de surface TWEEN 20 et 80, le Span 20 a la particularité de former naturellement une solution trouble à température ambiante. Ceci indique que la température du point de trouble est inférieure à la température (25°C). L'ajout de chlorure de potassium (KCl) à la solution a pour effet de faire diminuer la température du point de trouble, ce qui signifie que la solution deviendra trouble à une température encore plus basse. Cette diminution de la température du point de trouble en présence de KCl est illustrée de manière explicite dans la figure IV.4, où l'on peut observer le début d'une séparation de phase. Cela démontre clairement l'impact de la salinité et de l'ajout de KCl sur le comportement de la solution, mettant en évidence la sensibilité du Span 20 à ces facteurs.

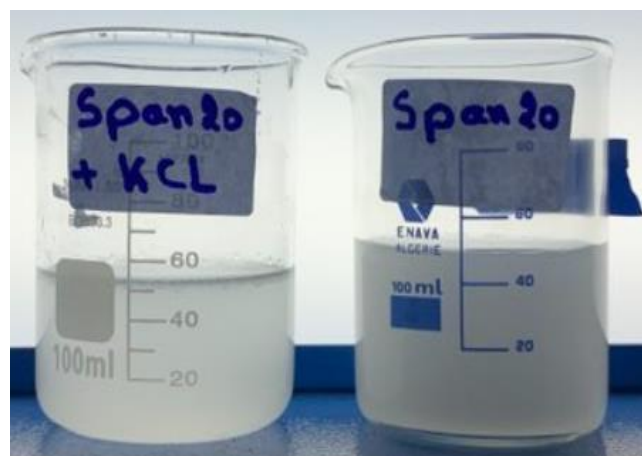


Figure IV.4. Aspect des solutions Span 20 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%

Il est important de mentionner que la turbidité d'une solution micellaire à base de surfactants non-ionique est réversible, autrement dit un refroidissement d'une solution turbide en dessous de la température du point de trouble implique une transition inverse d'une solution turbide à une solution claire. D'un autre côté, le point de trouble est fortement lié à la balance HLB (Hydrophile-lipophile-balance), l'hydrophobicité et la température de trouble sont inversement proportionnel.

Les surfactants ioniques se distinguent par leur point de KRAFT, qui est un comportement inverse à celui des surfactants non-ionique. Généralement, au-dessous de la température de KRAFT les solutions ont un aspect turbide parfois sous forme de cristaux ou bien de cluster, au-delà de la température de KRAFT une transition spontanée vers une solution claire se produit. De même, la propriété du point de KRAFT est fortement influencée par la présence de sel. [30].

Le Surfactants cationique CTAB présélectionné est un excellent exemple d'illustration de ce phénomène, ou le solution CTAB se distingue par une solution turbide a la température ambiante et une solution claire après chauffage à 50°C, cela signifie que la température de KRAFT se situe dans une gamme de température entre [25 – 50]. Par contre l'ajout de KCl permet d'abaisser la température KRAFT, de ce fait la solution CTAB à 5% en KCl apparait claire.

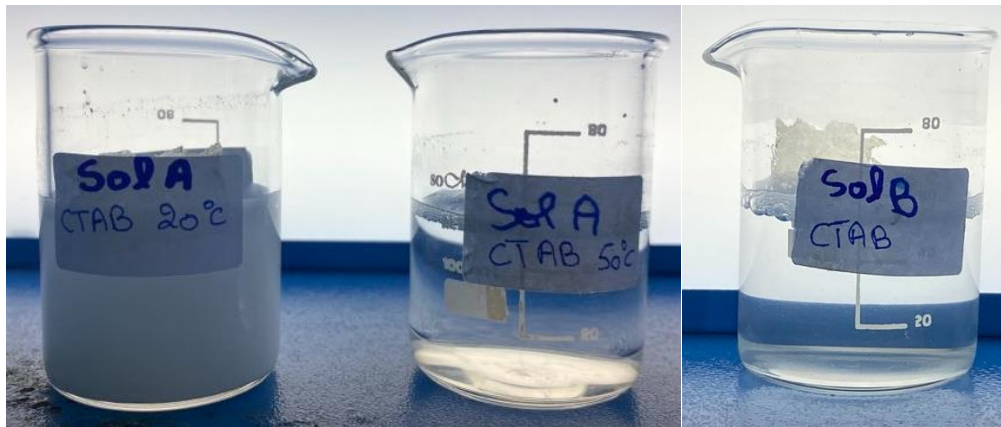


Figure IV.5. Aspect des solutions CTAB de gauche à droite : CTAB à 20°C, CTAB à 50°C et CTAB+KCl à 20°C

Le comportement des deux surfactants anionique SDS et SDBS en phase aqueuse est sensiblement différents à celui du CTAB, du fait qu'en absence de KCl les solutions SDS et SDBS sont claire et translucide avec une turbidité inférieure à 3 NTU, En revanche, on remarque la formation de précipités à l'ajout du KCl dans les cas des solutions SDS et SDBS. En réalité ce phénomène n'est pas lié à la propriété du point KRAFT mais plutôt à un effet écran des charges du pole négative hydrophile des surfactants et à la formation de complexe non-soluble. [29].

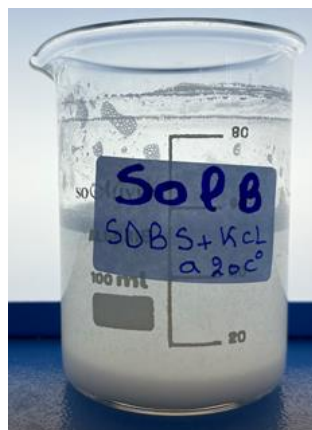


Figure IV.6 : Aspect des solutions SDBS avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%

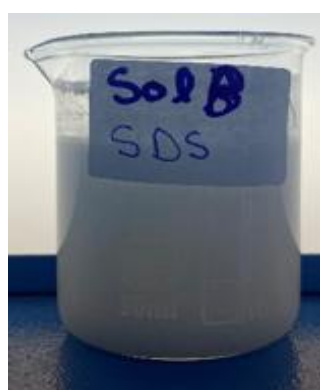


Figure IV.7 : Aspect des solutions SDS avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%

Il est important de rappeler que l'aspect de la solution (claire ou turbide) n'est pas un critère de performance mais un critère de sélection d'où l'intérêt de remédier à la problématique de turbidité des surfactants CTAB, SDS et SDBS.

L'une des solutions les plus probantes pour remédier aux problèmes de turbidité est d'effectuer un mixage Surfactant ionique-surfactant non-ionique afin de combiner les propriétés des deux surfactants en phase aqueuse. Le mixage peut se traduire de trois différentes manières selon les interactions intermoléculaires que peuvent se produire :

Un effet de synergisme : il s'agit de l'effet recherché dont les interactions intermoléculaires sont propices à la formation de micelles mixte en phase aqueuse [58].

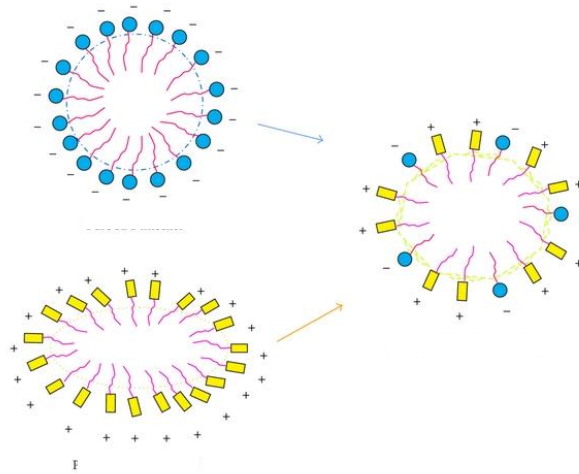


Figure IV.8. – Illustration de la formation de micelle mixte Surfactant ionique-Non-ionique

- **Effet antagoniste :** il s'agit généralement de formation de complexe non-soluble en phase aqueuse
- **Aucun effet :** dans ce cas il y'a absence d'interaction intermoléculaire synergétique ou antagoniste [58].

Dans les figures (IV.9 IV.10 IV.11) on remarque que le mixage des surfactants CTAB/TWEEN80 et SDSBS/ TWEEN 20(80) représentent d'excellent systèmes pour remédier aux problèmes de turbidité, cette effet notoire sur l'aspect de la solution est un indicatif des interactions synergétique menant à la formation de micelles mixte. On revanche aucun changement notable n'est observer dans le cas des systèmes mixtes SDS et SPAN.



Figure IV.9. Aspect de la solution du système mixte CTAB-TWEEN 80 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%



Figure IV.10. Aspect de la solution du système mixte SDBS-TWEEN 80 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%



Figure IV.11. Aspect de la solution du système mixte SDBS-TWEEN 80 avec (Droite) et sans KCl (Gauche) à 5wt%

Les figures IV.12 et IV.13 représentent respectivement les valeurs quantitatives des turbidités pour les systèmes simples et mixtes avec les différentes observations. Il est à noter que les solutions avec des valeurs inférieures à 10 NTU représentent un aspect clair, au-delà de cette valeur une turbidité observable commence à apparaître.

D'un point de vue microscopique, la valeur de la turbidité dépend de la taille des particules en suspension dans la phase aqueuse. Plus spécifiquement, la turbidité peut être liée soit à une forte agrégation micellaire, formation de complexe insoluble ou bien la présence de cluster (cristaux) [30].

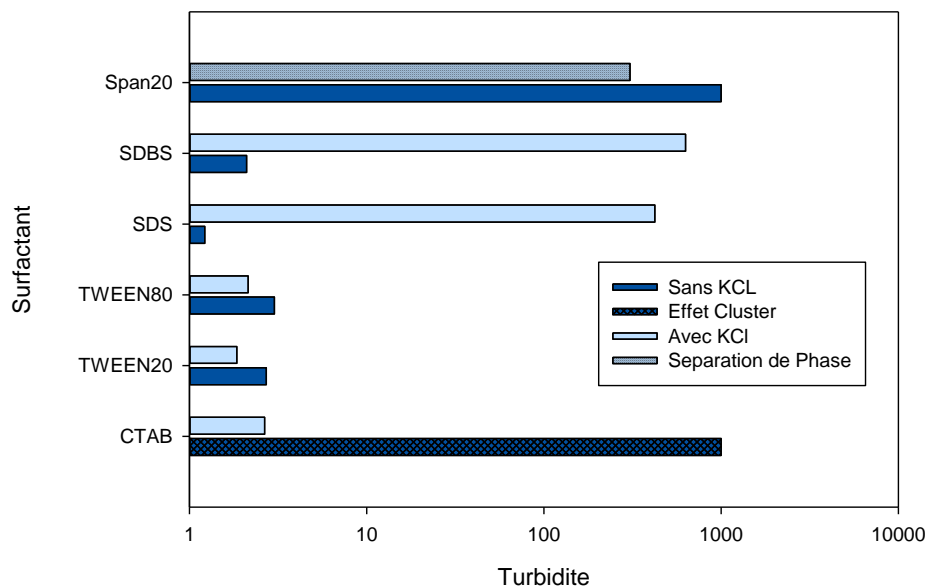


Figure IV.12. Valeurs de la turbidité en NTU pour les différents systèmes simples

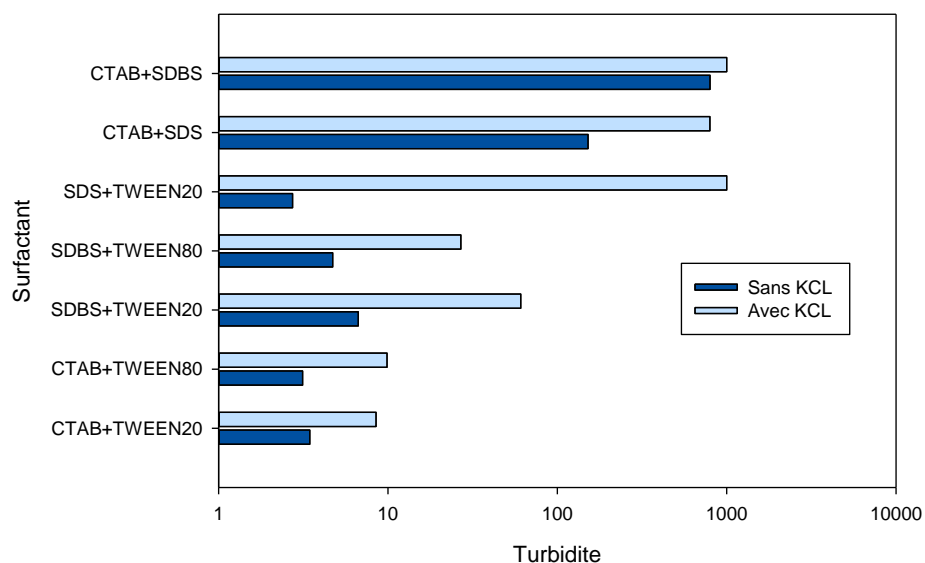


Figure IV.13. Valeurs de la turbidité en NTU pour les différents systèmes mixtes

Selon les résultats de turbidité il est possible de manière approximative de classer les effets synergétiques de la manière suivantes selon le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Classification approximative de l'effet synergétique des systèmes mixtes

Système	Effet synergétique
CTAB+TWEEN20	Très Fort
CTAB+TWEEN80	Très Fort
SDBS+ TWEEN80	Très Fort
SDBS+ TWEEN20	Fort
SDS+ TWEEN80	Aucun
SDS+ TWEEN80	Aucun
CTAB+SDBS	Aucun
CTAB+SDS	Aucun
Surfactants-Span 20	Aucun

Pour la suite des travaux seront retenues que les systèmes simple et systèmes mixte avec un effet synergétique.

IV .2 Variation de la tension interfaciale en fonction de la concentration en KCl :

La tension interfaciale entre la phase aqueuse et le pétrole (contaminant) est l'un des principaux paramètres qui conditionne le mécanisme microscopique d'expulsion d'huile de la matrice poreuse, la désaturation de l'huile c.à.d. le volume d'huile expulsé est d'autant plus important lorsque l'IFT est très basse tel que démontrer par la relation du nombre capillaire (N_{ca}). [55]

L'objectif de cette section est de calculer à partir de la relation de Chun-Huh. Les valeurs de la tension interfaciale à travers des tests de comportement de phase des différents systèmes (simple et mixte) en effectuant un balayage de la salinité avec le KCl. Rappelons que l'effet du balayage de la salinité est de faire varier le HLB relatif des solutions micellaires et par conséquent le partitionnement des surfactants entre la phase aqueuse et huileuse. [54]

IV .2.1 Systèmes simples :

Le graphique (IV.12) illustre la variation de la tension interfaciale (IFT) en fonction de la concentration en KCl dans le cas des systèmes simples composés de CTAB-KCl, SDBS-KCl, TWEEN 20-KCl et TWEEN 80-KCl. Dans un premier lieu, on remarque la même tendance de variation de l'IFT en fonction de la concentration en KCl qui se produit en trois étapes distinguées ; la première étape étant une diminution de l'IFT avec l'augmentation de la concentration en KCl. Dans la deuxième étape on remarque l'apparition de valeurs minimales de l'IFT puis en dernier lieu une augmentation de cette dernière en fonction de la concentration en KCl.

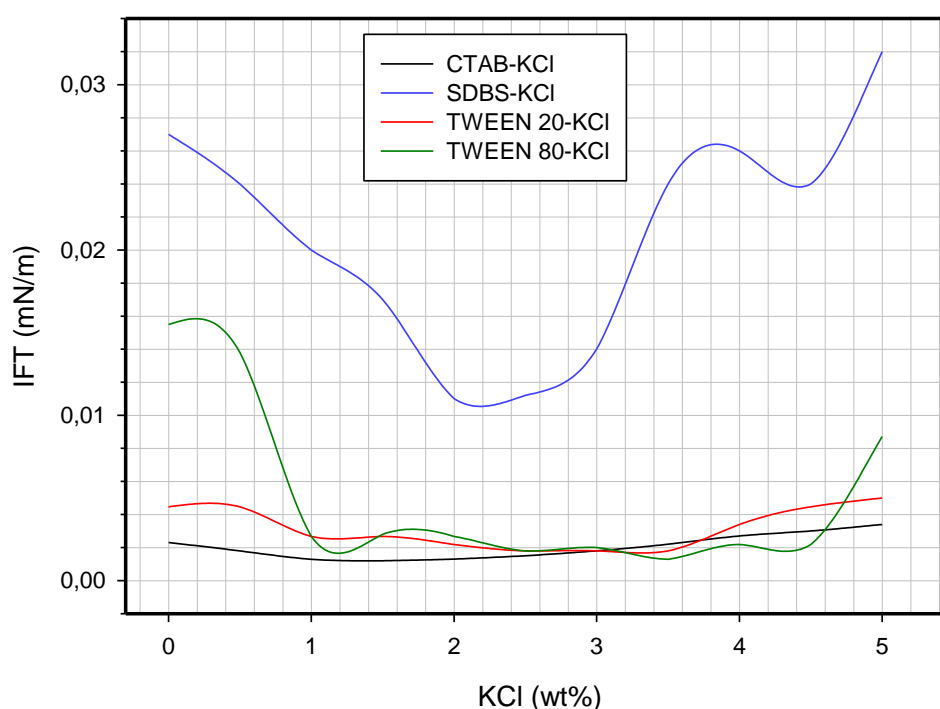


Figure IV.14. Variation de l'IFT en fonction de la concentration en KCl dans le cas des systèmes simple

Cette dynamique de la tension interfaciale en fonction de la concentration du sel KCl, est principalement due au partitionnement (migration) des surfactants entre la phase aqueuse, l'interface O/W et la phase huileuse. A faible concentration en sel, les surfactants sont majoritairement présents en phase aqueuse. Au fur et à mesure que la concentration en sel augmente, les surfactants se déplacent vers l'interface O/W en entraînant une drastique réduction de la valeur en IFT, les surfactants ont donc une affinité équivalente entre les deux phases. La salinité pour laquelle les valeurs minimales en IFT sont atteinte est appelée salinité optimale, il s'agit en fait de l'objectif principal lors du développement d'une formulation

dédiée à l'expulsion de l'huile. Dans le même sillage si l'augmentation de la concentration en KCl se poursuit, les surfactants auront une plus grande affinité envers la phase huileuse et donc une diffusion envers cette dernière et par conséquent une augmentation des valeurs de l'IFT. Il est important d'indiquer que ce partitionnement des surfactants en fonction du KCl est principalement lié au nombre de pont d'hydrogène libre que peuvent se former entre le surfactant et les molécules d'eau, plus la concentration en KCl augmente et moins de pont d'hydrogène seront disponibles au surfactant entraînant un comportement à tendance hydrophobe. [49]

Les valeurs des IFT initiale, finale et minimale sont résumées dans le tableau suivant

Tableau IV.2. Valeurs des IFT initiales, Minimales et finale pour les systèmes simples

Système	IFT initiale	IFT minimale	IFT Finale	Salinité optimale
CTAB-KCl	$2.30 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$3.40 \cdot 10^{-3}$	1% - 3%
SDBS-KCl	0.027	0.011	0.032	2 % -3%
Tween 20-KCl	$4.46 \cdot 10^{-3}$	$1.79 \cdot 10^{-3}$	$5.00 \cdot 10^{-3}$	2.5%-3.5%
Tween 80-KCl	0.0155	$1.29 \cdot 10^{-3}$	$8.72 \cdot 10^{-3}$	2.5%-4.5%

Selon le tableau IV.2, les systèmes CTAB, TWEEN 20 et TWEEN 80 fournissent de très faibles valeurs minimales d'IFT de l'ordre de 10^{-3} mN/m contrairement au système SDSBS. L'un des points marquants est que les valeurs minimales en IFT sont atteintes dans des intervalles de salinité optimale qui diffère de chaque système. Il est bon de rappeler que la salinité optimale correspond à un état où les surfactants ont une affinité réciproque entre la phase aqueuse et huileuse.

IV .2.2 Systèmes Hybrides :

Dans le cas des systèmes mixtes tel que démontré dans les figures (IV.15, IV.16), la tendance de variation de l'IFT en fonction de la concentration en KCl est comparable à celle des systèmes simples. Le point le plus remarquable dans le cas des systèmes mixtes est le fait que les valeurs des IFT sont nettement plus faibles en comparaison avec les systèmes simples.

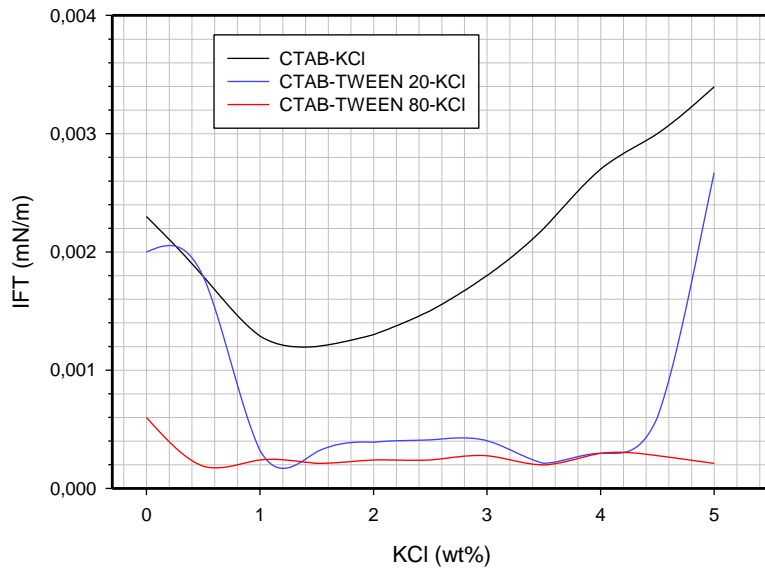


Figure IV.15. Variation de l'IFT en fonction de la concentration en KCl dans le cas des systèmes simple ; CTAB et mixtes ; CTAB-Nonionique

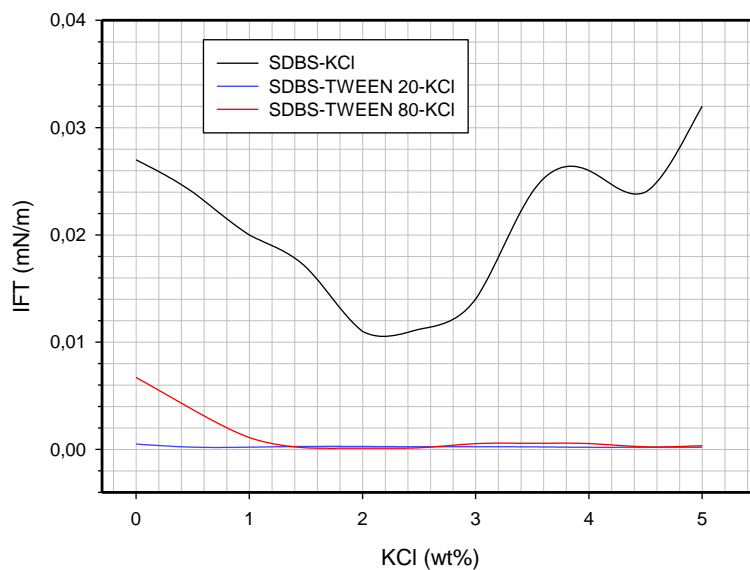


Figure IV.16 - Variation de l'IFT en fonction de la concentration en KCl dans le cas des systèmes simple ; SDSBS et mixtes ; SDSBS-Non ionique

La réduction remarquable des valeurs des IFT dans le cas des systèmes mixte met en évidence la forte probabilité de formation de micelles mixtes surfactants ionique-Surfactants non-ionique due aux interactions synergétique entre les molécules de surfactants de nature différentes. Cette explication d'autant plus soutenu par les observations obtenues lors des tests de comportement des systèmes mixte en phase aqueuse, Les valeurs des IFT initiale, finale et minimale sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau IV.3. Valeurs des IFT initiales, Minimales et finale pour les systèmes mixtes

Système mixte	IFT initiale	IFT minimale	IFT Finale	Salinité optimale
CTAB-TWEEN20	$2 \cdot 10^{-3}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$	3.5% - 4%
CTAB-TWEEN80	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-4}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	0.5%-3.5%
SDBS-TWEEN20	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	4% - 5%
SDBD-TWEEN80	$6.72 \cdot 10^{-3}$	$1.16 \cdot 10^{-4}$	$3.47 \cdot 10^{-4}$	1.5%- 2.5%

Notons par ailleurs que les valeurs de l'IFT minimale pour les différents systèmes sont sensiblement proches, de même que pour les intervalles de salinité optimale. D'un autre côté, le contraste entre les valeurs de l'IFT à l'initiale, minimale et finale beaucoup moins importants en comparaison avec les systèmes simples.

La Figure IV.17 présente deux photographies de tubes contenant un mélange d'huile et d'une solution aqueuse (7,5 mL/7,5 mL) contenant du surfactant SDBS (à gauche) et du surfactant SDBS/TWEEN80 (à droite), avec différentes concentrations de KCl dans chaque tube. Les tubes contenant le mélange SDBS/TWEEN80 dans une plage de salinité de 0 à 2,5 % se distinguent par une phase inférieure légèrement jaunâtre, ce qui indique une dispersion de l'huile sous forme d'émulsion. À une concentration de KCl égale à 1, on peut observer l'existence d'une phase intermédiaire. En revanche, dans le système simple (SDBS), la solution est plus claire et caractérisée par une émulsion de type 1. Le tube correspondant à une concentration de 4,5 % de chlorure de potassium montre clairement la formation d'une phase intermédiaire sous forme de gel, ce qui peut entraîner des dommages irréversibles à la perméabilité du sol. [32]

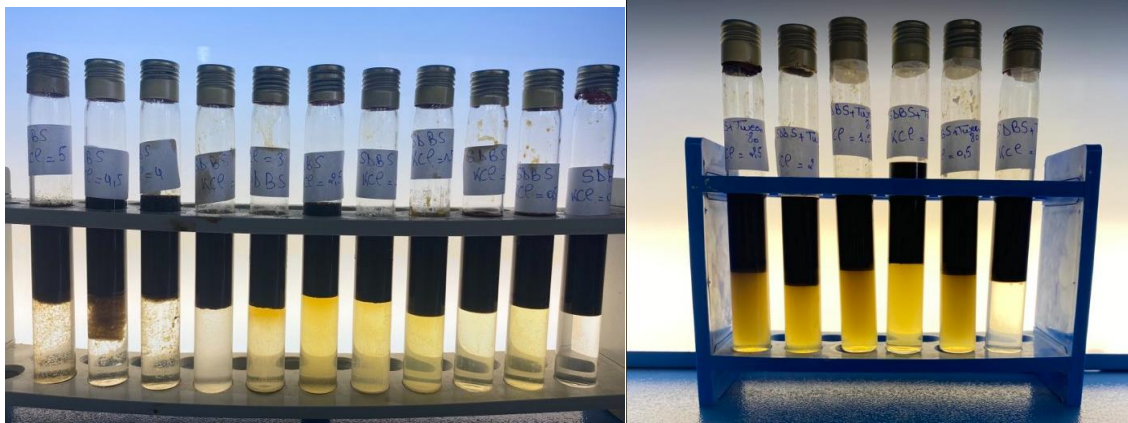


Figure IV.17.- Comportement de phase des systèmes micellaires SDBS (à gauche) et SDBS/TWEEN80 (à droite)

IV.3 Distribution granulométrique du sol :

L'analyse granulométrique du sol a été effectuée par tamisage. Bien que cette méthode soit l'une des plus anciennes, c'est aussi l'une des méthodes les plus utilisées. Cette méthode nous a permis de séparer les particules en catégories ou classes selon leur grosseur, sans tenir compte de leurs autres propriétés à savoir densité, forme, propriétés de surface, etc.

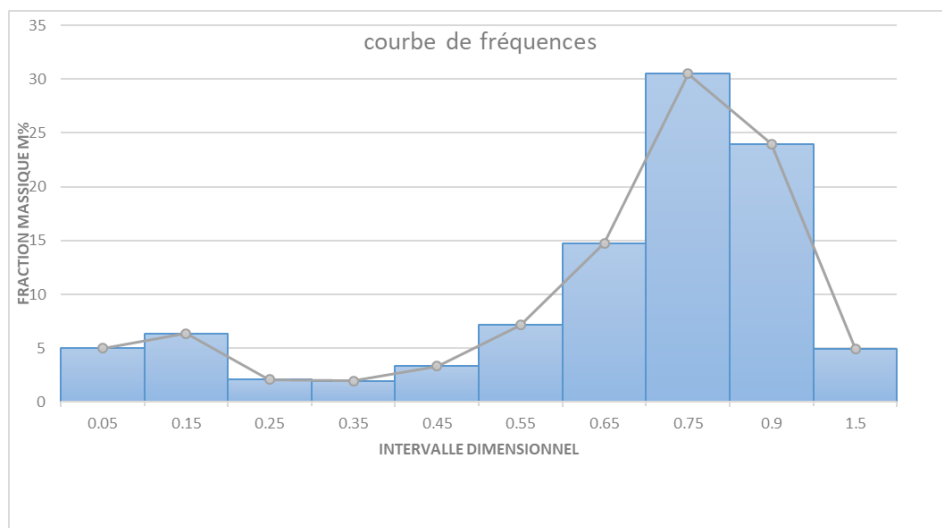


Figure. IV.18.- l'histogramme et de la courbe de fréquence

La figure IV.18 représente l'analyse de l'histogramme et de la courbe de fréquence révèle une différence significative entre la quantité de grains fins et la quantité de grains grossiers. Il est clair que la proportion de grains fins est supérieur à celle des grains grossiers.

Dans le but de déterminer le diamètre modal, nous utilisons la méthode de projection où le diamètre modal correspond à l'abscisse de la fraction maximale. En effectuant cette projection, nous obtenons un diamètre modal de 0.75 mm. Cela indique que la taille des particules les plus fréquentes dans l'échantillon se situe autour de cette valeur spécifique.

En analysant la courbe cumulative présentée dans la figure. IV.19 nous pouvons déterminer le diamètre médian des particules. Le diamètre médian correspond à l'abscisse où la courbe cumulative atteint 50%. En projetant cette valeur sur la courbe cumulative, nous obtenons un diamètre médian de 0.7mm.

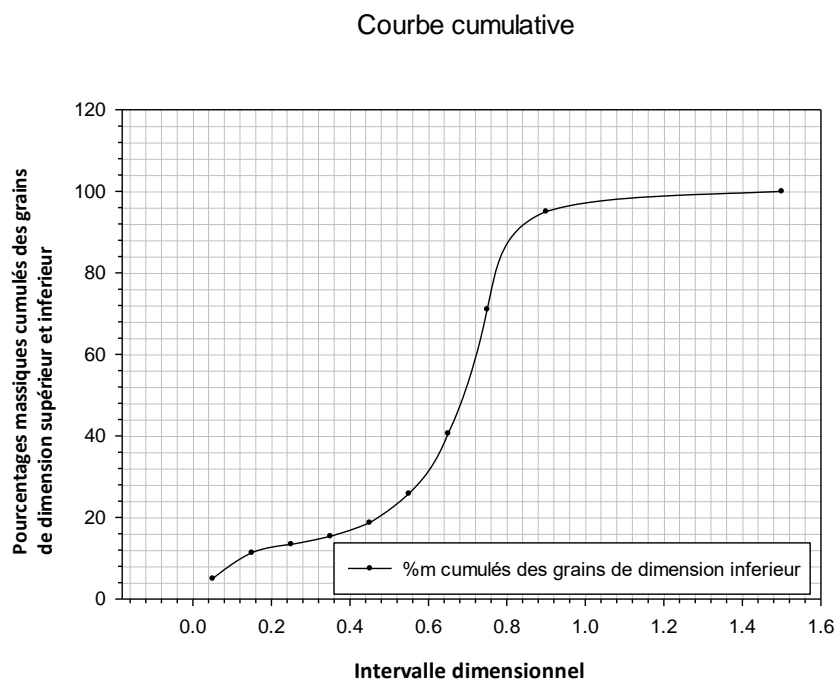


Figure. IV.19.- l-histogramme et de la courbe de cumulative

IV .4 Variation de l'expulsion de l'huile et de la tension interfaciale en fonction de la concentration en KCl :

Dans la section qui suit, il s'agit d'évaluer le volume d'huile expulsé (pourcentage) de la matrice poreuse saturée pour les différents systèmes mixtes et de mettre en évidence la relation entre le volume d'huile expulsé et la variation de la tension interfaciale.

Les figures IV.20, 21, 22 et 23, représentent respectivement la variation de l'IFT et le pourcentage d'huile expulsé en fonction de la concentration en KCl pour les systèmes mixtes CTAB-TWEEN 20, CTAB-TWEEN 80, SDBS-TWEEN 20 et SDBS-TWEEN 80. Dans tous les cas, on observe clairement une dépendance du pourcentage d'huile expulsé en fonction de la concentration en KCl et qui est inversement proportionnelle la tension interfaciale. Autrement dit, plus la tension interfaciale est faible et plus le volume d'huile expulsé est important.

D'un autre côté, on remarque qu'il est nécessaire d'atteindre des valeurs de l'IFT de l'ordre de 10^{-4} mN/m pour une remobilisation d'huile efficace (supérieure à 90%). Il est important de mentionner que dans le cas d'une eau en absence de Surfactants, aucun volume d'huile n'est expulsé (voir figure IV.20) ceci est principalement due au fait que la tension interfaciale entre la phase aqueuse et le pétrole est aux alentours de 22-25 mN/m. [54]

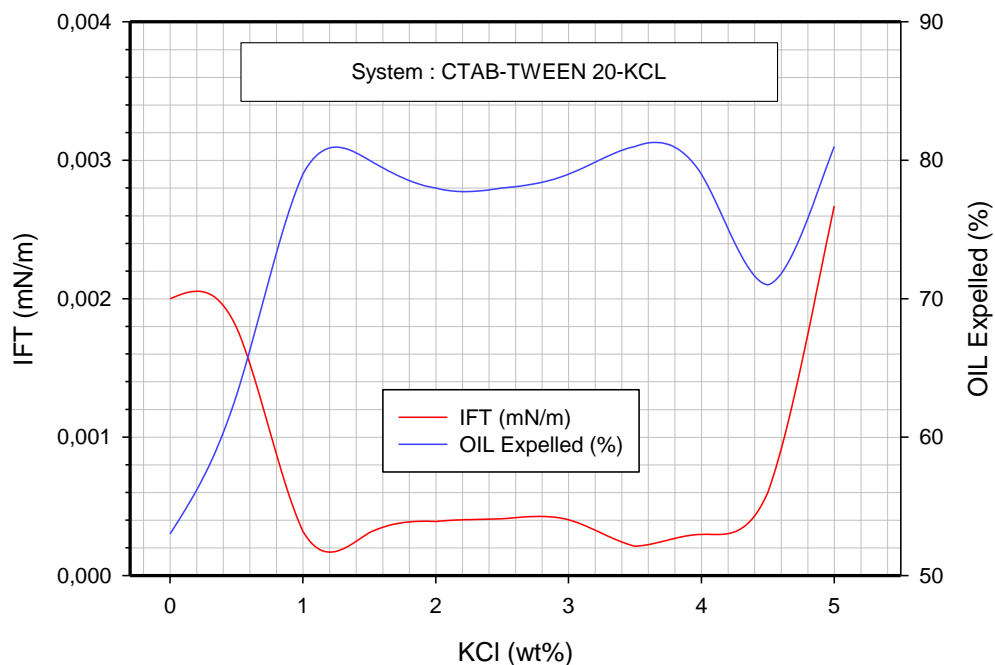


Figure IV.20. Variation de l'IFT et du volume d'huile en pourcentage pour le système CTAB-TWEEN 20 en Fonction de la concentration en KCl

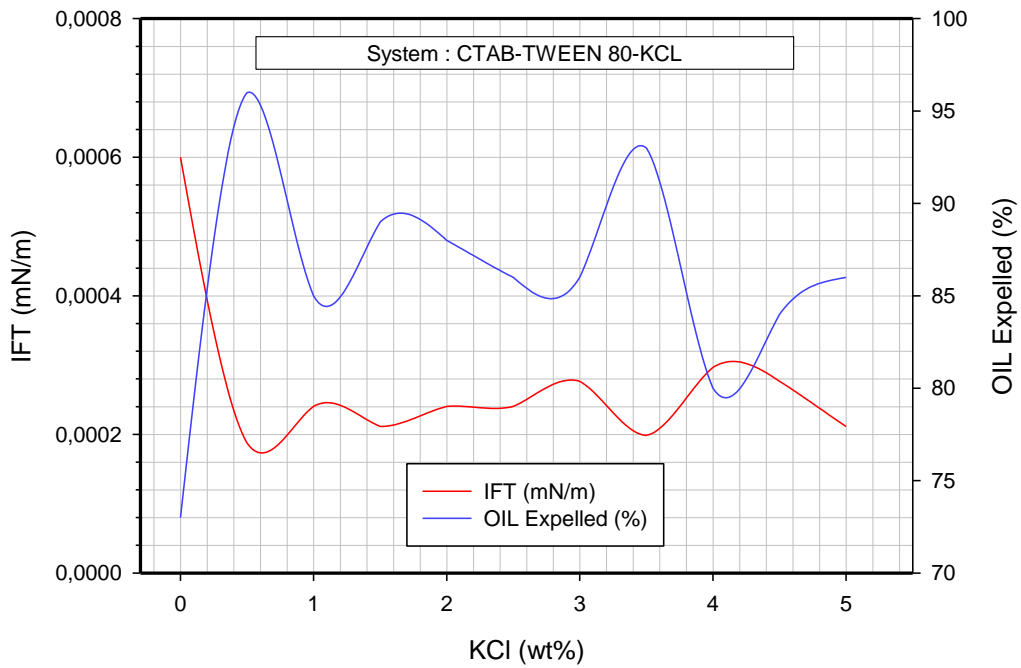


Figure IV.21. Variation de l'IFT et du volume d'huile en pourcentage pour le système CTAB-TWEEN 80 en Fonction de la concentration en KCl

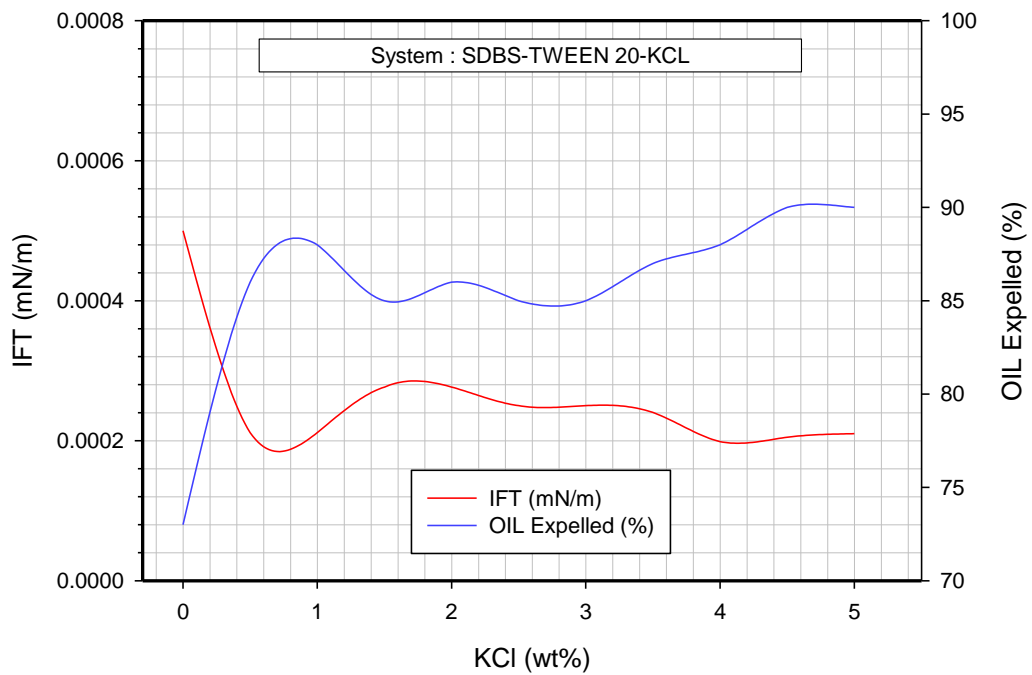


Figure IV.22. Variation de l'IFT et du volume d'huile en pourcentage pour le système SDBS-TWEEN 20 en Fonction de la concentration en KCl

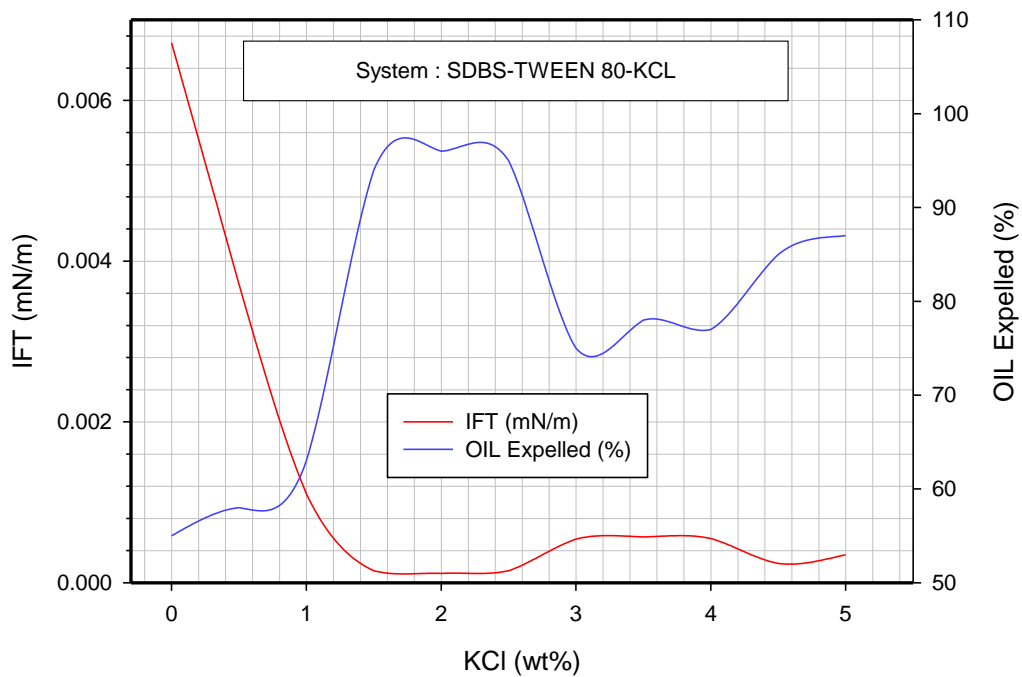


Figure IV.23. Variation de l'IFT et du volume d'huile en pourcentage pour le système SDBS-TWEEN 80 en Fonction de la concentration en KCl

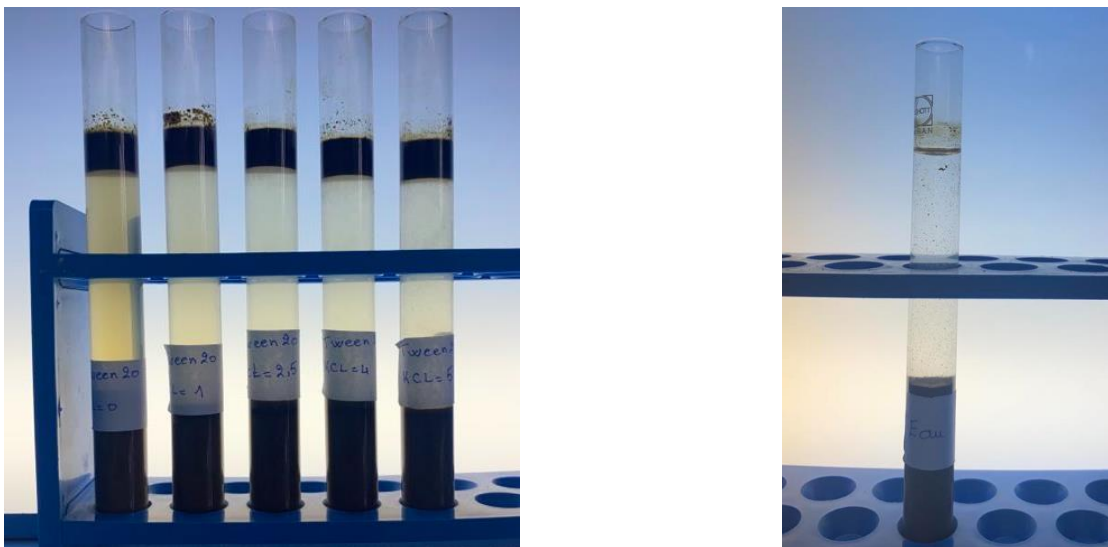


Figure IV.24. Exemple illustratif du volume d'huile expulsé dans le cas des systèmes mixtes (A gauche) et de l'eau en absence de surfactants (à droite)

Bien que le pourcentage d'huile expulsé du sol contaminé soit indicateur de performance des systèmes micellaires optimisés, l'obtention d'une phase aqueuse claire avec une faible présence d'huile sous forme d'émulsion après la remobilisation de l'huile est un aspect d'autant plus important pour les opérations de poste de traitement [31]. En effet, plus la phase

aqueuse est dense en huile et plus les opérations de séparation sont importantes entraînant par la même occasion une augmentation des coûts des opérations de décontamination. Dans notre cas, on remarque une phase aqueuse légèrement jaunâtre indiquant une faible présence d'huile sous forme d'émulsion dans la phase aqueuse.

Enfin, Ces observations soulignent l'efficacité de l'ajout de KCl à ces différents systèmes pour remobiliser le pétrole dans un sol contaminé. La réduction de la tension interfaciale induite par le KCl favorise une meilleure expulsion du pétrole, comme le montre l'augmentation significative du pourcentage de pétrole expulsé. La relation inverse entre la tension interfaciale et le pourcentage d'huile expulsée est une tendance commune observée dans tous les systèmes étudiés, bien que les valeurs spécifiques puissent varier.

IV .5 Comparaison du pourcentage d'huile expulsé des différents systèmes :

Le graphique (IV.25) illustre la variation du pourcentage de pétrole expulsé en fonction de la concentration en KCl dans le cas des systèmes simples composés de CTAB-KCl, SDBS-KCl, TWEEN 20-KCl et TWEEN 80-KCl. Dans un premier lieu, on remarque la même tendance de variation du pourcentage de pétrole expulsé en fonction de la concentration en KCl qui se produit en trois étapes distinguées ; la première étape étant une augmentation du volume d'huile avec l'augmentation de la concentration en KCl. Dans la deuxième étape on remarque l'apparition de valeurs maximales du volume d'huile puis en dernier lieu une diminution de cette dernière en fonction de la concentration en KCl.

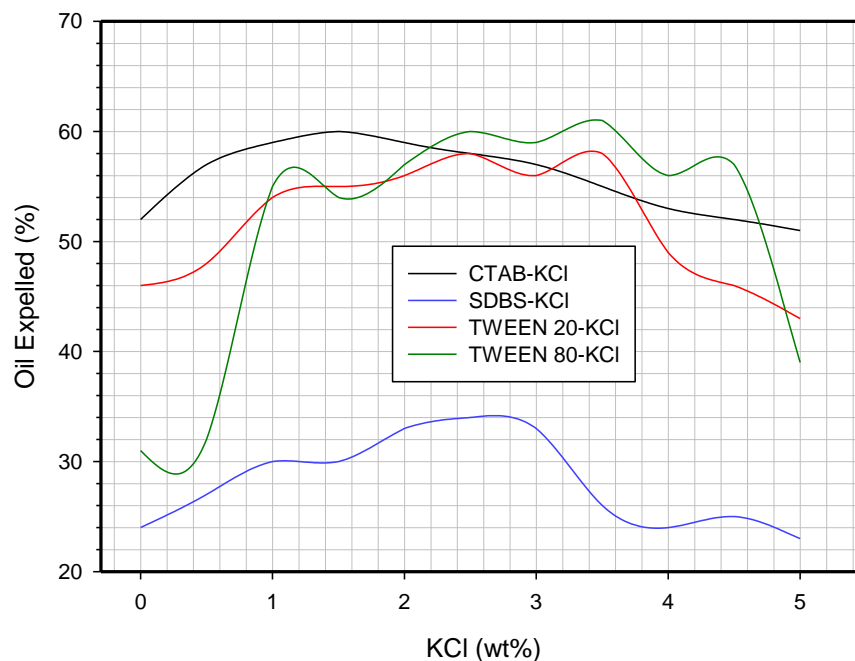


Figure IV.25 – Variation du volume d'huile en pourcentage pour les systèmes simples en Fonction de la concentration en KCl

Tableau IV.4– Valeurs V_{ex} pour les systèmes simples

Système	V_{ex} (%)	Salinité optimale
CTAB-KCl	60	1.5%
SDBS-KCl	33	2 %
Tween 20-KCl	58	2.5%
Tween 80-KCl	61	3.5%

Le tableau permet de comparer les performances des différents systèmes dans l'expulsion de l'huile du sol contaminé. Les résultats indiquent des variations dans les pourcentages d'huile expulsée, avec des systèmes tels que Tween 80-KCl affichant des performances plus élevées. La salinité optimale de KCl diffère également pour chaque système, soulignant l'importance de trouver la combinaison appropriée de surfactant et de concentration de KCl pour maximiser l'efficacité de l'expulsion de l'huile.

Dans le cas des systèmes mixtes tel que démontré dans les figures (IV.26, IV.27), la tendance de variation du volume d'huile en fonction de la concentration en KCl est comparable à celle des systèmes simples. Le point le plus remarquable dans le cas des systèmes mixtes est le fait que les valeurs du volume d'huile expulsé sont nettement plus importantes en comparaison avec les systèmes simples.

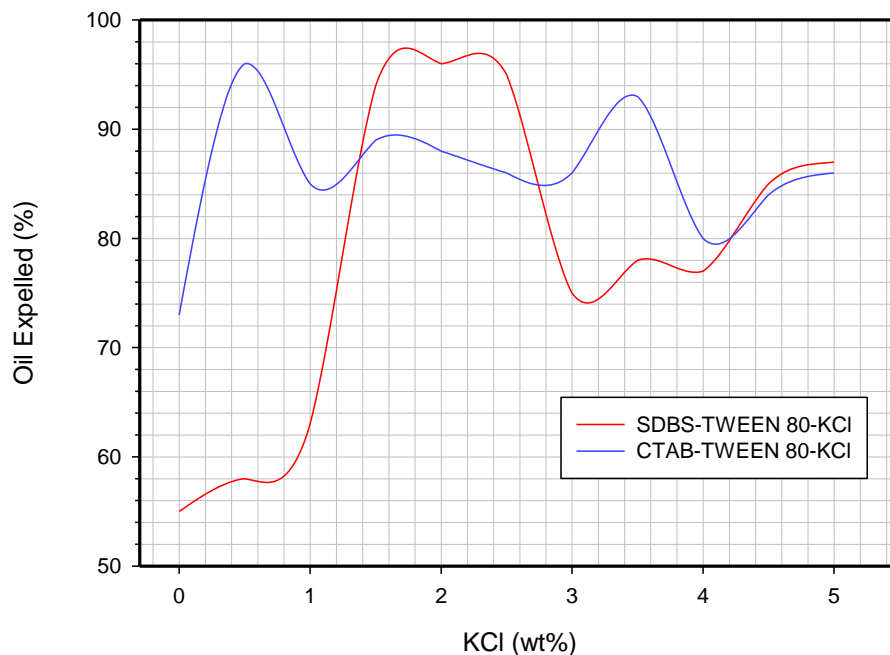


Figure IV.26 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour les systèmes SDBS/TWEEN80 CTAB/TWEEN80 en Fonction de la concentration en KCl

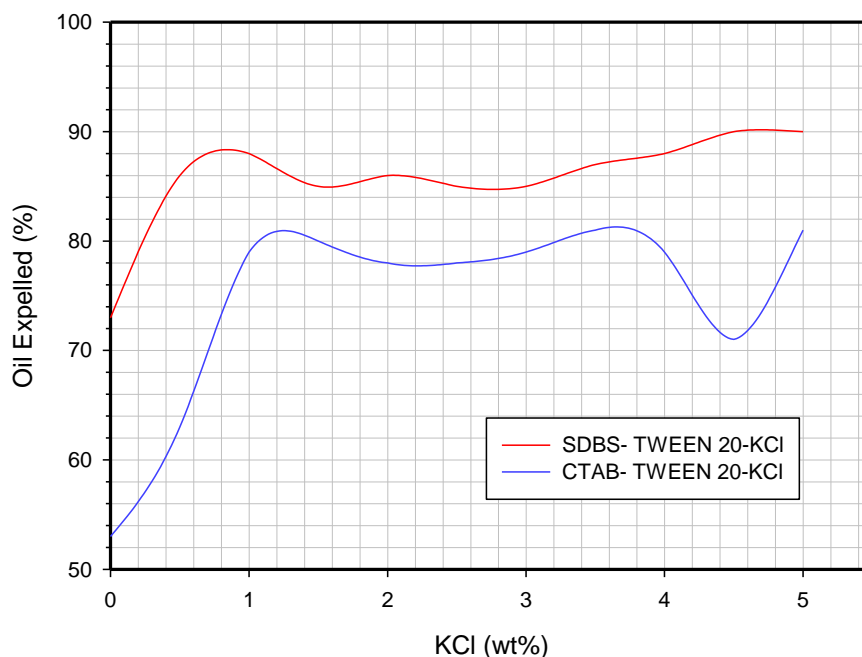


Figure IV.27 – Variation du volume d'huile en pourcentage pour les systèmes SDBS/TWEEN20 CTAB/TWEEN20 en Fonction de la concentration en KCl

Tableau IV.5 – Valeurs V_{ex} pour les systèmes hybrides

Système	V_{ex} (%)	Salinité optimale
CTAB-Tween 20-KCl	81	3.5%
CTAB-Tween80 - KCl	96	0.5%
SDBS-Tween 20-KCl	88	4%
SDBS-Tween 80-KCl	96	2%

Les systèmes hybrides présentent des variations dans leur efficacité d'expulsion de l'huile. Les systèmes CTAB-Tween 80-KCl et SDBS-Tween 80-KCl ont les pourcentages

d'huile expulsé les plus élevés, indiquant une meilleure performance globale. Cependant, il est important de noter que les salinités optimales de KCl diffèrent pour chaque système, soulignant l'importance de trouver la combinaison appropriée de surfactants et de concentration de KCl pour maximiser l'efficacité de l'expulsion de l'huile dans un système hybride donné.

En comparant les deux tableaux, il est observé que les systèmes hybrides présentent généralement des taux d'expulsion d'huile plus élevés que leurs équivalents simples. Les systèmes CTAB-Tween80-KCl et SDBS-Tween 80-KCl du tableau 2 affichent les taux d'expulsion d'huile les plus élevés parmi tous les systèmes étudiés.

Cela suggère que la combinaison de surfactants (CTAB, Tween 20, Tween 80, SDBS) avec le KCl peut améliorer l'efficacité de l'expulsion de l'huile par rapport aux systèmes simples. Toutefois, il est important de noter que les concentrations optimales de KCl varient d'un système à l'autre, ce qui indique qu'une combinaison spécifique de surfactants et de concentration de KCl est nécessaire pour obtenir une performance maximale dans chaque cas.

IV.6. Relation apparente entre le pourcentage d'huile expulsé et la tension interfaciale :

Effectivement, l'interprétation du graphique linéaire met en évidence la relation inverse entre le pourcentage d'huile expulsé et la tension interfaciale (IFT). Lorsque la tension interfaciale diminue, le pourcentage d'huile expulsé augmente de manière significative.

Cette corrélation indique que la diminution de la tension interfaciale favorise l'expulsion de l'huile du système. Une tension interfaciale élevée résulte en des forces de cohésion plus fortes entre l'huile et la phase aqueuse, rendant l'expulsion de l'huile plus difficile. En revanche, lorsque la tension interfaciale diminue, les forces de cohésion sont réduites, facilitant ainsi l'expulsion de l'huile. [48]

La manipulation de la tension interfaciale est donc essentielle pour améliorer l'efficacité de l'expulsion de l'huile. Les surfactants utilisés dans les systèmes simples ou hybrides, combinés avec le KCl, permettent de réduire la tension interfaciale, ce qui entraîne une augmentation du pourcentage d'huile expulsé.

Cette relation observée dans le graphique met en évidence l'importance de contrôler la tension interfaciale pour maximiser l'efficacité des processus d'expulsion de l'huile, que ce soit en utilisant des systèmes simples ou des systèmes hybrides.

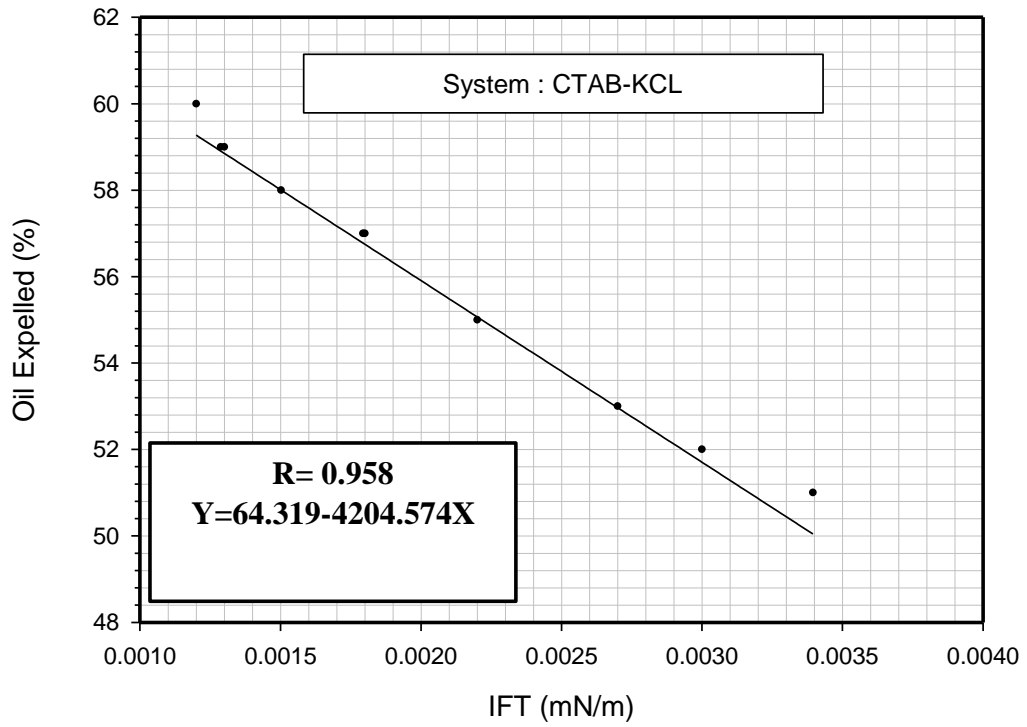


Figure IV.28 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système CTAB en Fonction de l'IFT

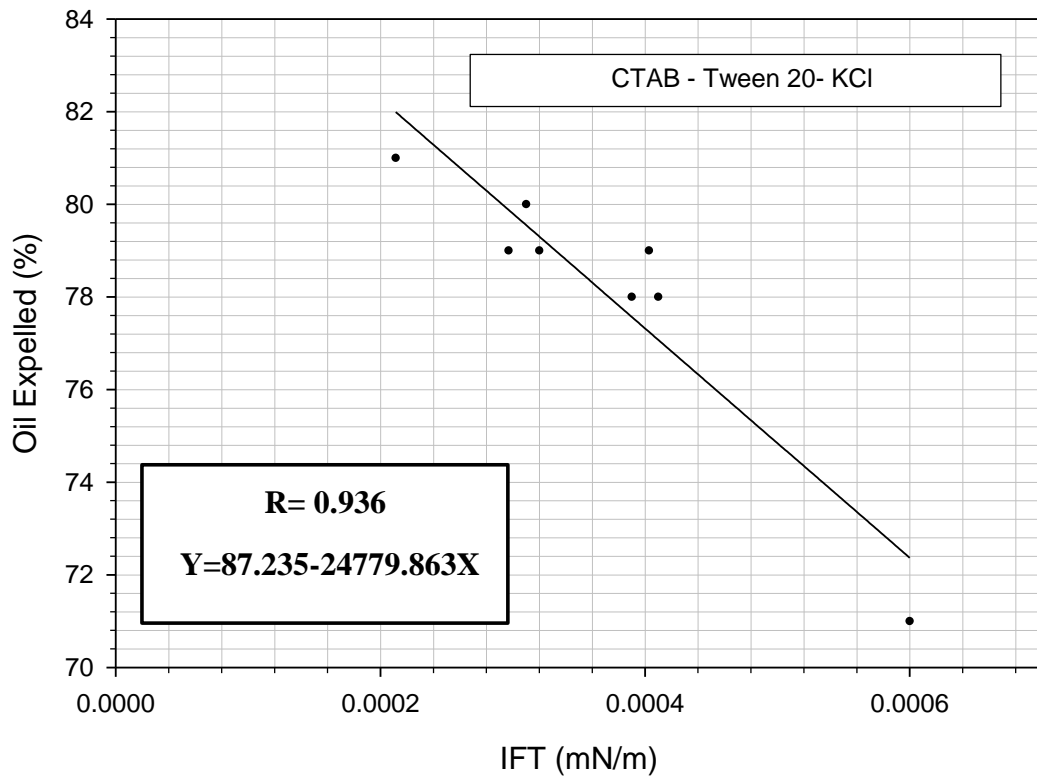


Figure IV.29 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système CTAB/TWEEN20 en Fonction de l'IFT

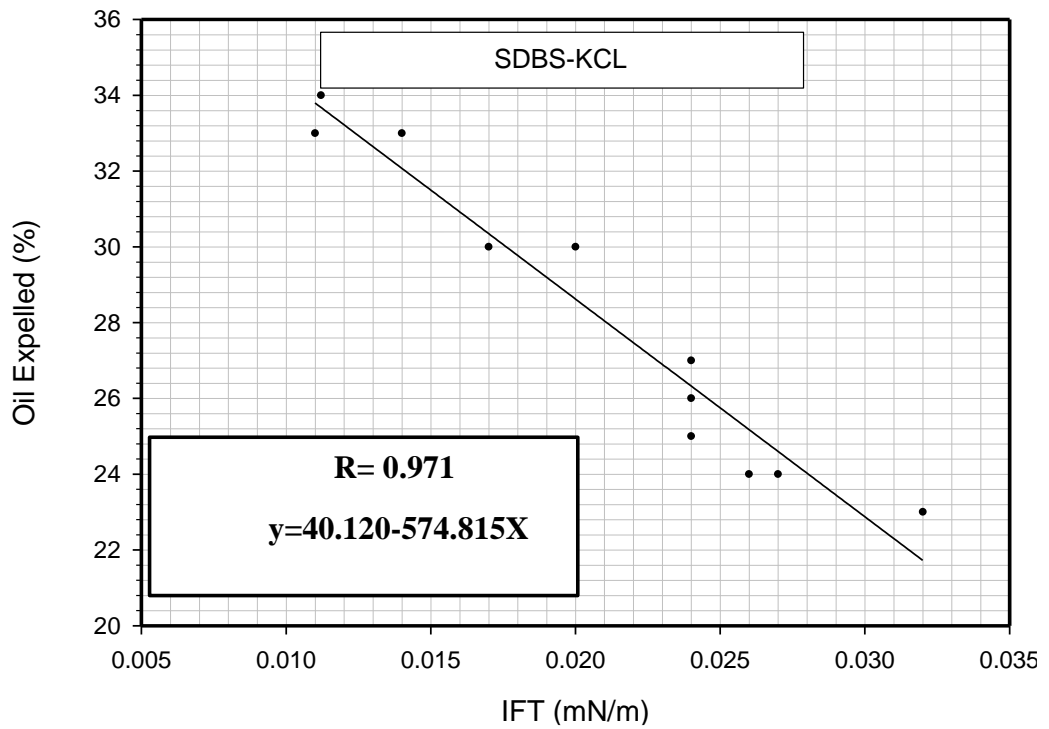


Figure IV.30 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système SDBS en Fonction de l'IFT

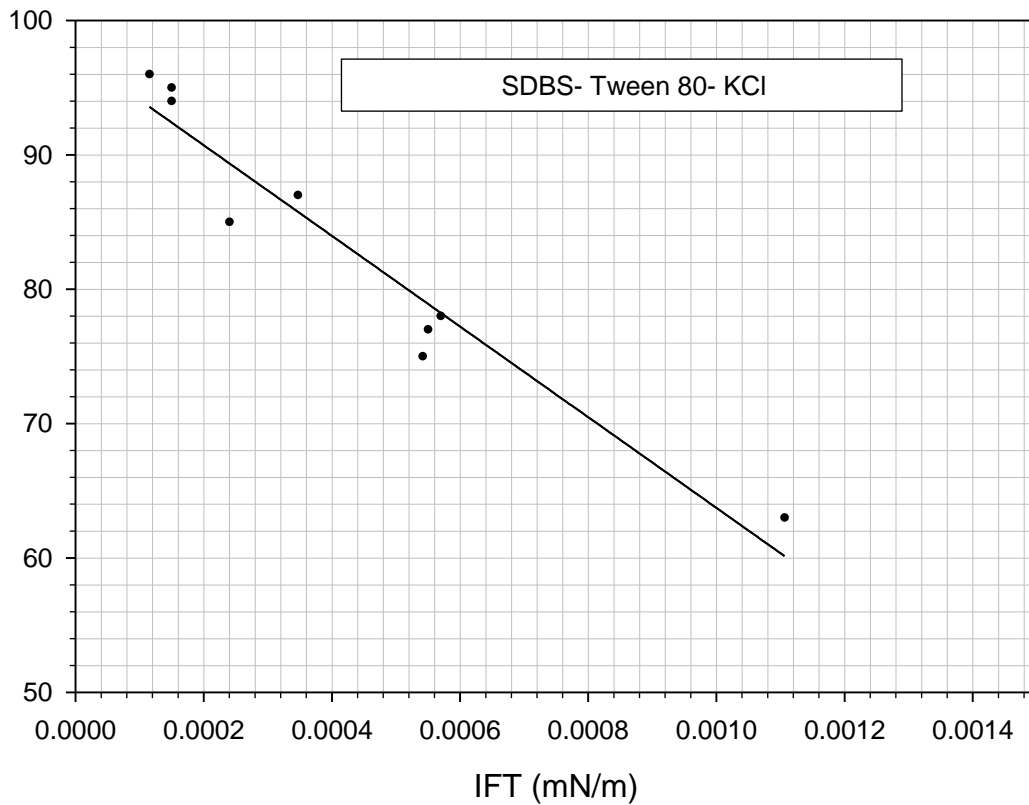


Figure IV.31 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système SDBS/TWEEN80 en Fonction de l'I

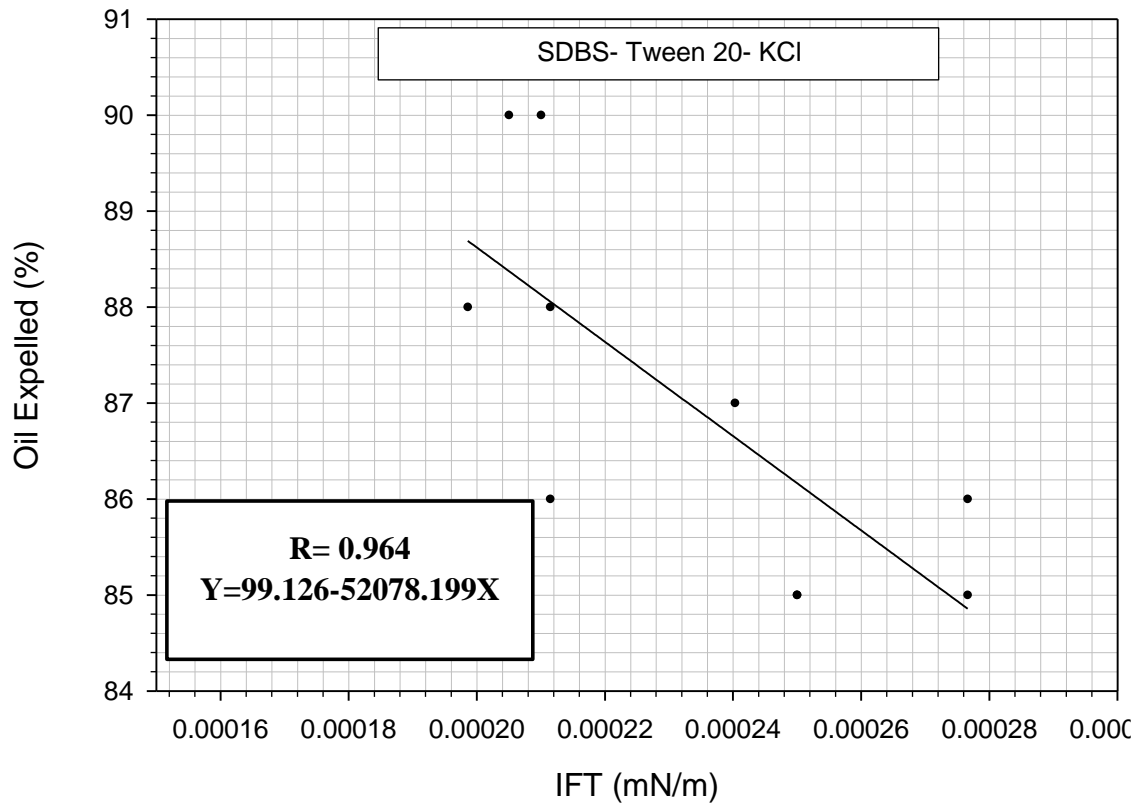


Figure IV.32 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système SDBS/TWEEN20 en Fonction de l'IFT

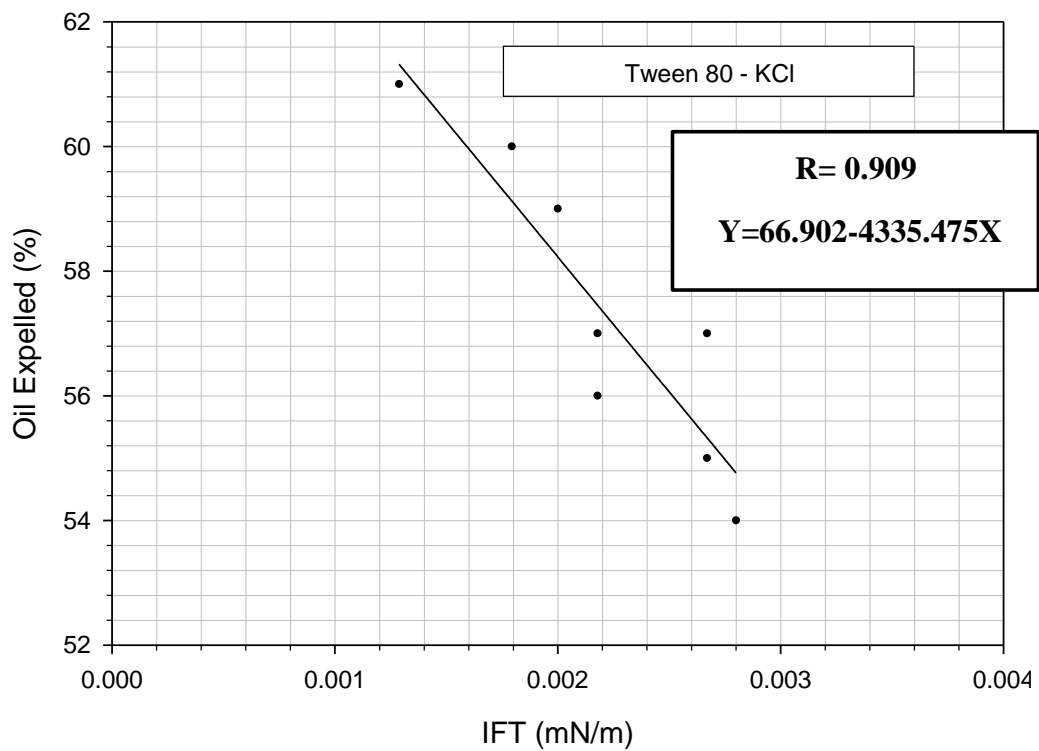


Figure IV.33 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système TWEEN80 en Fonction de l'IFT

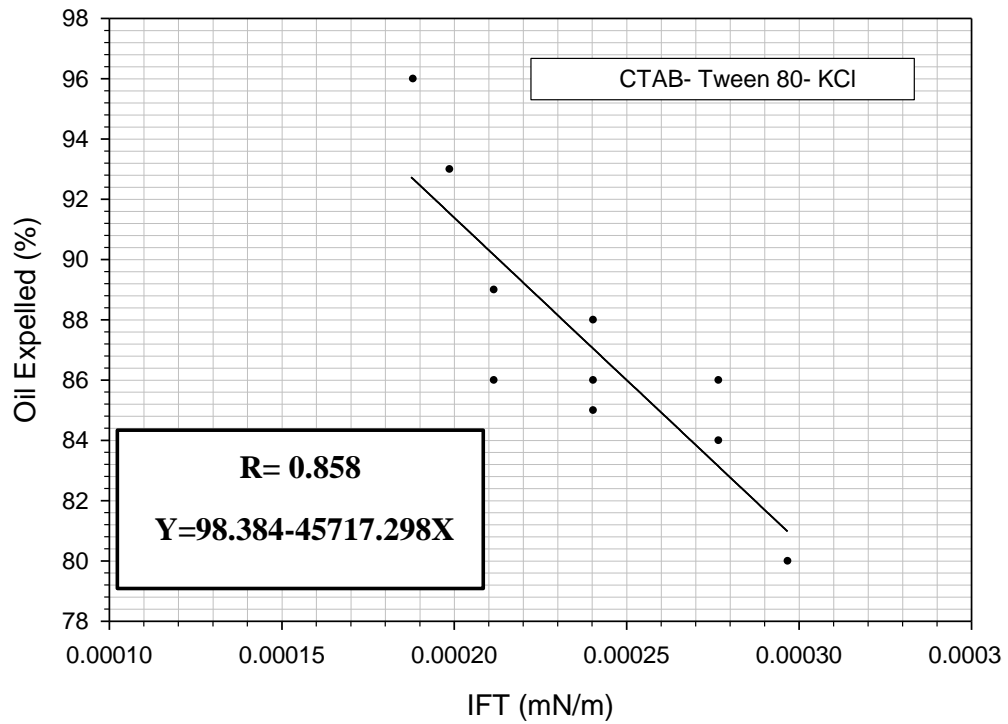


Figure IV.34 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système CTAB/TWEEN80 en Fonction de l'IFT

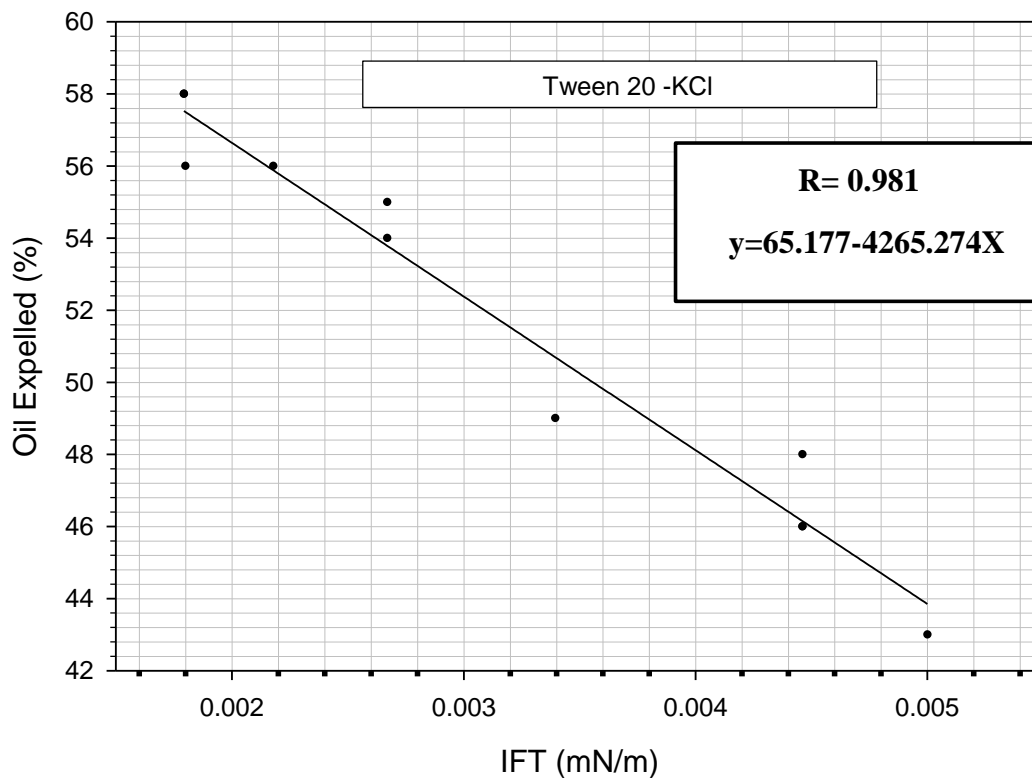


Figure IV.35 - Variation du volume d'huile en pourcentage pour le système TWEEN20 en Fonction de l'IF

Conclusion générale :

Ce travail a pour but principal de proposer une formulation de fluides complexes (fluides micellaires) de différentes natures pour la remobilisation de l'huile dans un sol contaminé. Les étapes clés du protocole expérimental, allant de la sélection des agents chimiques à la validation des performances par des tests de remobilisation de l'huile après une saturation du sol contaminé qui seront exprimés tout au long de ce travail par le volume de l'huile expulsé.

Dans le cadre des tests du comportement des surfactants en phase aqueuse, il apparaît nettement que chaque type de surfactant présente des caractéristiques pouvant influencer la limpidité d'une solution (turbidité, précipitation, formation de cristaux), en faisant varier la salinité. Par ailleurs, la combinaison des différents surfactants a révélé une nette influence sur la limpidité de la solution des fluides micellaires.

Les tests de comportement de phases des systèmes eau-surfactants-KCl/huile ont permis d'explorer la relation entre la salinité, la tension interfaciale et le comportement de phase des différentes formulations (simple et mixte). Il est observé une dépendance de la tension interfaciale calculée par la relation de Chun-Huh, en fonction de la concentration du KCl. Cette observation conforte l'influence de la salinité sur le partitionnement des surfactants entre les deux phases huileuse et aqueuse.

Les résultats obtenus démontrent clairement l'influence du paramètre de la tension interfaciale sur le mécanisme de remobilisation d'huile présente initialement dans le sol contaminé. Dans chaque cas, il est observé une relation inversement proportionnelle de l'IFT et le pourcentage d'huile expulsé. D'autre part il s'avère essentiel de procéder aux mixages des surfactants de différente nature afin de maximiser la performance du fluides complexe que ce soit dans le cadre de la présélection des surfactants ou bien l'étude de performance. Cet effet notoire obtenu dans le cadre du mixage des surfactants est principalement attribué, à la formation de micelles hybrides qui résulte d'un effet de synergisme intermoléculaire.

Enfin, il est nécessaire de noter que le mécanisme de remobilisation de l'huile ne s'articule pas uniquement autour de la tension interfaciale, d'autre paramètre tel que la mouillabilité, la mobilité, la digitation visqueuse sont d'autant plus important dans le mécanisme de remobilisation d'huile.

Dans le même sillage des travaux présentés les perspectives restent nombreuses dans ce domaine, nous suggérant par exemple le recours des surfactants plus adéquats tel que les petroleum olefin sulfonate, les Guerbet les alkoxy..ect majoritairement utilisé dans le domaine de récupération assistée du pétrole. D'un autre coté l'étude des paramètres hydrodynamique dans le cas des tests de remobilisation d'huile peut contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes qui s'articule autour de la remobilisation de l'huile.

REFERENCES:

- [1] Azevedo C.R.F. Failure analysis of a crude oil pipeline. *Eng. Fail. Anal.* 2007; 14: 978-994.
- [2] Talvenmaki H., Lallukka N., Survo S., Romantschuk M. Fenton's reaction-based chemical oxidation in suboptimal conditions can lead to mobilization of oil hydrocarbons but also contribute to the total removal of volatile compounds. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019; 26: 34670-34684.
- [3] Gitipour S., Hedayati M., Madadian E. Soil washing for reduction of aromatic and aliphatic contaminants in soil. *Clean-Soil Air Water* 2015; 43: 1419-1425.
- [4] Raton, F.L.; Riser-Roberts, E.: *Remediation of Petroleum Contaminated Soil: Biological, Physical, and Chemical Processes*, Lewis Publishers, Boca Raton, FL. (1998).
- [5] Ossai, I.C.; Ahmed, A.; Hassan, A.; Hamid, F.S. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. *Environ. Technol. Innov.* 2020, 17, 100526. [CrossRef]
- [6] BRGM, Gestion des sites (potentiellement) pollués. Annexe 5C, Valeurs guides en matière de pollution des eaux et des sols, Décembre 2002, 13 p
- [7] Riser-Roberts, E.: *Bioremediation of Petroleum Contaminated Sites*, CRC Press, Boca Raton, FL. (1992).
- [8] Hadjer OURIACHE Thèse de Doctorat D-LMD Génie de l'Environnement : Remédiation d'un sol pollué par les hydrocarbures pétroliers par oxydations chimique et biologique. Ecole nationale polytechnique 2020.
- [9] Volkering, F., Breure, A.M., Rulkens, W.H., 1998. Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation. *Biodegradation* 8, 401–417.
- [10]. Guijsaite, V., 2008. Transport réactif en milieux poreux non saturés. Thèse de l'institut National Polytechnique de Lorraine.
- [11]. Vu, K.A.; Mulligan, C.N. Synthesis of carbon-based nanomaterials and their use in nanoremediation. In *Bio and Nanoremediation of Hazardous Environmental Pollutants*, 1st ed.; Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA, 2023; accepted.
- [12]. Zheng, M.; Ahuja, M.; Bhattacharya, D.; Clement, T.P.; Hayworth, J.S.; Dhanasekaran, M. Evaluation of differential cytotoxic effects of the oil spill dispersant Corexit 9500. *Life Sci.* 2014, 95, 108–117. [CrossRef] [PubMed]
- [13]. Leoz-Garziandia, E., 2001. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. Rapport INERIS Convention 41/2000.
- [14]. In situ treatment technologies for contaminated soil ; United States Environmental Protection Agency, EPA 542/F-06/013, 35p, Novembre 2006.
- [15]. Préfecture des Ardennes, [« Les friches dans les Ardennes »](#), guide à l'usage des collectivités territoriales, août 2016.
- [16] PED. Sonatrach (Activité Amont Division). Étude de faisabilité de récupération EOR chimique dans les zones d'injection d'eau de HassiMessaoud. Beicip Franlab; France, Octobre (2013)
- [17] S. Dag Chun, Enhanced Oil Recovery from Oil-Wet carbonate rock by Spontaneous Imbibition of Aqueous Surfactant Solutions
- [18] Rezki Oughanem. Étude multi-échelles des courbes de désaturation capillaire par tomographie RX. Matériaux. INSA de Lyon, 2013. Français. Ff NNT : 2013ISAL0166ff. ff tel-00980511f
- [19] Barkat Hanane, Ziani Samia , Etude de la rétention de surfactant par la roche réservoir lors du Micellar/Polymer flooding, 22/05/2016.
- [20] N. Moudir, Reservoir Engineering Enhanced Oil Recovery EOR, GGRDepartment - IAP, december 2016.

- [21] Zajic, J. E. et W. Seffens (1984). Biosurfactants. *CRe Crit. Rev. Biotechnol.*, 1(2): 87-102. Zhang, Y. et R. M. Miller (1994) Effect of a *Pseudomonas rhamnolipid* biosurfactant on cell hydrophobicity and biodegradation of octadecane. *Appl. Environ. Microbiol.*, 60: 21012106
- [22] Rosen M J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York, NY, 2nd Edition, 1989.
- [23] Sheng J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Elsevier Science. United States: Gulf Professional Publishing; 2010.
- [24] Bourrel M, Schechter RS. *Microemulsions and Related Systems: Formulation, Solvency, and Physical Properties*. Surfactant Science Series. New York: Marcel Dekker Incorporated; 198.
- [25] Green DW, Willhite GP. Enhanced oil recovery. In: Henry L, editor. Doherty Memorial Fund of AIME. Society of Petroleum Engineers. 1998
- [26] Green, D.W. and Willhite, G.P. (1998) Enhanced Oil Recovery, SPE Textbook Series, Volume 6. Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas.
- [27] Brinck, J., Jönsson, B. & Tiberg, F. Kinetics of Nonionic Surfactant Adsorption and Desorption at the Silica–Water Interface: One Component. *Langmuir* 14, 1058–1071 (1998)
- [28] Thakkar, K. et al. Interaction of ionic liquid type cationic surfactants with triton X-100 nonionic micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 484, 547–557 (2015).
- [29] Sheng J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Elsevier Science. United States: Gulf Professional Publishing; 2010
- [30] Israelachvili, 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*, 72, 1525- 1568, (1976)
- [31]. HADJI Mohamed El Moundher : Contribution à L'études Rhéologique et Hydrodynamique du système fluide injecte/Roche Réservoir/Pétrole et/ou Gaz pour la Récupération Optimisée des ressources énergétiques. Thèse de Doctorat. Département génie des procédés. Université Saad-Dahleb de Blida-1
- [32]. Briant, J. : Phénomènes d'interfaces, agents de surface : Principes et modes d'action, Edit. Technip, Paris, 340 p, (1989).
- [33] Graciaa A., Lachaise J., Marion G., Bourrel M., Rico I., et Lattes A., Purification of surfactants - A new method for purification of surfactants using microemulsions, *Tenside Surf. Det*, 26, 384 (1989).
- [34] Shubert K., Strey R., et Kahlwert M., 3PHEX: A new surfactant purification technique, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 84, 103 (1991).
- [35] Lake LW. *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall Incorporated; 1989
- [36] Nazar MF, Shah SS, Khosa MA. Microemulsions in enhanced oil recovery: A review. *Petroleum Science and Technology*. 2011;29(13):1353-1365
- [37] Scriven LE. Equilibrium Bicontinuous Structure. *Nature*. 1976;263(5573):123-125
- [38] Winsor PA. *Solvent properties of amphiphilic compounds*. The University of California: Butterworths Scientific Publications; 1954.
- [39] Sheng J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice*. Elsevier Science. United States: Gulf Professional Publishing; 2010
- [40] Green DW, Willhite GP. Enhanced oil recovery. In: Henry L, editor. Doherty Memorial Fund of AIME. Society of Petroleum Engineers. 1998

- [41] Bourrel M, Schechter RS. *Microemulsions and Related Systems: Formulation, Solvency, and Physical Properties*. Surfactant Science Series. New York: Marcel Dekker Incorporated; 1988
- [42] Hirasaki GJ, van Domselaar HR, Nelson RC. Evaluation of the salinity gradient concept in surfactant flooding. *SPE Journal*. 1983;23(3):486-500.
- [43] Flaaten A. Experimental study of microemulsion characterization and optimization in enhanced oil recovery: A design approach for reservoirs with high salinity and hardness. [Masters of Science in Engineering], The University of Texas at Austin, Austin, Texas, USA. 2007
- [44] Solairaj S. New method of predicting optimum surfactant structure for EOR. [Master of Science in Engineering]. The University of Texas at Austin, Austin, Texas, USA. 2011
- [45] Flaaten A, Nguyen QP, Pope GA, Zhang J. A systematic laboratory approach to low-cost, high-performance chemical flooding. In: Presented at the SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA. 2008
- [46] Nelson RC, Pope GA. Phase relationships in chemical flooding. *SPE Journal*. 1978;18(5):325-338
- [47] Bourrel, M., & Schechter, R. S. (2010). *Microemulsions and related systems: formulation, solvency, and physical properties*. Editions Technip. 54-55
- [48] Healy RN, Reed RL, Stenmark DG. Multiphase microemulsion systems. *SPE Journal*. 1976;16(3):147-160.
- [49] Leung R, Shah DO. Solubilization and phase equilibria of water-in-oil microemulsions: II. Effects of alcohols, oils, and salinity on single-chain surfactant systems. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1987;120(2):330-344
- [50] Lake LW. *Enhanced Oil Recovery*. Prentice Hall Incorporated; 1989
- [51] Pope GA, Tsaur K, Schechter RS, Wang B. The effect of several polymers on the phase behavior of Micellar fluids. *SPE Journal*. 1982;22(6):816-830
- [52] Flaaten AK, Nguyen QP, Zhang J, Mohammadi H, Pope G Alkaline/surfactant/polymer chemical flooding without the need for soft water. *SPE Journal*. 2010;15(1):184-196
- [53] Zhao P, Jackson A, Britton C, Kim DH, Britton LN, Levitt D, et al. Development of high-performance surfactants for difficult oils. In: Presented at the SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA. 2008
- [54] Huh C. Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1979;71(2):408-426
- Hirasaki GJ, Miller CA, Puerto M. Recent advances in surfactant EOR. In: Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA. 2008
- [55] Ahmed S, Elraies K, Khalwar SA. Design and evaluation of efficient microemulsion system for chemical EOR. *Journal of Applied Sciences*. 2014;14:1210-1214
- [56] Hosseini-Nasab SM, Padalkar C, Battistutta E, Zitha P. Mechanistic modeling of the alkaline/surfactant/polymer flooding process under sub-optimum salinity conditions for enhanced oil recovery. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016;55(24):6875-6888
- [57] Nelson RC, Lawson JB, Thigpen DR, Stegemeier GL. Cosurfactant-enhanced alkaline flooding. In: Presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma. 1984
- [58] Aoudia M, Wade WH, Weerasooriya V. Optimum microemulsions formulated with propoxylated guerbet alcohol and propoxylated tridecyl alcohol sodium sulfates. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 1995;16(2):115-135
- [59] Bocard, C. Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures - Enjeux environnementaux et traitement des pollutions. (2006).

[60] SOLTNER D., 2005 ; Les bases de la production végétale-le-le climat-la plante. 21^{ème} édition science et techniques agricole, 111p.

[61] Bai, H. Bio-colloidal transfer in saturated and unsaturated porous media : influence of the physical heterogeneity of the porous medium and cell properties on bacteria transport and deposition mechanisms. (Université de Technologie de Compiègne, 2017).

[62] Yiming Li , Yingyan Guo, Mutai Bao, Xueli Gao Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ocean University of China, Ministry of Education, Qingdao 266100, PR China Investigation of interfacial and structural properties of CTAB at the oil/water interface using dissipative particle dynamics simulations Journal of Colloid and Interface Science

[63] <http://www.champignons-passion.be/SDS.pdf> , consulté 05/05/2020

[64]: Marcel LECOMTE (Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B.) Cercle des Mycologues du Luxembourg belge asbl (M.L.B, 10, B-6840 NEUFCHATEAU

[65] Mary Johnson (han at labome dot com) Synatom Research, Princeton, New Jersey, United States, Detergents: Triton X-100, Tween-20 and More

[66] Chen Zhanga,b and Yang Liua,ba. Department of Environmental Engineering, College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha, Hunan, China; b Tween 80 surfactant-enhanced bioremediation: toward a solution to the soil contamination by hydrophobic organic compounds

[67] IRO CHEMICAL Span 20 – Sorbitan Monolaurate | 1338-39-2

<https://www.irochemical.com/>

[68] Direct Industry By Virtual Expo Group directindustry.fr Turbidimètre TB 300 IR