

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département du génie des procédés

MEMOIRE DE MAGISTER

en Chimie Industrielle

Spécialité : Génie des procédés

SYNTHESE D'EMULSIFIANTS A PARTIR DE COUPES

PETROLIERES ET DE PETROLE BRUT ALGERIEN

APPLICATION A LA RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE

Par

Safia BANI née DJEDRI

devant le jury composé de :

S. MOULAY	Professeur, U. de Blida	Président
H. KHALEF	Professeur, U. de Blida	Examineur
N. MOULAY MOSTEFA	Professeur, C.U de Médéa	Examineur
M. KHODJA	Chargé de recherche, CRD Boumerdès	Examineur
A. HADJZIANE	Chargé de cours, U de Blida	Invité
R. ISSAADI	Maître de conférence, U de Blida	Rapporteur

Blida, octobre 2004

RESUME

La synthèse de produits tensioactifs est réalisée à partir de coupes pétrolières et de pétrole brut algériens. La caractérisation des fractions pétrolières révèle des teneurs en composés aromatiques assez appréciables conduisant à des rendements élevés dans la réaction de sulfonation par l'oléum.

Les tensioactifs synthétisés sont caractérisés par des méthodes spectroscopiques telles que l'UV et l'IR et par la détermination des paramètres physico-chimiques tels que les concentrations micellaires critiques, les températures de Krafft, les solubilités dans l'eau et dans des solutions de NaCl. Les poids moléculaires et les pourcentages en matières actives sont obtenus respectivement par osmométrie et par titrage volumétrique.

Ces tensioactifs sont utilisés pour la formulation d'une microémulsion huile/eau en vue d'une application ultérieure à la récupération assistée du pétrole (formation d'un bouchon de microémulsion). Les rapports tensioactif/cotensioactif et huile/eau conduisant à une tension interfaciale la plus basse, ont été déterminés. Un balayage de la salinité nous a permis également d'obtenir la salinité optimale pour laquelle on mesure une tension interfaciale de l'ordre de 10^{-4} dyne/cm. Des mesures de viscosité et de conductivité ont été effectuées sur ces mêmes formulations. Ainsi des systèmes du type Winsor III ont pu être définis, ce qui justifie la performance de nos produits de synthèse.

L'étude rhéologique a permis de confirmer le comportement newtonien de ces microémulsions.

SUMMARY

The synthesis of surface-active products from oil Algerian fractions and crude oil was carried out.

The characterization of the oil fractions revealed appreciable aromatic compounds contents leading high yields in the reaction of sulphonation by oleum.

The synthesized surfactants were characterized by spectroscopic methods UV and IR and by the physico-chemical parameters such as the critical micellar concentrations, the

Krafft temperatures, the solubility in water and in NaCl aqueous solutions. The molecular weights and the active matter percentages were estimated by osmometry and volumetric titration respectively.

The surfactants were used in the formulation of a microemulsion oil/water to be applied to the oil recovery (formation of a stopper of microemulsion).

The surfactant/cosurfactant and oil/water ratios leading to the lowest interfacial tension, were determined. A sweeping of salinity also enabled us to obtain the optimal salinity for which we measure an interfacial tension of about 10^{-4} dyne/cm.

Measurements of viscosity and conductivity of these formulations were made. Thus, systems of Winsor III type could be defined, which prove the performance of our synthesised products. The rheological study confirmed the Newtonian behavior of these microémulsions.

ملخص:

حضرت المواد ذات النشاط السطحي إبتداءً من قطفات بترولية ومن البترول الخام الجزائري. تطبيع هذه القطفات البترولية كشف عن وجود نسب لبأس بها من المركبات الحلقية مما أدى إلى الحصول على نتائج مرتفعة إثر عملية السلفنة بالهليوم.

المواد ذات النشاط السطحي التي تم تحضيرها طبعت بالطرق الطيفية مثل الأشعة فوق البنفسجية وتحت الحمراء وبتحديد العوامل الفيزيوكيميائية مثل التركيز الغروي الحرج والتحليل. الكتلة الذرية والنسبة المئوية للمادة النشطة تم التحصل عليها على التوالي بالجهاز الأسومتري وبالمعايرة الحجمية. هذه المواد ذات النشاط السطحي استعملت لصياغة مستحلبات مجهرية زيت/ ماء وهذا بغرض استعمالها في الاسترجاع المركز للبترول. تم الحصول على نسب TA/COTA وزيت/ماء أدت إلى ضغط بيني الأقل تطرفاً.

تمشيط نسبة تركيز الملوحة مكننا من الوصول إلى أعلى ملوحة التي من أجلها تم قياس ضغط بيني بقيمة 10^{-4} دين/سم.

قياسات لنسبة اللزوجة والحمولة تمت على نفس الصيغات. وبهذا تم الحصول على نماذج من صنف Win III وهذا ما يعلل فعالية المادة ذات النشاط السطحي المحضرة. دراسة ريولوجية سمحت بتأكيد السلوك النيوتوني لهذه المستحلبات المجهرية

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au département de chimie industrielle de l'université Saad Dahleb de Blida sous la direction de Monsieur R. ISSAADI, Maître de conférences.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur R. ISSAADI, qui a bien voulu me confier ce sujet de recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide, les conseils, les critiques et le suivi de ce travail, la patience et la compréhension dont il a fait preuve et pour m'avoir fait profiter de son expérience et de sa grande compétence.

Mes sincères et vifs remerciements s'adressent au Professeur, Monsieur M. BEZZINA, de l'université Saad Dahleb de Blida, pour m'avoir soutenu, aidé, encouragé et pour ces précieux conseils, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur, J.L. SALAGER, professeur à l'université de los Andes Merida, Venezuela, pour m'avoir aidé à acquérir un grand nombre de documents et répondu à mes questions. Ces précieux conseils nous ont permis de mieux orienter nos recherches et interprétation.

Mes remerciements vont également au Professeur, Monsieur S. MOULAY, de l'université Saad Dahleb de Blida, pour avoir accepté de présider le jury, aux Professeurs H. KHELAF, de l'université Saad Dahleb de Blida et N. MOULAY MOSTEFA, du centre universitaire de Médéa, pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur, M. Khodja Chargé de recherche, CRD Boumerdès et Madame A. HADJZIANE, pour l'aide qu'ils m'ont apporté et pour avoir également accepté d'examiner ce travail.

Enfin, je rends hommage à l'ensemble des enseignants, techniciens, responsable de la bibliothèque et administrateurs du département de chimie industrielle et à tous ce qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

DEDICACE

Je dédie ce mémoire :

à la mémoire de mon cher père,
à ma chère maman,
à mon cher mari et à mes chères filles,
à mes frères et sœurs,
à mes beaux frères et mes belles sœurs,
à mes amis.

TABLE DES MATIERES

RESUME	2
REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	7
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	9
INTRODUCTION	15
1. LA SULFONATION	
1.1. Généralités	18
1.2. Les agents de sulfonation	20
1.3. Mécanisme générale de la réaction de substitution électrophile	20
1.4. La cinétique de la réaction	23
1.5. Les énergies d'activation de la sulfonation	24
1.6. Orientation de la substitution	25
1.6.1. Classement des groupes selon leur effet électronique	26
1.6.2. Classement des groupes selon le contrôle cinétique de la réaction	28
2. LES TENSIOACTIFS	
2.1. Historique et définition	31
2.2. Les différentes classes des tensioactifs	32
2.2.1. Les tensioactifs anioniques	33
2.2.2. Les tensioactifs cationiques	35
2.2.3. les tensioactifs amphotères	36
2.2.4. Les tensioactifs non ioniques	37
2.3. Propriétés physico-chimiques des tensioactifs	40
2.3.1. La concentration micellaire critique	40
2.3.2. Taille et forme des micelles	42
2.3.3. Balance hydrophile/lipophile	45

2.3.4.	Tension superficielle	47
3.	APPLICATION DES TENSIOACTIFS DANS LE DOMAINE PETROLIER	
3.1.	Introduction	51
3.2.	La récupération du pétrole	51
3.3.	Récupération assistée	52
3.3.1.	Récupération secondaire	52
3.3.2.	Récupération tertiaire	53
3.4.	Le mécanisme d'émulsification	55
3.5.	Classification des différents types d'émulsion	56
3.6.	La microémulsion	57
3.6.1.	Historique	57
3.6.2.	Définition	57
3.6.3.	Propriétés de la microémulsion	58
3.6.4.	Caractérisation des microémulsions	58
3.7.	Représentation d'un système de microémulsion	59
3.8.	Paramètres influençant la formation et la stabilité de la microémulsion	61
3.8.1.	Influence de la concentration en surfactant	62
3.8.2.	Influence de la température	62
3.8.3.	Influence de la salinité	62
3.8.4.	L'effet de la concentration en cotensioactif	63
3.8.5.	L'effet de la phase huileuse	63
4.	EXPERIMENTATION	
4.1.	Produits et réactifs	64
4.2.	Caractérisation des coupes pétrolières	66
4.2.1.	Indice de réfraction	66
4.2.2.	Point d'aniline	67
4.2.3.	Densité	67

4.3.	Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures	68
4.4.	Synthèse des sulfonâtes de pétrole	69
4.4.1.	La Réaction de sulfonation	69
4.4.2.	Extraction des alkylbenzènesulfonate de sodium	70
4.4.3.	Purification	71
4.5.	Caractérisation des tensioactifs synthétisés	71
4.5.1.	Caractérisation par des méthodes spectroscopiques	71
4.5.2.	Détermination de la masse moléculaire moyen	73
4.5.3.	Détermination du pourcentage en matière active	74
4.5.4.	Caractérisation par méthodes des physicochimiques	75
4.5.4.1.	Détermination de la concentration micellaire critique	75
4.5.4.2.	Détermination de la solubilité des tensioactifs	75
4.5.4.3.	Détermination de la balance hydrophyle/lipophile	76
4.6.	Etude de la formulation d'une microémulsion	76
4.6.1.	Procédure de la manipulation	77
4.6.2.	Principe du balayage de la formulation	78
4.6.3.	Optimisation des paramètres influant la formulation	79
4.6.4.	Détermination du diagramme de phase	81
5. RESULTATS ET DISCUSSION		
5.1.	Détermination des teneurs en familles d'hydrocarbures	83
5.2.	Synthèse des sulfonates de pétrole	84
5.3.	Caractérisation physico-chimique des tensioactifs synthétisés	85
5.3.1.	Caractérisation par les méthodes spectroscopiques	85
5.3.2.	Détermination de la masse moléculaire moyenne	87
5.3.3.	Détermination du pourcentage de la matière active	88
5.3.4.	Détermination de la concentration micellaire critique	89
5.3.5.	Détermination de la solubilité des différents tensioactifs synthétisés	95
5.3.6.	Détermination du point de Krafft	97
5.3.7.	Détermination de la balance hydrophile /lipophile	100
5.4.	Conclusion	101

5.5. Etude de la microémulsion	102
5.5.1. Détermination de la concentration optimale en TATP +COTA	102
5.5.2. Détermination du rapport TA/COTA optimale	104
5.5.3. Détermination du rapport optimal eau/huile	106
5.5.4. Détermination de la salinité optimale	107
5.5.5. Diagramme de phase	110
5.5.6. Etude viscosimétrique de la microémulsion	111
5.6. Conclusion	114
CONCLUSION	115
APPENDICE	
A. Correction des températures et mode opératoire de la détermination du pourcentage en matière active	117
B. Interprétation des spectres infrarouge et courbe d'étalonnage de la masse moléculaire moyenne	120
C. Tableaux et courbes pour la détermination de la concentration micellaire critique	129
D. Mesure de la viscosité	136
E. Listes des symboles et des abréviations	138
REFERENCES	139

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

- Figure 1.1 : Mécanisme général de la réaction de sulfonation
- Figure 1.2 : Formes mésomères de SO_3 .
- Figure 1.3 : Le profil d'énergie d'une réaction de substitution sur un benzène
- Figure 2.1 : Représentation d'une molécule de tensioactif.
- Figure 2.2 : Schéma représentant une molécule anionique
- Figure 2.3 : Schéma représentant une molécule cationique
- Figure 2.4 : Schéma représentant une molécule amphotère
- Figure 2.5 : Schéma représentant une molécule nonionique
- Figure 2.6 : Micelle savon dans l'eau
- Figure 2.8 : Structures organisées formées à partir de molécules tensioactives
- Figure 2-7 : Représentation schématique d'une micelle ionique
- Figure 2.9 : Assemblage micellaire du SDS à la concentration de 50, 100, 200 et 250 mmole
- Figure 2.10: Force agissant sur une molécule au sein du liquide et à la surface du liquide.
- Figure 3.1 : Gouttes d'huile piégée derrière le front d'eau
- Figure 3.2 : Schéma d'une gouttelette d'émulsion huile dans l'eau
- Figure 3.3 : Schéma d'une gouttelette d'émulsion eau dans l'huile
- Figure 3.4 : Diagramme de phase pseudoternaire
- Figure 3.5 : Diagramme de phase quaternaire
- Figure 3.6 : Représentation des différents Winsor selon l'équilibre entre les phases
- Figure 3.7 : Les trois types de diagrammes de Winsor observés suivant la valeur du rapport R
- Figure 3.8 : Schéma représentant l'action du cotensioactif sur le rayon de courbure et sur la taille de la gouttelette d'émulsion
- Figure 4.1 : Dispositif expérimental.

- Figure 4.2 : Schéma générale de synthèse
- Figure 4.3 : Digramme de phase représentant les zones monophasique et biphasique
- Figure 4.4 : Méthode de balayage du digramme de phase
- Figure 5.1 : Evaluation du maximum d'adsorption des tensioactifs synthétisés.
- Figure 5.2 : Spectres infrarouges des différents tensioactifs synthétisés
- Figure 5.3 : Evolution des conductivités en fonction des concentrations des différents tensioactifs synthétisés (NaCl=0 T= 25°C.)
- Figure 5.4 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière kérosène pour les différentes températures du milieu (concentration en NaCl =0).
- Figure 5.5 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif synthétisé à partir pétrole brut pour les différentes températures du milieu (concentration en NaCl =0).
- Figure 5.6 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière plat format pour les différentes températures du milieu (concentration en NaCl =0).
- Figure 5.7 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif synthétisé à partir de la coupe gasoil kérosène pour les différentes températures du milieu (concentration en NaCl =0).
- Figure 5.8 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés à T=25°C et NaCl=2%.
- Figure 5.9 : Influence de la température sur la solubilité des différents tensioactifs synthétisés.
- Figure 5.10 : Influence de la salinité sur la solubilité des différents tensioactifs synthétisés.
- Figure 5.11 : Variation de la solubilité et de la CMC en fonction de la température (tensioactif : TAKE. ; NaCl=0).
- Figure 5.12 : Variation de la solubilité et de la CMC en fonction de la température (tensioactif : TAPB ; NaCl=0).
- Figure 5.13 : Variation de la solubilité et de la CMC en fonction de la température (tensioactif : TAPT. ; NaCl=0).
- Figure 5.14 : Variation de la solubilité et de la CMC en fonction de la température (tensioactif : TAGO. ; NaCl=0).
- Figure 5.15 : Influence de la concentration sur la formulation de la microémulsion. (TA/COTA=1/2, eau/huile =1/2, NaCl=1.5%.)

- Figure 5.16 : Influence du rapport tensioactif/cotensioactif sur la microémulsion. rapport (eau/huile=1/2, TA+COTA=25%, NaCl= 1.5%.)
- Figure 5.17 : Influence du WOR sur la formulation de la microémulsion. (Rapport TA/COTA=1/4, TA+COTA=25%, NaCl= 1.5%.)
- Figure 5.18 : Influence de la salinité sur la formulation de la microémulsion. (Rapport TA/COTA=1/4, Rapport eau/huile=1/2, TA+COTA=25%.)
- Figure 5.19 : Evolution de la viscosité, conductivité et tension interfaciale en fonction de la salinité
- Figure 5.20 : Diagramme de phase d'une formulation huile tensioactif + cotensioactif/ eau, TA/COTA=1/4, salinité =2%.
- Figure 5.21 : Valeurs de la viscosité de la microémulsion en fonction du nombre de tour par minute
-
- Tableau 1.1 : Les agents de sulfonation et leurs dérivées
- Tableau 1.2 : rapports $r(o)/r(p)$ pour la sulfonation d'alkyl benzènes
ple tertiobutylbenzène
- Tableau 2.1 : Propriétés des tensioactifs en fonction de la valeur de leurs HLB et leurs solubilités dans l'eau Valeurs expérimentales de la HLB en fonction de l'aspect de la dispersion dans l'eau.
- Tableau 22 : Valeurs expérimentales de la HLB en fonction de l'aspect de la dispersion dans l'eau.
- Tableau 2.3 : Effet de la température sur la tension superficielle.
- Tableau 3.1 : Comparaison des injections de l'eau et du gaz
- Tableau 3.2 : La méthode, les principaux fluides et / ou produits injectés et les phénomènes agissant sur les piégeages.
- Tableau 4.1 : Coupe pétrolière en fonction du point initiale et de point final de distillation.
- Tableau 4.2 : Réactifs utilisés, origines, puretés et utilisation.
- Tableau 4.3 : Propriétés du pétrole brut de Hassi Messoud

- Tableau 5-1 : Densité, indice de réfraction et point d'aniline des coupes pétrolières et du pétrole brut
- Tableau 5.2 : Teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières
- Tableau 5.3 : Rendements de la réaction de sulfonation.
- Tableau 5.4 : Longueurs d'ondes de l'absorption maximales des tensioactifs synthétisés.
- Tableau 5.5 : Evaluation de la masse moléculaire moyenne des tensioactifs synthétisés.
- Tableau 5.6 : Pourcentage en matière active des tensioactifs synthétisés
- Tableau 5.8 : Evolution de la CMC des tensioactifs synthétisés ($T=25^{\circ}\text{C}$ $\text{NaCl}=0$)
- Tableau 5.9 : Evolution de la CMC en fonction de la température des tensioactifs synthétisés
- Tableau 5.10 : Evolution de la CMC des tensioactifs synthétisés à différentes salinités et à $T=25^{\circ}\text{C}$.
- Tableau 5.11: Solubilité des tensioactifs synthétisés en fonction de la température ($\text{NaCl}=0$).
- Tableau 5.12 : Solubilité des tensioactifs synthétisés en fonction de la salinité.
- Tableau 5.13 : Point de Krafft des différents tensioactifs synthétisés.
- Tableau 5.14: Evaluation de la HLB des tensioactifs synthétisés
- Tableau 5.15 : Comportement de phase en fonction des variables physico-chimiques
 $\text{TA}+\text{COTA}=1/2$, eau/huile =1, $\text{NaCl}=1.5\%$
- Tableau 5.16: Evolution de la viscosité, conductivité et tension interfaciale en fonction de la salinité.
- Tableau 5.17 : Influence de la composition de la formulation sur le comportement de phase pour un rapport tensioactif/cotensioactif=1/4 et une salinité de 2 %.
- Tableau 5.18 : Valeurs de la viscosité de la microémulsion en fonction du nombre de tour par minute.

INTRODUCTION

Le pétrole est une richesse naturelle qui représente la principale source d'énergie dans le monde. C'est la base de l'économie algérienne.

Lors de l'exploitation d'un gisement pétrolier, la récupération du pétrole peut se faire selon deux types principaux de procédés, dénommés primaires et secondaires.

Les procédés primaires s'effectuent par décompression : ils utilisent la différence de pression entre l'intérieur du gisement pétrolier et les installations de pompage (en surface), qui entraîne l'écoulement du pétrole à travers le puits de production.

En général, la pression à l'intérieur des réservoirs géologiques suffit à pousser les hydrocarbures vers la surface à travers le puits de production.

La production du puits par décompression naturelle est d'environ 10 % du contenu. Dans les meilleures conditions d'exploitation, 25 % des hydrocarbures au maximum peuvent être ainsi extraits, car la pression diminue peu à peu jusqu'à devenir insuffisante.

Les procédés secondaires consistent en l'injection par un puits du gaz ou de l'eau afin de « pousser » le pétrole et de récupérer par le puits de production la fraction qui n'a pas été produite par les procédés de récupération primaire.

L'existence des forces capillaires importantes qui piègent l'huile dans les pores de la roche-réservoir et le mauvais balayage de cette dernière (l'eau est plus mobile que l'huile), font que ces méthodes présentent des rendements de récupération faible.

C'est pourquoi est très vite apparue la nécessité d'injecter dans ces gisements de l'énergie afin d'avoir une meilleure récupération.

Parmi ces procédés, l'ajout d'agents de surface s'est avéré efficace, mais complexe à cause des problèmes d'interface, d'émulsion, de bouchage, des forces capillaires, de la perméabilité du sol, de la température et de la salinité du gisement, qui rendent la tâche difficile mais pas impossible.

L'idée d'employer des agents de surface pour améliorer la récupération de l'huile n'est pas nouvelle. Dès 1929 M.DE GROOT [1] a breveté l'utilisation de tensioactifs en faibles concentrations.

De nombreuses études de laboratoire ont été ensuite conduites sur ce sujet au cours des années 1950-1960, mais n'ont eu que rarement un débouché sur des applications pratiques[2], suite aux taux de récupération qui ne dépassent pas les 5 % selon les gisements.

Le but de notre travail dans un premier temps est donc la synthèse de tensioactifs directement à partir de différentes coupes pétrolières ou encore à partir du pétrole brut.

Les tensioactifs synthétisés seront caractérisés afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques à savoir :

- 1- les concentrations micellaires critiques, l'influence de la température et de la salinité seront étudiées.
- 2- la détermination de la solubilité.
- 3- les températures de Krafft.
- 4- les poids moléculaires.
- 5- Détermination de la balance hydrophile-lipophile (HLB).

Selon leurs caractéristiques, le tensioactif le mieux approprié à la formulation d'une microémulsion type huile/eau sera sélectionnée.

Dans le but d'une application à la récupération du pétrole, la formulation de microémulsions est le deuxième objectif de notre travail. Cette formulation passe obligatoirement par le tracé d'un diagramme de phase qui lui nécessite une optimisation des paramètres de formulation.

L'étude de l'influence de certains paramètres tels que, la concentration du tensioactif les rapports tensioactif/cotensioactif, eau/huile (WOR) et la salinité, sur le comportement de phase de la microémulsion seront ainsi menés.

Une étude rhéologique de la microémulsion sera également initiée. Enfin, nous terminons par une conclusion dans laquelle nous résumerons les principaux résultats de notre étude.

CHAPITRE 1

LA SULFONATION

1-1 Généralités :

La sulfonation des composés aromatiques et leurs dérivés a été étudiée depuis le début du dix-neuvième siècle mais compte tenu des difficultés rencontrées dans l'analyse quantitative des produits de sulfonation, la plupart des cinétiques faites avant 1930 ont eu peu de signification sur le mécanisme de la réaction [3].

Le but essentiel de la sulfonation est d'apporter ou d'améliorer la solubilité dans l'eau des molécules organiques [4]. Elle est également utilisée pour la synthèse d'intermédiaires dans la synthèse organique et en particulier la synthèse d'agents de surfaces anioniques du type alkyl benzène sulfonate ainsi que l'obtention d'hydrotropes tels que le toluène sulfonate ou le cumène sulfonate.

A partir du benzène sont fabriquées des matières colorantes et des produits pharmaceutiques. Quant au toluène, il conduit aux sulfamides et à la saccharine.

La réaction de sulfonation qui correspond donc à l'introduction par liaison directe carbone-soufre du groupement $-\text{SO}_3\text{H}$ par substitution d'un atome d'hydrogène est une réaction réversible et exothermique. Le mécanisme général de la réaction de sulfonation du benzène est schématisé par la figure 1-1 qui suit [5] :

L'entité $-\text{SO}_3\text{H}$ obtenu le plus souvent par un mélange de SO_3 dissous dans H_2SO_4 concentré (l'oléum) doit son caractère électrophile au pouvoir fortement attracteur des groupements $\text{S}=\text{O}$ engendrant ainsi un atome de soufre puissamment électrophile[6, 7].

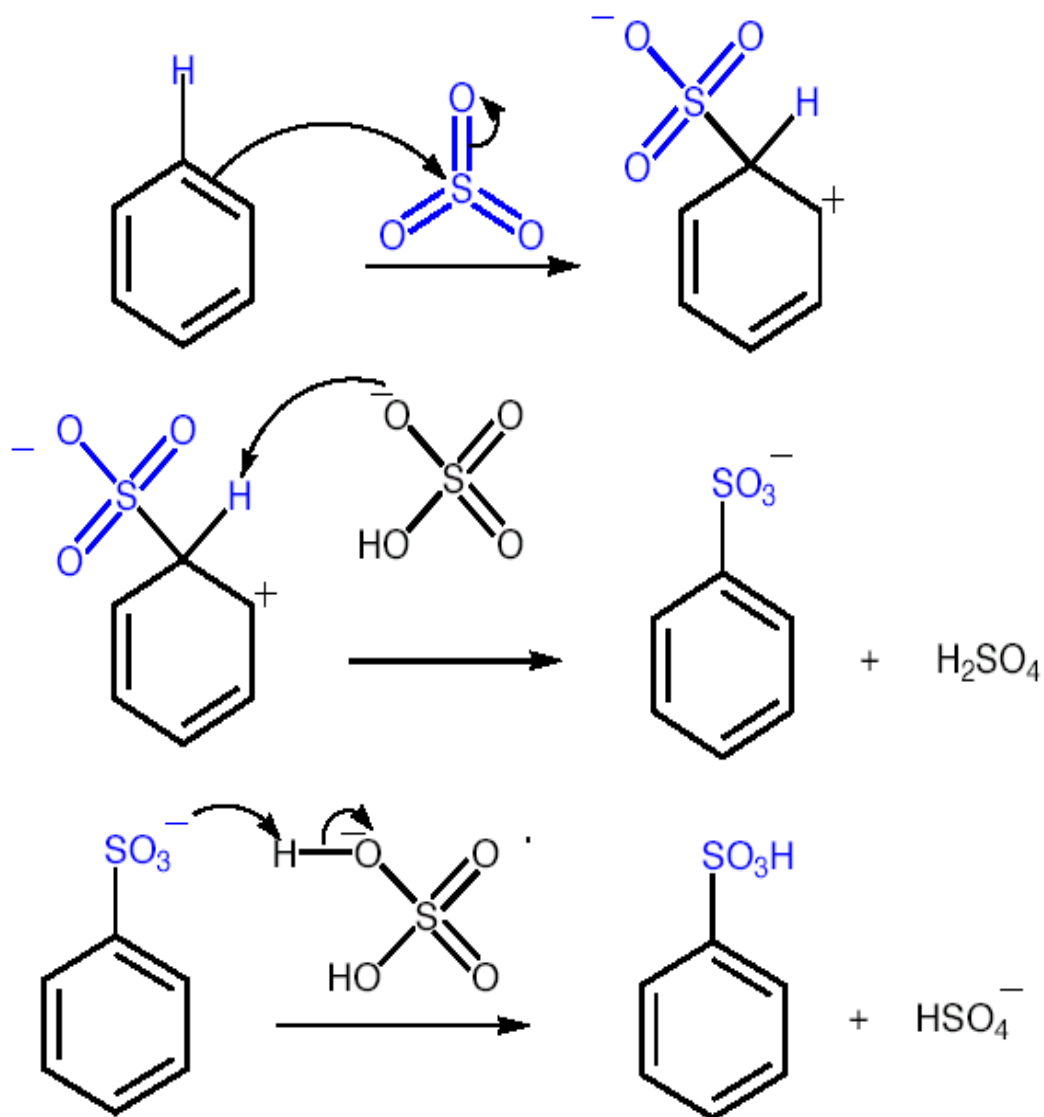


Figure 1-1 : Mécanisme général de la réaction de sulfonation

Comme illustré par la figure 1-2, plusieurs formes mésomères pour SO_3 peuvent être alors écrites: l'oxygène étant plus électronégatif que le soufre, les formes qui possèdent un atome de soufre déficient en électrons ont un poids statistique élevé [8].

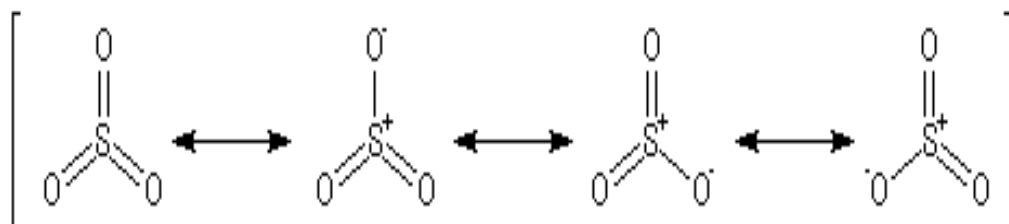


Figure 1-2 : Formes mésomères de SO_3 .

Notons enfin que les acides sulfoniques sont des acides forts (un peu moins que H_2SO_4) qui ne présentent pas de réactions parasites d'oxydoréduction présentée par H_2SO_4 . Ils sont utilisés comme catalyseurs acides en chimie organique, le plus important étant l'acide paratoluènesulfonique [8,9].

1-2-Les agents de sulfonation :

La nature des produits de la réaction de sulfonation dépend principalement du type de l'agent de sulfonation employé. Les deux agents de sulfonation les plus répandus sont le trioxyde de soufre et l'oléum. L'utilisation de l'oléum est plus ancienne, elle conduit à des sulfonates liquides peu solubles, mais le problème peu être résolu, lorsque ces derniers sont solidifiés, on obtient alors des poudres solubles.

La sulfonation par le trioxyde de soufre est plus facile est peut conduire à des sulfonates liquide solubles, l'inconvénient de ce type de procédés est qu'on obtient des produits de couleur trop foncée pour les poudres. Généralement les deux procédés sont utilisés l'un pour les produits en poudre et l'autre pour les produits liquide [10]. D'autres agents de sulfonation sont présentés dans le tableau 1-1 qui suit [4,11]

1-3-Mécanisme générale de la réaction de substitution électrophile :

Dans un cas plus général, les réactions par substitution électrophile sont plus faciles sur les composés aromatiques. En effet, dans le cas du benzène, Le noyau avec ses six électrons π délocalisés sur six atomes de carbone, joue le rôle de source d'électrons [12].

Compte tenu de sa très grande stabilité, le cycle benzénique n'est que très peu nucléophile. Il ne peut donc être attaqué que par des électrophiles très forts. Ces électrophiles doivent être, en principe, synthétisés in situ, dans une étape préalable. Souvent, cette étape est rapide et donc non cinétiquement déterminante (mais elle peut le devenir quand l'attaque électrophile du cycle est très rapide).

Tableau 1.1: Les agents de sulfonation et leurs dérivées.

Agent de sulfonation	Dérivé	Forme	Remarque
SO ₃ Hydraté	Anhydride sulfurique	-vapeur dans l'air -dissous dans des milieux tel que SO ₂ dissous dans des solvants organiques chlorés (CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₄) -T d'ébullition = 44.5°C	Risque de formation de phosgène d'où les précautions à prendre du point de vue hygiène et sécurité.
	oléum	-Acide sulfurique à 100% + trioxyde de soufre en solution teneur de 0-65% -T d'ébullition = 45°C	Le stockage pose des problèmes technologiques à l'utilisateur.
	Acide sulfurique monohydraté (fumant)	- trioxyde de soufre + H ₂ O -T d'ébullition = 290-317°C	Réaction à des températures élevées.
	Acide sulfurique	En solution 98%	
	Acide sulfurique +HNaSO ₄	En solution	
SO ₃	Le trioxyde de soufre		Bilan réactionnel très bon, coût élevé.
	SO ₃ Pyridine		Problèmes d'odeurs résiduelles.
	SO ₃ Dioxane		Utilisation limitée à quelques cas de la chimie pharmaceutique.
Acide Halo-sulfonique		-En solution dans des solvants organiques(CHCl ₃ , CH ₂ Cl ₂ , CH ₂ Cl). -T d'ébullition = 152°C	Les réactions ne sont pas des équilibres réversibles.
Acide Sulfoamique	NH ₂ SO ₃ H	En solution	Mauvais rendement coût élevé température élevée.
Les hydrogéné-sulfites HMSO ₃	sans agent oxydant		Présente peu d'intérêt pour la sulfonation aromatique, utilisé pour la sulfonation des α-naphtalènes et la synthèse de l'acide sulfonique (réaction intermédiaire).
	avec agent oxydant pyrolusite (MnO ₂)		La réaction permet d'obtenir des dérivés sulfonés dans des conditions économiques jusqu'alors peu accessibles.

Lorsque le cycle porte des substituants, sa réactivité est modifiée. Ainsi un substituant donneur renforce la nucléophilie du cycle qui peut alors être attaqué par des électrophiles plus faibles et inversement pour un substituant attracteur.

En plus du groupement sulfonate, une grande variété d'espèces électrophiles peut attaquer le cycle aromatique et réaliser une substitution [12]. Les réactions de substitutions électrophiles les plus fréquentes sont :

- L'halogénéation : Réactif : Cl_2 , Br_2 , catalyseur : AlCl_3 ou autre acide de Lewis, l'électrophile est X^+ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \dots$) et le produit Ar-X .

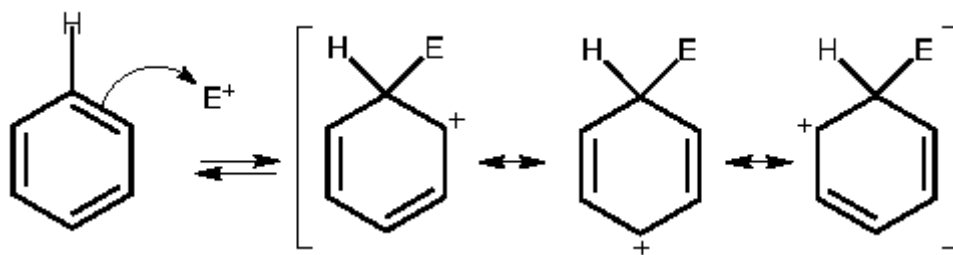
- La nitration : Réactif : HNO_3 , catalyseur : H^+ , H_2SO_4 , l'électrophile est NO_2^+ et le produit Ar-NO_2 .

- L'alkylation ou alcoylation : Réactif : alcène ou R-X (halogénure d'alkyle), catalyseur : AlCl_3 ou H^+ (H_3PO_4), l'électrophile est R-CO^+ , R^+ et le produit : R-CO-Ar , Ar-R

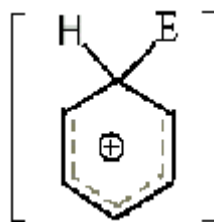
- L'acylation : Réactif : R-CO-X , catalyseur : AlCl_3 , l'électrophile est $\text{R-C}^+=\text{O}$ et le produit Ar-C=OR .

Le mécanisme général de la réaction de substitution électrophile passe par deux principales étapes [13,14] :

- l'étape 1 lente, représente l'attaque de l'électrophile noté E^+

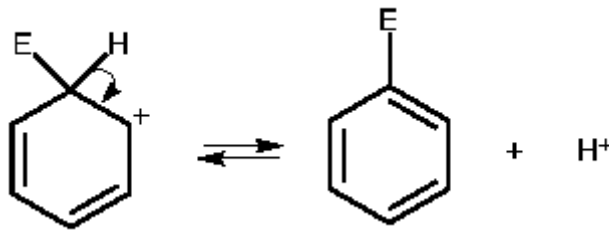


Intermédiaire de Wheland



complexe σ

-l'étape 2 **rapide**, correspond à la perte d'un proton et on retrouve l'aromaticité.



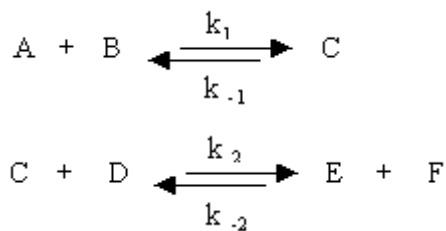
Dans le cas de la sulfonation, c'est l'espèce HSO_3^+ (présente dans l'oléum) suffisamment électrophile qui attaque le noyau benzénique pour former l'espèce sulfonée.

1-4-La cinétique de la réaction :

La vitesse de la réaction s'écrit [15] : $V = k \times [\text{Ar-H}] \times [\text{E}^+]$

La nature de l'électrophile influence donc la vitesse. Celle-ci sera d'autant plus grande que l'électrophile est plus stable. Par exemple : NO_2^+ est très stable, donc très réactif, ce qui n'est pas le cas pour CH_3CH^+ et encore moins pour $\text{Ar-N}^+\equiv\text{N}$ qui ne réagit qu'avec les cycles activés.

Une simplification intéressante souvent utilisée est celle de l'état stationnaire. On l'emploie quand un composé intermédiaire formé par une étape est consommé par la suivante, en postulant que sa concentration reste constante. Si sa concentration reste faible, on peut considérer que sa vitesse de formation est (au moins pendant une durée non nulle) égale à sa vitesse de destruction. On peut écrire [16] :



$$d[\text{C}]/dt = k_1 [\text{A}] [\text{B}] - k_{-1}[\text{C}] - k_2[\text{C}] [\text{D}] = 0$$

$$\text{d'où } k_1 [\text{A}] [\text{B}] = k_{-1}[\text{C}] + k_2[\text{C}] [\text{D}] = [\text{C}] (k_{-1} + k_2 [\text{D}])$$

$$\text{et } [\text{C}] = k_1 [\text{A}] [\text{B}] / (k_{-1} + k_2 [\text{D}])$$

On élimine [C] en remplaçant son expression dans la loi de vitesse de la seconde

étape.

$$\text{La vitesse} = k_2[C][D] = k_1 k_2 [A][B][D] / (k_{-1} + k_2 [D])$$

Deux simplifications sont alors possibles soit $k_2 [D]$ est très important devant k_{-1} et alors la vitesse sera égale à $k_1 [A][B]$ ou bien $k_2 [D]$ est négligeable devant k_{-1} et alors la vitesse sera égale à $k_1 k_2 [A][B][D] / k_{-1}$

La première simplification correspond au cas où la première étape est déterminante, l'équilibre est lent et la seconde étape rapide. La seconde simplification correspond au cas où la seconde étape est déterminante, l'équilibre est rapide et la seconde étape lente.

Le déroulement habituel d'une étude cinétique implique des hypothèses de ce type, quant aux mécanismes et la comparaison entre la loi observée et celle attendue, ceux qui sont incompatibles avec les cinétiques observées doivent être éliminés[17,18].

1-5-Les énergies d'activation de la sulfonation :

Le profil énergétique de la réaction est schématisé par la figure 1-3 qui suit [15] :

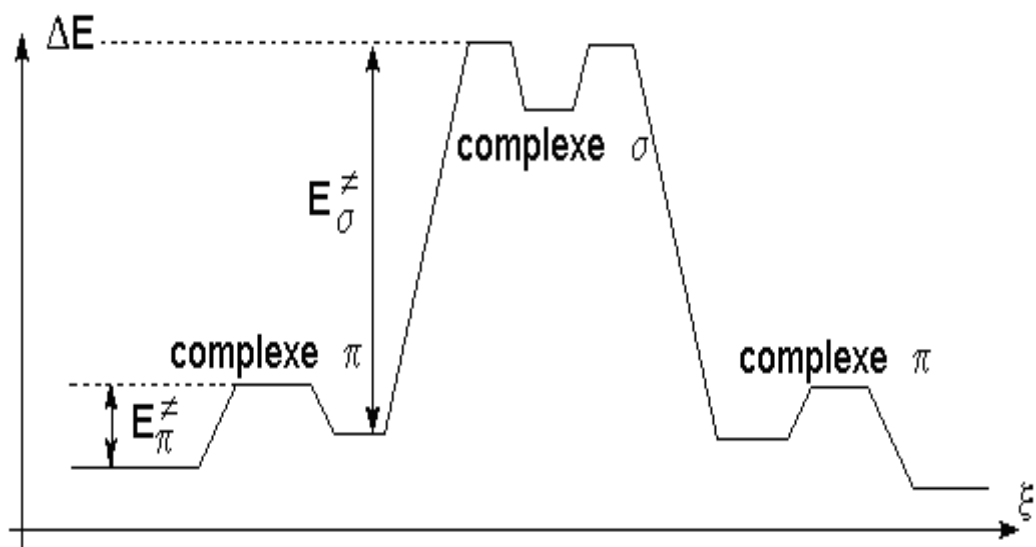
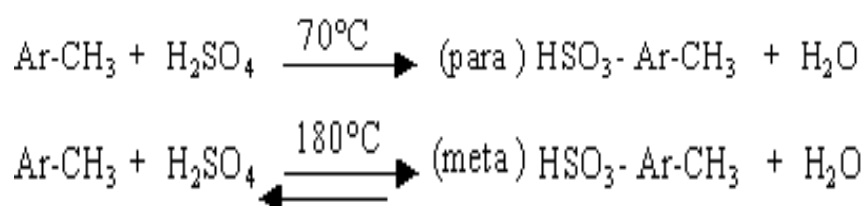


Figure 1-3 Le profil d'énergie d'une réaction de substitution sur un benzène.

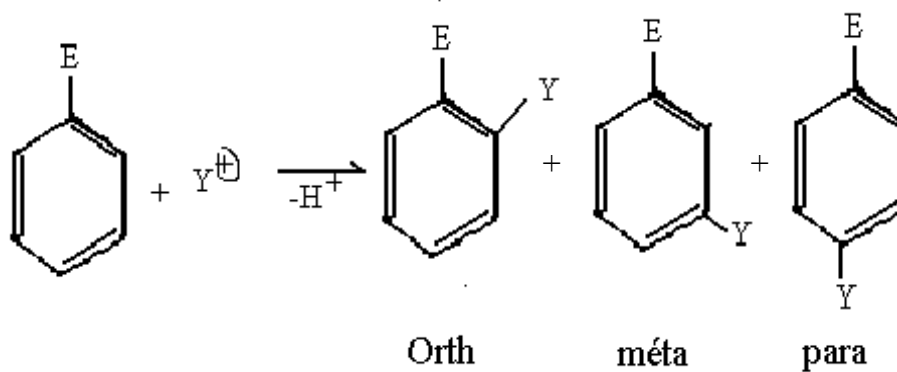
On constate que les énergies d'activation des réactions directe et inverse sont égales et donc l'enthalpie de la réaction est nulle. Si la température est suffisante pour que la réaction se fasse, celle-ci sera équilibrée, et les conditions thermodynamiques seront plus facilement atteintes que pour les autres réactions de substitution électrophiles. Ainsi, à 70°C, la sulfonation du toluène donne de l'acide paratoluènesulfonique essentiellement (taille du cation HSO_3^+ trop importante pour obtenir l'ortho) et à 150°C, on obtient surtout l'acide métatoluènesulfonique selon :



En effet on constate que le résultat de la sulfonation à haute température va dépendre des concentrations des produits de départ. Si l'on part de toluène et d'un excès d'acide sulfurique, le produit obtenu sera bien l'acide métatoluènesulfonique. Par contre, si l'on traite à 150°C ce dernier acide par la vapeur d'eau, c'est la réaction inverse qui se produit.

1-6-Orientation de la substitution :

Une première substitution n'engendre pas de problème d'orientation, car les six carbones sont identiques. En revanche, si une deuxième substitution est envisagée, avec l'introduction d'un deuxième substituant sur un dérivé benzénique monosubstitué apparaissent alors des isomères de position: ortho, méta, para, dont la proportion n'est pas égale.



Ce dernier aspect dépend du substituant déjà présent, qui, selon sa nature, influence la sélectivité de la réaction. Les proportions des différents régioisomères obtenus sont aussi déterminées par un contrôle cinétique des constantes de leurs vitesses de formation.

Pour déterminer la nature des isomères de position obtenue, Holleman a établi des règles empiriques, basées sur l'expérimentation qui se résume par [20] :

- 1) Un substituant donneur d'électron oriente en ortho-para avec activation.
- 2) Un substituant attracteur électron oriente en méta avec désactivation.
- 3) Les halogènes orientent en ortho-para avec désactivation.

I-6-1-Classement des groupes selon leur effet électronique :

a - Substituants donneurs mésomères et inductifs [21, 22] :

Si le E est un donneur mésomère, porteur d'un doublet libre conjugué avec le cycle aromatique noté + M. (ex : -OH, -OR, -NR₂, -NH₂, SR₂, -F, etc..) ou un donneur inductif noté + I (ex : O⁻, alkyle, Si, Mg, etc..), les aréniums obtenus par une attaque ortho ou para sont mieux stabilisés. Donc ce sont des ortho-para orienteurs avec activation. La vitesse de substitution est donc plus grande sur ces deux positions.

b - Substituants attracteur d'électron mésomères et inductifs :

Si le groupe E est un attracteur d'électron mésomère possédant une double liaison conjuguée avec le cycle, cette double liaison étant terminée par un atome électronégatif noté -M (ex : -NO₂, -CN, -SO₃, -CO-R, etc..) ou un groupe attracteur inductif, noté -I (-NR₃, -CCl₃, -NH₃, -SR₂, -PR₃, etc..), la position méta est favorisée. La vitesse de la réaction est donc ralentie sur cette position.

c - Cas des halogènes :

Les halogènes présentent un caractère particulier car ils sont à la fois donneurs mésomères et attracteurs inductifs et que dans leur cas, l'effet inductif est plus important que l'effet mésomère. Expérimentalement, on constate qu'ils orientent en ortho et para.

On distingue quatre catégories : [15]

Effet électronique	Cinétique de réaction	Régiosélectivité
-I & -I, -M	désactivant	orientation méta

- La réaction est ralentie.
- L'orientation méta est la moins défavorable.

Effet électronique	Cinétique de réaction	Régiosélectivité
-I, +M (sauf halogènes)	activants	Orientation ortho-para

Ce cas est plus délicat car les effets sont opposés. Si l'on met à part les halogènes. On peut retenir les résultats suivants :

- la vitesse de la réaction est plus grande sur ces positions.
- l'orientation ortho-para est favorisée.

Effet électronique	Cinétique de réaction	Régiosélectivité
halogènes (-I, +M)	désactivants	ortho-para

- Les effets sont opposés, la vitesse de la réaction est ralentie.
- L'orientation ortho-para reste favorisé.

Effet électronique	Cinétique de réaction	Régiosélectivité
alkyles (+ I)	activants	ortho-para

- La réaction est accélérée par rapport au benzène. L'orientation ortho-para est favorisée.

Dans le cas où E est un groupement sulfonate, ce dernier est désactivant et la réaction peut donc être arrêtée après une seule substitution [15].

Lorsqu'il y'a un groupe ortho-para orienteur déjà présent sur la molécule, la réaction est particulièrement para sélective beaucoup plus que les autres réactions de substitution électrophile activante. Ceci est dû au fait que la réaction passe par un état de transition très tard, ce qui augmente de beaucoup l'effet stérique au niveau des positions ortho et augmente en faveur de la position para.

L'agent de sulfonation SO_3 est gros, mais il est aussi un pauvre électrophile et donc la réaction passe par un état de transition très tard qui ressemble au complexe σ . Ceci explique que même les groupes peu donneurs vont diriger la position para avec beaucoup de sélectivité. [23]

I-6-2- Classement des groupes selon le contrôle cinétique de la réaction :

La vitesse de la réaction de la position ortho $r(o)$ par rapport à la vitesse de la réaction de la position para $r(p)$ dépend beaucoup de conditions expérimentales. Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- Le premier de nature statique, devrait conduire à 67% pour l'isomère ortho et à 34% pour le para, du fait de l'existence de deux positions ortho pour une position para,
- Le second de nature stérique, C'est le plus souvent l'effet majeur à prendre en considération. L'encombrement stérique favorise la position para et ce d'autant plus que le groupe déjà fixé est encombré.

On donne ci-dessous dans le tableau 1-2, les rapports $r(o)/r(p)$ pour la sulfonation d'alkyl benzènes avec des substrats possédant des chaînes alkyles de plus en plus volumineuses [21] :

Tableau 1.2 : rapports $r(o)/r(p)$ pour la sulfonation d'alkyl benzènes.

	Ortho (%)	Para (%)	R r(ortho) / r(para)
-CH ₃	58	37	0,78
-CH ₂ CH ₃	45	49	0,46
-CH(CH ₃) ₂	30	62	0,24
-C(CH ₃) ₃	16	73	0,11

Pour un même substrat, ici le tertibutylbenzène, le rapport suit le même type d'évolution lorsque la taille du groupe entrant en réaction augmente[21]. Comme le montre le tableau 1-3 qui suit :

Tableau 1.3 : rapports $r(o)/r(p)$ pour différentes réactions de substitution électrophile sur le tertibutylbenzène.

Réaction	Ortho(%)	Para(%)	r (ortho) / r (para)
chloration	39	55	0,35
nitration	30	70	0,21
bromation	11	87	0,06
sulfonation	< 1	> 99	0,005

L'isomère ortho peut être favorisé quand une interaction stabilisante intervient entre les deux groupes (exemple de la liaison hydrogène intramoléculaire dans le cas de l'aldéhyde salicylique). Quand le groupe orienteur possède un doublet non liant, des effets plus fins peuvent augmenter le pourcentage de para aux dépens de l'ortho.

CHAPITRE 2

LES TENSIOACTIFS

2-1-Historique et définition:

Historiquement, les premiers tensioactifs utilisés ont été les savons, sels de métaux alcalins d'acides carboxyliques à longue chaîne. Les savons classiques, employés depuis l'antiquité, sont des sels de sodium ou de potassium (savons noirs), obtenus par action d'un réactif basique sur des graisses végétales ou animales. Ces graisses sont des esters de glycérol et d'acides "gras" c'est à dire à chaîne longue (12 à 20 carbones) non ramifiée, saturée ou insaturée. La première révolution technologique dans le domaine de la détergence était la découverte d'un procédé de fabrication du carbonate de sodium et de soude par LE BLANC en 1791 pour que la fabrication du savon devient alors industrielle[24], ce procédé a été rapidement remplacé par le procédé de SOLVAY 1873. Les vrais détergents de synthèse sont nés pendant la seconde guerre mondiale aux Etats Unis ou de grandes sociétés mirent au point les alkyl-benzènes sulfonates produits à partir de sulfonate de condensât.

Le réactif basique actuel est la soude mais les gaulois utilisaient le carbonate de potassium obtenu par extraction à l'eau de cendres de bois ou de fougères. La production actuelle, même si elle est majoritairement centrée sur quelques grandes classes de molécules, rend disponible sur le marché une multitude de composés toujours plus performants et spécialisés [25].

Les tensioactifs sont définis comme des molécules organiques amphiphiles, c'est-à-dire possédant une partie hydrophobe (insoluble dans l'eau) et une partie hydrophile (soluble dans l'eau) [25] (Voir Figure 2.1). Du fait de sa double affinité, la molécule d'amphiphile "ne se sent pas bien" au sein d'un solvant, qu'il soit polaire ou apolaire. En effet, il y aura toujours une interaction qui ne sera pas satisfaite [26].

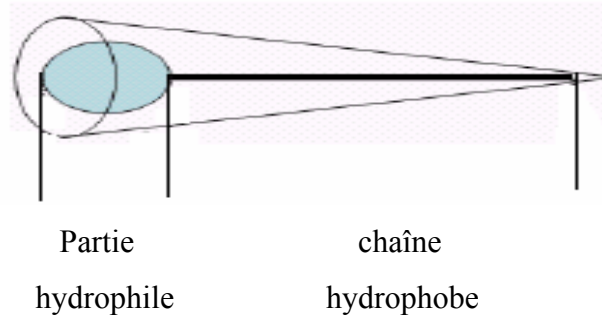


Figure 2-1 Représentation d'une molécule de tensioactif.

Dispersés dans un système, ces composés ont tendance à migrer vers les interfaces des différentes phases (par exemple air / eau et eau / huile) et à modifier leurs propriétés, notamment réduire les tensions interfaciales. C'est la raison pour laquelle on appelle également les tensioactifs agents de surface ou surfactants de l'anglais « SURFACE ACTIVE agents ») [27].

Une substance est dite donc tensioactive lorsque même à faible concentration, elle agit à une interface (eau/huile, eau/air) en abaissant la tension interfaciale. L'activité de ces substances est liée à leur structure chimique [28].

Le comité international des dérivés tensioactifs (CID, 1972) a défini un agent de surface comme étant un composé chimique qui, dissout ou dispersé dans un liquide, est préférentiellement adsorbé à une interface, ce qui détermine des propriétés physico-chimiques ou chimiques d'intérêt pratique[25].

Ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs : mouillant, émulsionnant, moussant, solubilisant, détergent, dispersant.

2-2-Les différentes classes des tensioactifs :

Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les cationiques, les amphotères et les non-ioniques. Quel que soit le groupement hydrophile de la molécule, la queue hydrophobe est constituée par une chaîne alkyle dite chaîne grasse. Si la tête polaire liée de façon covalente à la queue hydrophobe du tensioactif porte une charge négative ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_4^-$, etc.), le tensioactif est dit anionique. Les savons, les alkylbenzènes sulphonates, les sulfates d'alcool gras, sont anioniques. Si la tête polaire porte une charge

positive, l'agent de surface est cationique. Les sels d'ammonium quaternaire constituent un exemple de cette catégorie.

Les tensioactifs non ioniques sont constitués d'une tête polaire non ionisable en solution aqueuse. La formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et certaines fonctions du groupement hydrophile les rendent solubles. Dans cette catégorie, se retrouvent principalement les alcools éthoxylés, les alkylpolyglycosides, les esters de sucre et les alcanolamides. Les amphotères sont des composés ayant une molécule formant un ion dipolaire, c'est le cas des tensioactifs à base d'acides aminés [29,30].

2-2-1 Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques sont historiquement les agents de surface les plus fréquemment rencontrés et utilisés. Ils représentent 60 % de la production mondiale [10].

Ils sont caractérisés par une partie hydrophile chargée négativement, qui peut être une terminaison carboxylate, sulfate, sulfonate ou encore phosphate, et se présentent en général sous forme de sels de métaux alcalins (sodium ou potassium) ou d'ammonium. Le groupe hydrophobe typique est une chaîne hydrocarbonée en C12 à C15, ramifiée ou linéaire [31].

Les tensioactifs anioniques possèdent un pouvoir détersif important et sont particulièrement efficaces contre les particules (les substrats rencontrés étant souvent chargés négativement, les terminaisons anioniques favorisent la dispersion des particules par répulsion électrostatique).

Ils sont également utilisés comme agents hydrotropes pour favoriser la solubilisation dans la solution. Les tensioactifs anioniques présentent une faible activité bactériostatique réversible. Ils sont sensibles à la dureté de l'eau et certains sont susceptibles de subir une hydrolyse partielle dans la solution. La figure 2-2 montre la structure générale d'un tensioactif anionique.

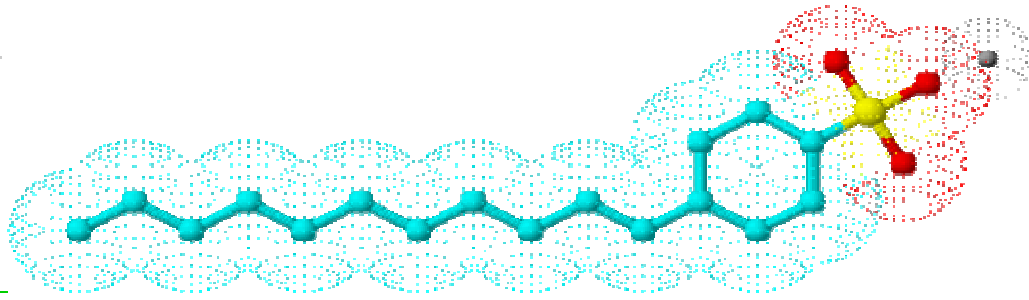


Figure 2-2-Schéma représentant une molécule anionique

Les principales classes de tensioactifs anioniques sont :

2-2-1-1-Les sulfonates (R-SO₃⁻)

Ce sont des alkylsulfonates obtenus par sulfonation en continu des alkylarènes par le trioxyde de soufre gazeux [31] Exemple :

a -Les alkylsulfonates secondaires ou (RR'HCSO₃⁻), possèdent un bon pouvoir moussant ainsi qu'une bonne solubilité. Leur capacité de mouillage augmente avec la température. Leur coût est élevé et ils sont plutôt utilisés en Europe.

b- Les alkylarènesulfonates (ABS : R-Ar -SO₃⁻), sont encore aujourd'hui les tensioactifs anioniques les plus utilisés. Le radical R peut être linéaire ou branché. Leurs sels sont neutres, résistants à l'hydrolyse acide ou alcaline, et sont peu sensibles à la dureté. Dans le cas où R est un groupement alkyl linéaire, on obtient :

- Les alkylbenzènesulfonates linéaires (LAS : R-SO₃⁻), où R est un groupement alkyle linéaire), c'est le sous-groupe des alkylbenzènesulfonates. C'est le plus utilisée, principalement pour des raisons de biodégradabilité (les molécules branchées étant plus difficilement dégradées dans l'environnement). Les LAS possèdent des propriétés moussantes intéressantes et semblent particulièrement adaptés au nettoyage de surfaces dures [10].

- Les α -oléfinesulfonates (AOS, R-SO₃⁻, R est un groupement α -alcényl) sont également présents dans quelques préparations industrielles bien que leur application principale soit dans les détergents liquides à vaisselle. Ils sont hautement moussants et possèdent de bonnes propriétés détergentes[6]. Des sulfonaphtalènes ainsi que des

fractions de raffinage de pétrole sulfonées sont également disponibles sur le marché. Elles sont caractérisées par de bonnes propriétés dispersantes [32].

2-2-1-2-Les sulfates (R-O-SO₃⁻)

Les sulfates d'alkyle (FAS : « fatty acid sulfate ») sont considérés comme des tensioactifs d'avenir, principalement à cause de l'origine oléochimique de la partie hydrophobe (alcools gras). Ils sont majoritairement utilisés dans la préparation des poudres. Les très bonnes propriétés détergentes de ces composés sont contrebalancées par leur sensibilité à de fortes concentrations en électrolytes et à la température. De plus l'emploi des FAS nécessite en général l'ajout d'inhibiteurs de mousse en fonction du type d'équipement employé. On distingue :

a-Les alkylpolyéthersulfates (AES ou « alcohol ether sulfates », R-O-(CH₂-CH₂O)_n-SO₃⁻) qui sont des alkylsulfates éthoxylés dont la partie polyoxyéthylénique représente entre 10 et 40 % en masse de la molécule. Ils constituent le 3^{ième} groupe de tensioactifs en volume de vente. Malgré un pouvoir détergent légèrement inférieur aux alkylsulfates non éthoxylés, les AES sont beaucoup moins sensibles à la dureté de l'eau et à la force ionique de la solution de nettoyage. Le sous-groupe laurylpolyéthersulfate (lauryl ether sulfate) constitue le groupe de composés AES le plus vendu actuellement.

Les alkanolamides sulfatés (« sulfated alkanolamides », R (SO₃⁻) CONHCH₂CH₂OH) forment une famille de tensioactifs efficaces, aux propriétés moussantes intéressantes, particulièrement, stables à l'hydrolyse à haute température.

b-Les alkylphosphates (R-O-PO₃²⁻), les esters d'acide alkylphosphorique (R-O-PO₂HO-R') et les alkylpolyétherphosphates (R-(OCH₂CH₂)_n-OPO₃²⁻), forment un groupe de tensioactifs aux propriétés détergentes modérées mais utilisés dans certaines préparations spécialisées en présence de forte alcalinité et de concentration importante en électrolytes.

2-2-2 Les tensioactifs cationiques :

Les tensioactifs cationiques (Figure 2-3) possèdent une charge positive sur leur partie hydrophile, en général dérivé de sels d'ammonium quaternaire. PETERSON [33] ainsi que MCLAUGHLIN et ZISMAN [34] soulignent que ces composés sont rarement présents dans les nettoyeurs industriels alcalins, principalement en raison de leur trop forte

affinité pour les substrats rencontrés qui sont généralement chargés négativement (en particulier les métaux), et de leur incompatibilité avec les agents anioniques dans la plupart des cas.

Les tensioactifs cationiques sont principalement utilisés pour leurs propriétés fongicides et bactéricides, ainsi que dans certaines préparations nettoyantes acides [32].

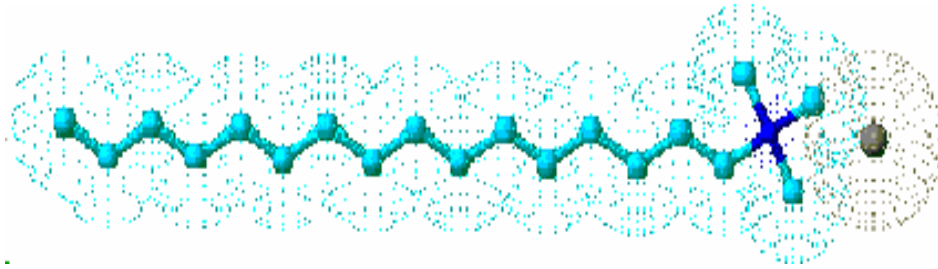


Figure 2-3-Schéma représentant une molécule cationique.

2-2-3 les tensioactifs amphotères :

Les tensioactifs amphotères (Figure 2-4) sont principalement dérivés des acides aminés et sont capables de posséder en solution aqueuse une charge positive ou négative en fonction du pH. Ces composés spécialisés sont le plus souvent utilisés en mélange comme agents hydrotropes ou encore pour améliorer les performances des autres tensioactifs présents, notamment dans les préparations neutres. PETERSON [33] souligne leur faible utilisation dans les nettoyants industriels, principalement en raison de leur coût élevé.

Deux exemples de tensioactifs amphotères rencontrés fréquemment sont les composés alkybétaines et les dérivés de l'imidazolium. Ces agents, très peu sensibles à la dureté ou la force ionique de la solution, permettent de diminuer le potentiel d'irritation du détergent et d'améliorer l'efficacité des autres tensioactifs présents dans la solution.

Ces tensioactifs ont la particularité de comporter dans leurs molécules une fonction acide et une fonction basique, ils se comportent comme des anioniques ou cationiques selon le milieu où ils se trouvent [3]. On distingue alors:

-Les alkyl aminoacides obtenus par condensation de l'acide acrylique sur les amines grasses,

-Les alkylbtaines obtenus par réaction entre les amines grasses tertiaires et le monochloracétate de sodium (exemple: les lauryldiméthylaminobetaine) [35].

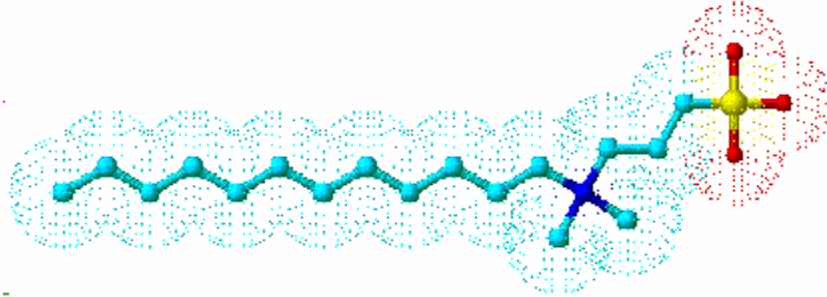


Figure 2-4-Schéma représentant une molécule amphotère.

2-2-4-Les tensioactifs non ioniques :

Les tensioactifs non ioniques (Figure 2-5) constituent la catégorie des agents de surface la plus fortement développés actuellement. Leur partie hydrophile est en général de type éther de polyglycol $((\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n)$ qui permet en milieu neutre ou alcalin la formation de liaisons hydrogène avec l'eau. Lynn [29] précise que la partie éthoxylée doit représenter 60 à 70 % en masse de la molécule entière pour assurer une solubilité totale dans l'eau à température ambiante.

Les tensioactifs non ioniques sont caractérisés par une faible sensibilité à la dureté de l'eau et au pH, ainsi que de faibles concentrations micellaires critiques (CMC) permettant une efficacité satisfaisante à basse température et en milieu neutre ou faiblement alcalin. La valeur de cette concentration micellaire critique peut être modifiée par la présence dans la solution nettoyante d'électrolytes ou d'autres agents tensioactifs, notamment anioniques [36].

Néanmoins on distingue d'autres familles de tensioactifs non ioniques qui diffèrent par la nature de leur partie hydrophile. On citera [10,37]:

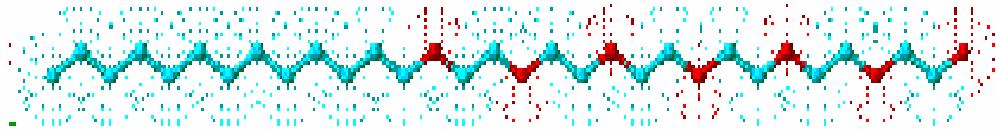


Figure 2-5-Schéma représentant une molécule nonionique.

2-2-4-1-Les alcools gras (alcanediols en C_{10} - C_{20}) :

Les alcools gras sont principalement utilisés comme précurseurs dans la synthèse de molécules des tensioactifs plus complexes. Ils peuvent néanmoins servir de coémulsifiants pour des composés peu solubles dans l'eau.

2-2-4-2- Les alcools alkoxylés (éthoxylés ou propoxylés) orment la famille chimique principale de tensioactifs non ioniques en volume de production.

Ils sont en général stables en solution et leur degré d'hydrophilie peut être ajusté en modifiant le niveau d'éthoxylation lors de la réaction de synthèse. Le groupement propoxy étant trop peu hydrophile pour garantir la solubilité, la présence concomitante de groupements éthoxy est parfois nécessaire.

Ces composés, peu sensibles à la dureté de l'eau, sont compatibles avec la majorité des tensioactifs anioniques avec lesquels ils agissent de façon synergique dans la solution. Les alcools éthoxylés sont actuellement les tensioactifs les plus vendus sur le marché. Ils possèdent notamment des propriétés de mouillage, de dispersion et d'émulsification très intéressantes.

2-2-4-3-Les alkyléthers éthoxy / propoxy (« EO / PO alkyl ethers »), qui contiennent une proportion de groupements propoxy dans leur partie hydrophile, sont moins solubles dans l'eau et possèdent des propriétés d'inhibition de la formation de mousse.

2-2-4-4-Les alkylphénol éthoxylates (APE) sont largement utilisés dans les préparations de nettoyants alcalins pour les métaux. Le radical R est le plus souvent un groupement nonyl ou octyl, branché plutôt que linéaire pour favoriser la détergence et la solubilité.

2-2-4-5-Les copolymères polyoxyalkylène (POA, « EO / PO block copolymer ») sont également largement utilisés dans les détergents industriels pour le nettoyage du

métal. Ces composés possèdent de fortes capacités de détergence, de mouillage, de dispersion et de solubilisation. Ils peuvent également servir d'agents de rinçage.

Un intérêt spécifique dans certaines conditions de nettoyage provient également de leur propension à inhiber la formation de mousse. Deux structures chimiques possibles les séparent en deux sous-groupes : les éthers de polyéthylène glycol propoxylés pour lesquels la partie hydrophile constituée des groupements polymérisés éthoxy est au centre de la molécule dont les extrémités sont constituées par des groupements propoxy (PPG – PEG – PPG) et les éthers de polypropylène glycol éthoxylés pour lesquels c'est la partie constituée de groupement hydrophobes propoxy qui est au centre, entourées de groupements éthoxy (PEG – PPG – PEG).

Les alkyls polyglycosides sont également employés dans les nettoyants aqueux. Ils sont caractérisés par de bonnes propriétés de mouillage et d'émulsification et leur efficacité est peu influencée par la dureté de l'eau ou la teneur en électrolytes. Les alkylpolyglucosides sont plus coûteux que les éthoxylates.

2-2-4-6-Les alkanolamides non sulfatés sont également utilisés comme tensioactifs. Ils sont obtenus par condensation d'acides gras et d'hydroxyalkylamines (principalement monoéthanolamine et diéthanolamine).

2-2-4-7-Les acides gras éthoxylés (R-COO-(CH₂-CH₂-O)_n-H)

Ces composés sont utilisés dans les dégraissants industriels et décapants pour leurs très bonnes capacités à émulsifier les huiles et graisses. Ils ne possèdent cependant pas de pouvoir mouillant ou moussant satisfaisant et sont hydrolysés en milieux alcalins.

2-2-4-8-Les oxydes d'amine :

Ces composés, parfois classifiés cationiques (l'atome d'azote est protoné en milieu acide), sont utilisés le plus souvent comme stabilisateurs de mousse.

Leur forte polarité leur permet notamment d'interagir avec les tensioactifs anioniques par liaison hydrogène et de maintenir leur solubilité dans l'eau pour des concentrations élevées en électrolytes. Lynn[29] rapporte que les oxydes d'amine sont le plus souvent utilisés en conjonction avec les alkylsulfates et les alkylpolyéthersulfates dans les détergents à vaisselle.

2-2-4-9-Les glucamides d'acides gras (« fatty acid glucamide », FAGA) ou

polyhydroxyamides (PHA).

Ces tensioactifs sont très utilisés en Amérique du Nord dans les détergents liquides « heavy duty » comme produits de substitution des LAS (alkylbenzènesulfonates linéaires).

Leur partie polaire plus compacte que celle des composés éthoxylés, permet notamment d'obtenir avec les tensioactifs anioniques de la préparation des interactions plus efficaces que les composés polyéthoxylés.

Les PHA sont également moins coûteux que les alkylpolyglucosides tout en ayant des propriétés similaires.

2-3-Propriétés physico-chimiques des tensioactifs:

Parmi les différentes caractéristiques physico-chimiques des tensioactifs, la concentration micellaire critique(CMC), la balance hydrophile lipophile (HLB), ainsi que la température de Krafft et le point trouble présentent un intérêt particulier à cet égard.

2-3-1-La concentration micellaire critique (CMC) :

La CMC est par définition, la concentration en solution d'un agent de surface au-dessus de laquelle, une partie des molécules dispersées au sein de la solution se rassemblent sous forme de micelles (figure 2-6) [38].

Quand la concentration des surfactants est voisine de celle de la CMC, Un phénomène d'agrégation se produit et donne des micelles sphériques, ellipoidales dans lesquelles les groupements hydrophiliques sont dirigés pour être en contact avec la solution aqueuse et former le cœur de la micelle, qui est apolaire [39].

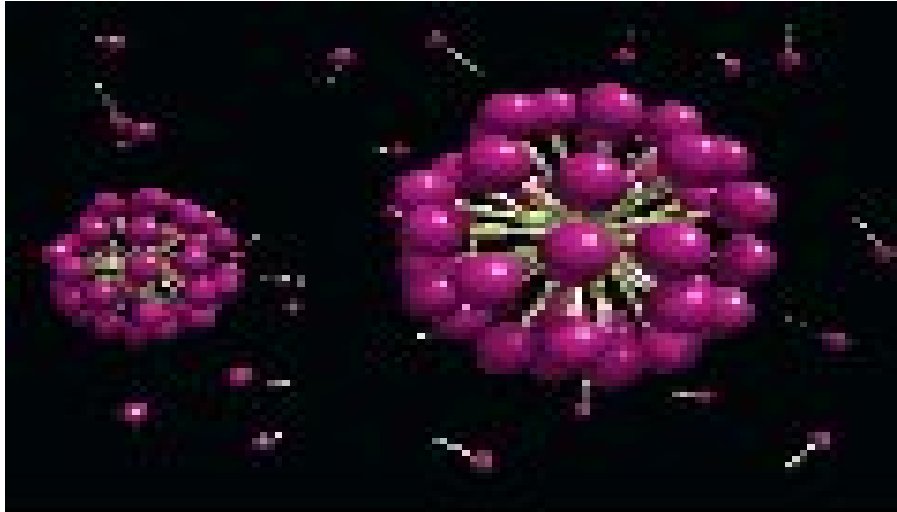


Figure 2-6 : Micelle savon dans l'eau.

Les facteurs qui influent sur la CMC sont :

- la structure chimique du tensioactif :

L'augmentation de la partie hydrophobe diminue sensiblement la CMC. Dans une série homologue de surfactants, la CMC diminue en fonction de l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, une relation liant la CMC au nombre de carbones à été proposé[40]. Cette relation s'écrit :

$$\text{Log CMC} = a + bN_C \quad 2-1$$

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

Pour la même longueur de chaîne hydrophobe, la valeur de la CMC des tensioactifs ioniques est plus grande que celle des non ioniques. Pour les anioniques, la CMC augmente avec la température du milieu alors qu'elle diminue pour les non ioniques [36,41].

- La température de Krafft :

La solubilité des agents de surface est fonction de leur constitution mais aussi, de la température [42]. Krafft [43] a montré que la solubilité d'un tensioactif ionique augmente rapidement au-delà d'une certaine température dite de Krafft, il semble qu'une certaine énergie thermique est nécessaire à détruire le cristal pour former des micelles.

Au-dessous de la température de Krafft, la solubilité est très faible, au-delà du point de Krafft la solubilité augmente rapidement, le cristal est détruit et le tensioactif s'agrège sous forme de micelles très solubles [44].

-l'effet électrolyte :

La CMC d'un tensioactif diminue en présence d'un électrolyte. Cette diminution de la CMC est attribuée à l'affaiblissement des répulsions électrique entre les molécules de tensioactif en présence d'un électrolyte, on aura un changement d'interaction entre les molécules du solvant et les propriétés hydrophiliques du tensioactif [28].

L'effet de l'addition de l'électrolyte sur la CMC peut être calculer à l'aide de la relation empirique suivante [45]:

$$\log \text{CMC} = -a \log c_i + b \quad 2-2$$

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

-l'effet des additifs organiques:

Une faible quantité de substance organique peut changer énormément la valeur de la CMC dans un milieu aqueux, ces substances peuvent être des impuretés ou des sous produits provenant de la fabrication des surfactants [44].

2-3-2- Taille et forme des micelles :

La figure 2-7 représente une micelle ionique ; On distingue

- Le cœur de la micelle, constitué des parties hydrophobes du tensioactif, d'un diamètre de 1 à 3nm suivant le tensioactif ;
- La couche dite de Stern, constituée des têtes polaires ioniques et des contre ions associés. Cette couche à quelques dixièmes de nanomètres d'épaisseur. Elle est caractérisée par un très fort champ électrique du au fait qu'il y a moins de contre ions que de têtes polaires.
- La couche de Gouy-Chapman, de quelques dizaines de nanomètres, constituée par le volume de la solution perturbée électriquement la micelle.

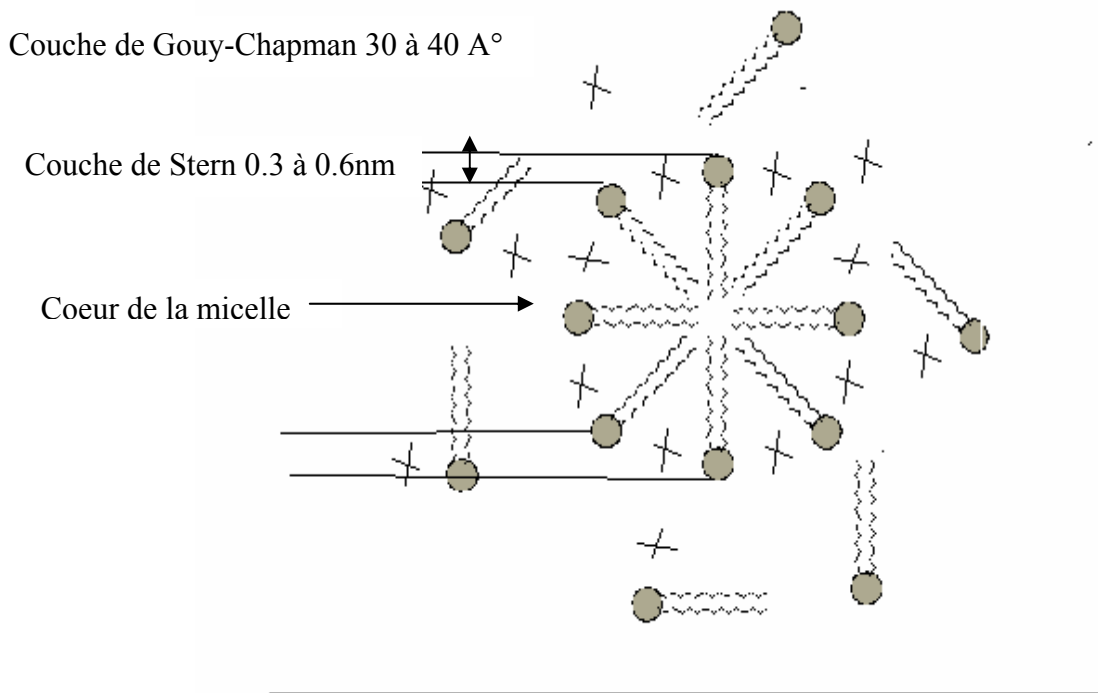
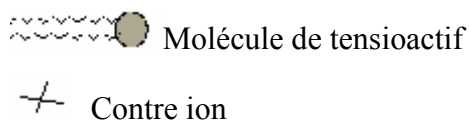


Figure 2-7 : Représentation schématique d'une micelle ionique.



Lorsque la concentration en tensioactif augmente, on peut observer une évolution de la taille et de la forme des micelles. Au-delà de la CMC, les tensioactifs ioniques forment des micelles sphériques, très mono dispersées. L'association des micelles entre elles forme des bâtonnets [46].

En incorporant davantage de tensioactif à la solution, on passe ensuite à des associations hexagonales de micelles cylindriques puis des micelles lamellaires pour finir par emprisonner l'eau en micelle inverse [47]. La figure 2-8 schématise ces différentes étapes en fonction de la concentration de tensioactif.

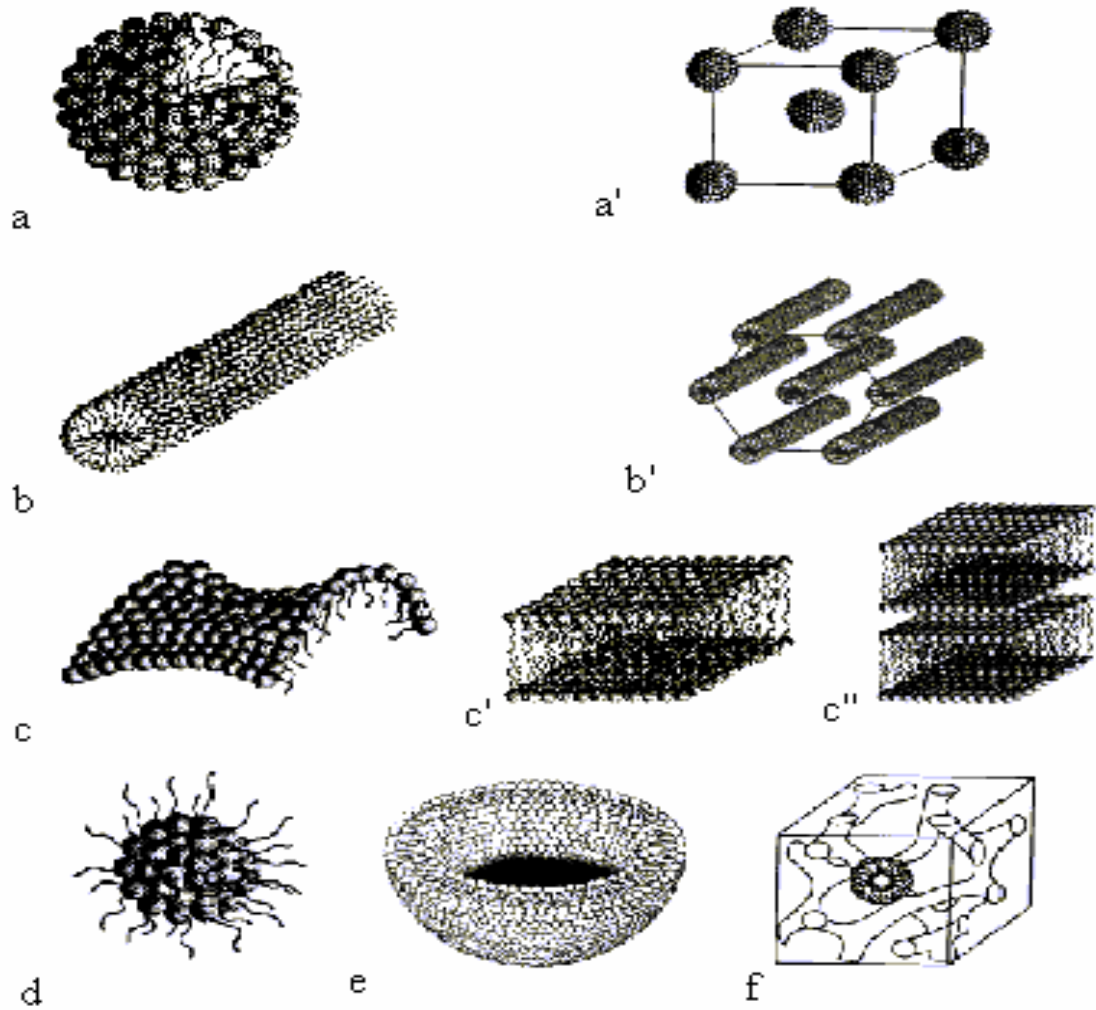


Figure 2-8 : Structures organisées formées à partir de molécules tensioactives[47].

a -micelle sphérique

a'-structure micellaire cubique

b- micelle cylindrique

b'- structure hexagonale

c- monocouches

c'-bicouche

c''- structure lamellaire

d- micelle sphérique inverse

e- vésicule, liposome (coupe transversale)

f- microémulsion

Dans l'exemple particulier du dodecylsulfonate de sodium, la figure 2-9 qui suit montre l'influence de la concentration sur la structure micellaire qui évolue progressivement vers des micelles cylindriques. Cette figure montre aussi l'encombrement spatial des micelles au fur et à mesure que la concentration augmente[48].

La taille des micelles et les distances intermicellaires, en particulier dans la zone de transition de phase (200 mmole) sont à l'échelle du nanomètre. Les molécules tensioactives forment bien des structures organisées de l'ordre de quelques nanomètres.

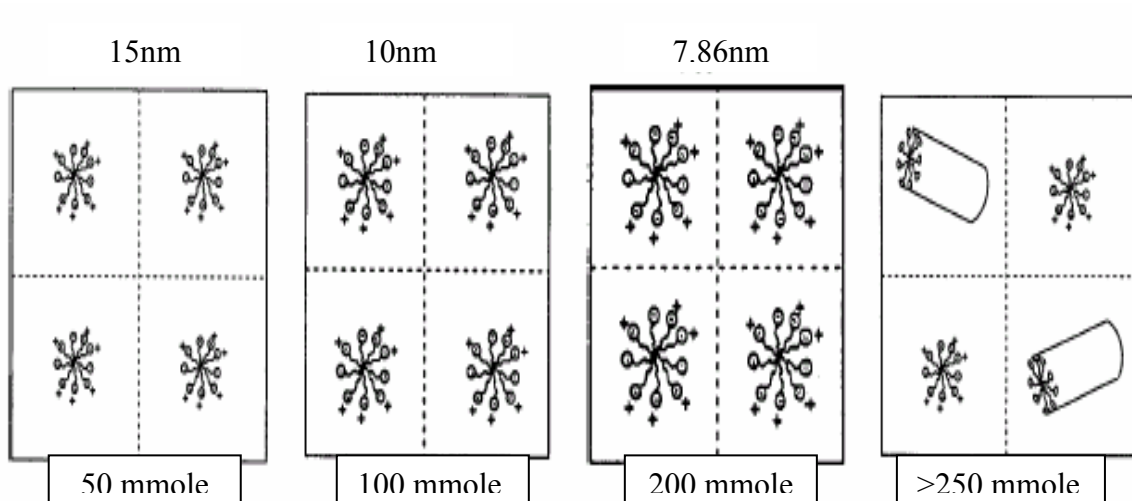


Figure 2-9: Assemblage micellaire du SDS à la concentration de 50, 100, 200 et 250 mmole[48].

La relation entre la forme des micelles et la nature du tensioactif est exprimée par le nombre de tensioactifs (N_s), qui relie la structure moléculaire du tensioactif à l'architecture d'agrégation par l'équation suivante [46] :

$$N_s = a_{hc}/a_{hg} \quad 2-3$$

a_{hc} : l'aire de la section droite de la chaîne hydrocarbonée

a_{hg} : l'aire effective de la tête polaire

2-3-3-Balance hydrophile/lipophile :

C'est une échelle qui consiste à attribuer à chaque agent de surface une valeur illustrant sa balance hydrophile/lipophile (HLB), elle varie de 0 à 20, la valeur 0 étant attribué à un produit totalement hydrophobe et 20 à un produit totalement hydrophile.

La connaissance de cette valeur sur chaque agent de surface est très importante car les diverses caractéristiques des agents de surface (y compris leur solubilité dans l'eau) correspondent à des valeurs données de la HLB [27,49].

PETERSON [33] indique que les composés dont la HLB se situe entre 8 et 14 sont les plus efficaces en ce qui concerne la détergence puisqu'ils sont relativement solubles dans l'eau tout en possédant un caractère lipophile important, favorable à l'émulsification.

-Détermination de la balance Hydrophile/Lipophile:

a-Calcul théorique de la HLB :

Afin de sélectionner le tensioactif le mieux approprié à la formation d'une émulsion, GRIFFIN [50] a introduit une notion semi-empirique, en attribuant une valeur positive à chaque élément de la partie hydrophile de la molécule et une valeur négative à chaque élément lipophile. La somme de toutes ces valeurs augmentée de 7 donne un nombre appelé la HLB du tensioactif étudié.

Un autre système consiste à comparer la masse moléculaire de la partie hydrophile (H) et la partie lipophile (L) pour obtenir un nombre compris entre 0 et 20, selon la relation[51] :

$$HLB = [H / (H + L)] \times 20 \quad 2-4$$

Le tableau 2-1 permet de déterminer les propriétés des tensioactifs en fonction de la valeur de leurs HLB et leurs solubilités dans l'eau [47].

-b- Calcul expérimental :

La méthode expérimentale basée sur la solubilité du tensioactif dans l'eau, et donc de l'aspect de la dispersion, permet une sélection approximative de celle-ci, comme le montre le tableau 2-2 qui suit [44,10] :

Tableau 2.1 : Propriétés des tensioactifs en fonction de la valeur de leurs HLB et leurs solubilités dans l'eau [47].

PROPRIETES	VALEUR DU HLB	SOLUTION DANS L'EAU
Emulsion eau dans huile	2	Insoluble
	3	
↑	4	Se disperse grossièrement
	5	
Emulsion huile dans l'eau	6	Dispersion laiteuse
	7	
↓	8	Dispersion translucide
	9	
Detergent	10	soluble
	11	
	12	
	13	
	14	
	15	
	16	
	17	
	18	
	19	
	20	

Tableau 2.2 : Valeurs expérimentales de la HLB en fonction de l'aspect de la dispersion dans l'eau.

Aspect de la dispersion	Valeur de la HLB	Application
Pas de dispersion dans l'eau	1-4	Emulsion eau/huile
Dispersion grossière	3-6	Emulsion huile /eau
Dispersion laiteuse peu stable	6-8	
Dispersion laiteuse stable	9-10	
Dispersion opalescente	10-13	Emulsion huile/eau
Dispersion transparente	≥13	

2-3-4-Tension superficielle :

-Origine des forces de la tension superficielle :

Les phénomènes d'interfaces sont dus aux forces intermoléculaires. Il s'agit d'interactions (attraction et/ou répulsion) de type Van der Waals. Les molécules liquides polarisées dans une masse s'arrangent de sorte que les forces de cohésion des molécules sont réparties entre les molécules voisines, Ces forces se compensent par symétrie d'où une résultante nulle (figure 2-10-a).

Cette situation est naturellement la situation énergétique la plus favorable[39]. Par contre, à la surface, une molécule n'est soumise qu'aux attractions des molécules situées sous elle : la résultante est donc dirigée vers le bas (figure 2-10-b). La couche superficielle va donc avoir tendance à s'enfoncer en comprimant le liquide qui réagit pour stabiliser la surface libre. Cette force divisée par la longueur de la surface liquide est appelée tension superficielle.

La tension superficielle, γ est définie en thermodynamique comme étant le travail réversible nécessaire, par unité d'aire, pour augmenter à la température et pression constante, l'aire de la surface du liquide considéré. Cependant, elle peut être exprimée en fonction de l'énergie libre comme suit: [45]

$$\gamma = (\partial G / \partial A)_{T,P} \quad 2-5$$

Avec:

γ :Tension superficielle exprimée en dynes /cm.

∂G :Energie libre de Gibbs, exprimée en joule.

∂A :Variation de l'aire de la surface A, elle est exprimée en cm^2 .

T,P : Température et pression du liquide.

Dans la nature, l'eau est le liquide (à l'exclusion du mercure) qui possède la tension superficielle la plus élevée. Sous température ambiante, la tension superficielle de l'eau est 72.8 mN/m [42].

-Notion de la tension interfaciale :

Dans le cas d'un système de deux liquides non miscibles, on peut plus parler de tension superficielle, mais de tension interfaciale, qui définie comme étant le travail nécessaire pour rompre la surface entre deux liquides.

La variation de la tension interfaciale est exprimée par l'équation de Gibbs [38]:

$$d\gamma = \Gamma(RT/C)dC \quad 2-6$$

Avec :

Γ : excès superficiel de corps dissous par cm^2 de surface.

C : Concentration en surfactant.

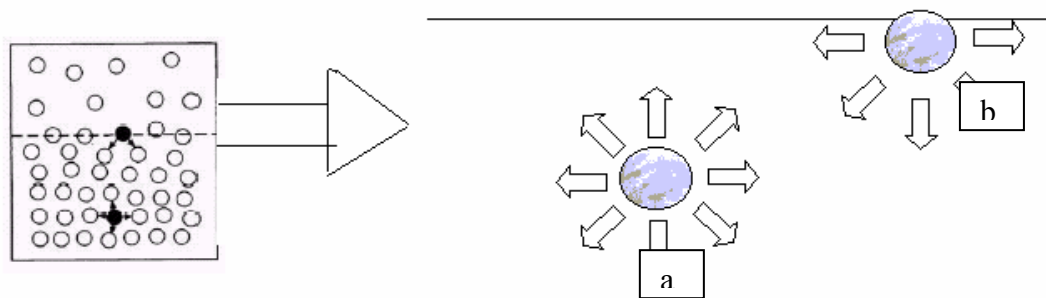


Figure 2-10 : Force agissant sur une molécule au sein du liquide et à la surface du liquide.

Si on ajoute un composant actif de surface (agent de surface, détergent, huile) au liquide, il tend vers une partition et entraînent une diminution de la tension superficielle (ou une augmentation de la pression superficielle).

-Effets de la température sur la tension superficielle :

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une diminution de la tension superficielle lorsque la température augmente [52]. Le tableau 2-3 qui suit montre l'effet de la température sur la tension superficielle.

Tableau 2.3 : Effet de la température sur la tension superficielle.

Liquide	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Eau	75,64	72,75	69,56	66,18	62,61	58,85
Benzène	31,60	28,90	26,30	23,70	21,30	
Toluène	30,74	28,43	26,13	23,81	21,53	19,39
Tétrachlorure de carbone		26,80	24,30	21,90		
Méthanol	24,50	22,65	20,90			15,70
Éthanol	24,05	22,27	20,60	19,01		
Acétone	26,21	23,70	21,16	18,60	16,20	

-Effet de l'adsorption de tensioactifs :

Les tensioactifs possèdent la propriété de s'adsorber aux interfaces liquide-liquide, liquide-solide ou liquide-gaz en formant un film monomoléculaire au niveau duquel, les molécules tensioactives sont toujours plus au moins orientées [53].

L'adsorption des molécules de tensioactif sur les différentes interfaces est responsable de la plupart des effets de ce composé, à savoir[54] :

- L'abaissement de la tension superficielle et interfaciale,
- Le mouillage dans les interfaces liquide-solide,
- La stabilisation des émulsions et des microémulsions au niveau des interfaces, liquide-liquide,
- La formation de mousse, c'est à dire des interfaces liquide-gaz.

Les molécules du tensioactif ont tendance à s'orienter verticalement entre deux fluides non miscibles. Cette orientation dans une solution aqueuse, donne lieu à une adsorption positive [51, 55].

CHARITRE 3

APPLICATION DES TENSIOACTIFS DANS LE DOMAINE PETROLIER

3-1- Introduction :

La demande mondiale d'énergie demeure en forte croissance[56]. Deux aspects en sont particulièrement importants : les carburants et l'électricité. Les carburants pour les transports font l'objet d'une forte demande, tant dans les pays industrialisés que dans les pays en développement. Il y a peu d'espoir d'une substitution massive des combustibles fossiles à court ou moyen terme dans ce domaine.

Cette forte demande nous conduit aujourd'hui à produire davantage par [57]:

- La découverte de nouveaux gisements ou la mise en valeur de ressources considérées jusqu'ici comme inexploitable ;
- L'amélioration du taux de récupération des gisements découverts.

Le taux de découverte de nouveaux gisements par les puits d'exploration a déjà beaucoup évolué, il est passé d'une découverte sur dix forages en 1970 à une découverte sur quatre forages en 2000 [58.59]. La seconde voie ouverte à la recherche est celle de l'accroissement des réserves par l'amélioration du taux de récupération des gisements découverts. La moyenne mondiale de cette valeur est déjà passée, en trente ans (1970-2000) de 20 à 35%. Un nouvel accroissement, jusqu'à 50% vers 2020, paraît accessible, grâce aux efforts technologiques développés par la recherche [60].

3-2-La récupération du pétrole :

Le taux de récupération du pétrole est étroitement lié à l'existence, à l'échelle microscopique, de deux types d'interactions :

- Les interactions de nature physico-chimique (liaisons hydrogène, réactions acide-base, liaisons électrostatiques), intervenant entre certains composés particulièrement réactifs du pétrole, tels que les composés polaires comprenant

de l'azote, de l'oxygène ou/et du soufre (hétéroatomes) et les surfaces minérales [61].

- Les interactions de nature mécanique qui sont à l'origine de la localisation du pétrole dans les rugosités ou les fractures des surfaces minérales [62].

En général, la pression à l'intérieur des réservoirs géologiques suffit à pousser les hydrocarbures vers la surface à travers le puits de production. La production naturelle du puits par décompression naturelle est d'environ 10 % du contenu [62]. Dans les meilleures conditions d'exploitation, 25 % des hydrocarbures au maximum peuvent être ainsi extraits, car la pression diminue peu à peu jusqu'à devenir insuffisante. C'est pourquoi est très vite apparue la nécessité d'injecter dans ces gisements de l'énergie afin d'avoir une meilleure récupération.

3-3-Récupération assistée :

Elle peut regrouper toutes les méthodes et les techniques de récupération autre que la production naturelle. Un procédé de récupération assistée est d'autant plus efficace qu'il permet un accroissement de récupération plus important par rapport au simple drainage naturel avec un rythme d'exploitation économiquement acceptable.

La récupération assistée n'intéresse pas les gisements de gaz, mais elle concerne une récupération supplémentaire d'hydrocarbures liquides.

3-3-1-Récupération secondaire :

Les procédés secondaires consistent en l'injection dans un puits du gaz ou de l'eau afin de « pousser » le pétrole et de récupérer la fraction qui n'a pas été produite par les procédés de récupération primaire. L'existence des forces capillaires importantes qui piègent l'huile dans les pores de la roche-réservoir et le mauvais balayage de cette dernière (l'eau est plus mobile que l'huile), font que ces méthodes présentent des rendements de récupération faible (Peu d'huile sera mobilisée). La figure 3-1 permet de donner une vision claire sur des gouttes résiduelles piégées derrière un front d'eau.

De nombreux paramètres (rapport de mobilité, efficacité, déformation, imbibition, nombre d'injecteurs, investissement) sont pris en considération vis-à-vis de la récupération par l'eau ou le gaz. Une comparaison des injections est présenté dans le tableau 3-1 qui suit :

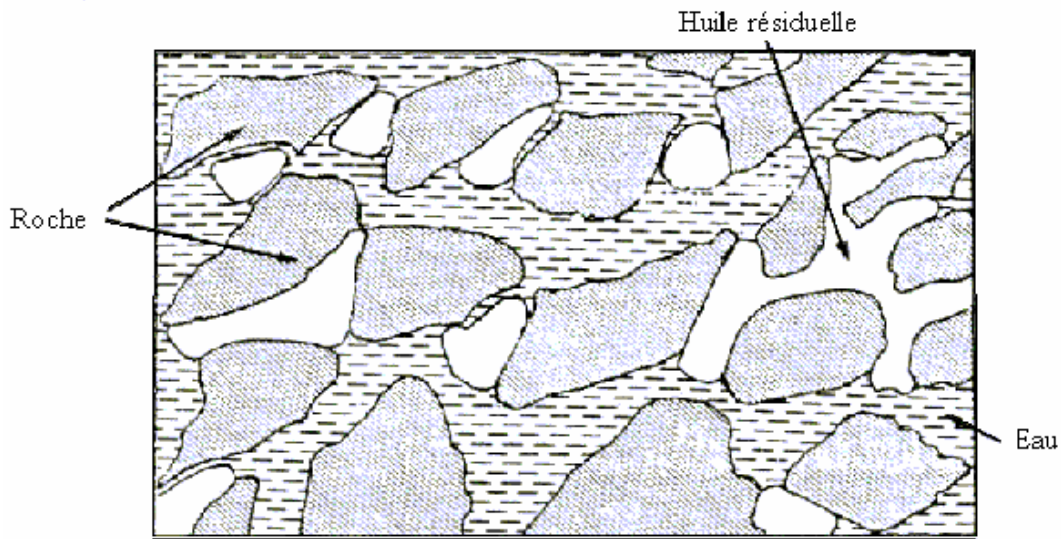


Figure 3.1 : Gouttes d'huile piégées derrière le front d'eau [63]

Tableau 3-1-Comparaison des injections de l'eau et du gaz [63].

Injection	Eau		Gaz
	légère	assez lourde	
Huile déplacée			
Rapport de mobilité	$M < 1$	$M > 1$	$M \gg 1$
Efficacité	bonne	moyenne	Médiocre
Déformation	stable	\pm stable	\pm instable
Imbibition	favorable	favorable	favorable
Nombre d'injecteurs	élevés	moyen	faible
Investissement	\pm élevé	\pm moyen	\pm faible

3-3-2-Récupération tertiaire :

La récupération avec les injections dite classiques ou secondaires est imparfaite pour deux raisons techniques :

- Balayage incomplet de l'espace du réservoir (piégeage macroscopique),
- Piégeage de l'huile résiduelle par capillarité dans les zones balayées (piégeage microscopique).

Il est donc nécessaire de disposer d'un procédé afin d'améliorer la récupération ultérieure et d'augmenter la production du pétrole. L'enjeu est important puisqu'une augmentation de 1% du taux de récupération conduit à l'exploitation de 6 milliards de

tonnes de pétrole supplémentaires, soit l'équivalent de deux années de production mondiale en hydrocarbures basée sur la production de 1988 [63] .

Les cas typiques d'application de la récupération assistée tertiaire sont les suivants :

- Gisements à énergie naturelle faible,
- Gisement d'huile peu perméable ou de grande dimension,
- Hétérogénéités : distribution spatiale défavorable des entrées naturelles d'eau ou de gaz conduisant à un retard du balayage dans certaines région du gisement,
- Gisement de gaz condensas,
- Médiocrité de la récupération assistée secondaire.

Toute recherche de procédés plus efficaces devra donc répondre aux impératifs suivants :

- Amélioration du balayage spatial, par la réduction du rapport de mobilité entre les deux fluides,
- Réduction ou mieux élimination des forces capillaires par l'obtention de la miscibilité des deux fluides.

Le procédé sera encore plus performant si l'on peut agir sur ces deux phénomènes. Le tableau 3-2 indique la méthode, les principaux fluides et/ou produits injectés et les phénomènes agissant sur les piégeages.

Les trois méthodes de récupération améliorée indiquées dans le tableau 3-2 amènent une modification significative de l'état physico-chimique d'une partie au moins des fluides présents. En effet :

- Par la méthode thermique, l'élévation de la température dans un gisement va entraîner l'abaissement de la viscosité et donc augmenter la production de l'huile,
- Par la méthode miscible, on améliore la récupération en huile, par injection d'un fluide miscible avec cette huile. Les forces interfaciales étant supprimées, il n'y a plus de saturation en huile résiduelle et l'efficacité de déplacement tendra vers les 100%, d'où une amélioration de la récupération de 30 à 40% pour des gaz injectés miscibles avec l'huile en place.

- Par la méthode chimique, qui consiste à ajouter des produits chimiques dans l'eau injectée (ou plus rarement du gaz sous forme de mousses), ces derniers sont appelés systèmes micellaires. Ils sont injectés soit :

- Sous forme de solution aqueuse contenant des quantités variables de tensioactif et éventuellement d'autres additifs tels que : un cotensioactif, un électrolyte, un polymère destinée à ajuster les propriétés rhéologiques du système [64],
- Sous forme de mélange en proportion variable d'eau, tensioactif, d'électrolyte, d'hydrocarbure et de cotensioactif formant ainsi ce qu'on appelle un bouchon de microémulsion [65].

L'injection d'un système micellaire permet d'abaisser la tension interfaciale à des valeurs de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} mN/m , ce qui provoque la libération des gouttelettes d'huile piégées dans les pores de la roche réservoir sous l'effet des forces capillaires.

Tableau 3.2 : la méthode, les principaux fluides et/ou produits injectés et les phénomènes agissant sur les piégeages.

Piégeage	Phénomène	Produit	Méthode
Action sur le piégeage microscopique	Miscibilité	Gaz carbonique Gaz hydrocarbonés	Miscible
		Microémulsion	
	Abaissement de la tension interfaciale	Tensioactif	Chimique
	Augmentation de la viscosité de l'eau	Polymères	
Action sur piégeage macroscopique	Réduction de la viscosité du brut	Gaz carbonique	Miscible
		Injection de vapeur combustion in situ	Thermique

3-4-Le mécanisme d'émulsification :

BROZE [66] définit l'émulsification ou la formation d'une émulsion, comme la dispersion d'un liquide dans un autre liquide dans lequel il n'est pas soluble, sous forme de fines gouttelettes de diamètre de l'ordre du micromètre. Il souligne que l'agitation mécanique est capable de maintenir une émulsion mais que celle-ci doit être stabilisée par l'action des agents tensioactifs migrant à l'interface.

Les gouttelettes, solution/huile peuvent ainsi être maintenues en suspension dans la solution après avoir été détachées du substrat. Il rapporte également que le phénomène d'émulsification augmente avec la concentration en agents tensioactifs et se stabilise lorsque la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte. KALER [67] souligne les différences qui existent entre émulsion et microémulsion : La microémulsion, caractérisée notamment par de plus fines gouttelettes, forme une seule phase (eau / huile / tensioactif) en équilibre thermodynamique stable alors que l'émulsion est constituée de deux phases thermodynamiques (eau et huile) stabilisées de façon cinétique par agitation et / ou par action des tensioactifs.

3-5-Classification des différents types d'émulsion :

L'émulsion est un système plus ou moins stable de deux liquides non miscibles entre eux, dans lequel un liquide est dispersé dans l'autre sous forme de fines gouttelettes. La phase discontinue est appelée phase dispersée ou interne et la phase continue est celle dans laquelle les gouttelettes sont dispersées est appelée phase externe [68] .

Les émulsions sont classées en deux types :

- Les émulsions huile dans l'eau (H/E); la phase continue étant l'eau. (Figure 3-2)
- Les émulsions eau dans l'huile (E/H); la phase continue étant l'huile. (Figure 3-3)

Le type de l'émulsion dépend de la nature des constituants et de leurs formulations. Dans beaucoup de cas on peut transformer une émulsion H/E en E/H ou vice versa, par des modifications minimales du système. Ce phénomène est appelé inversion de phase.

On peut parfois faire l'inversion, en changeant simplement les rapports volumiques des deux phases, mais son influence sur le type de l'émulsion est moins importante par rapport à l'influence de la nature de l'agent émulsifiant.

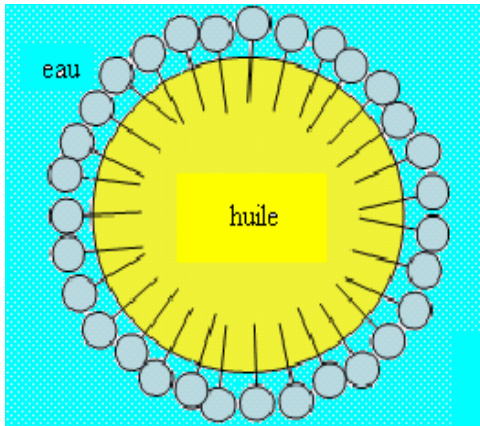


Figure 3.2 : Schéma d'une gouttelette d'émulsion huile dans l'eau

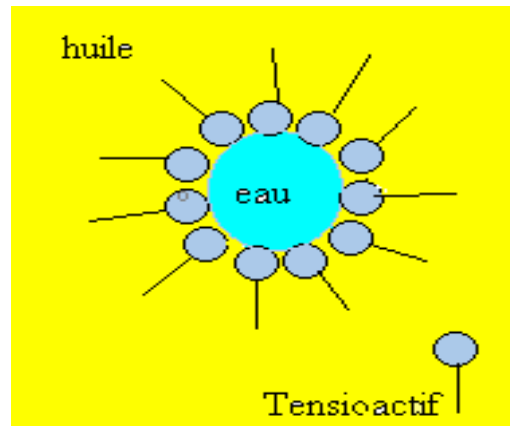


Figure 3.3 : Schéma d'une gouttelette d'émulsion eau dans l'huile

3-6-La microémulsion :

3-6-1-Historique :

ROSANO [69] indique que le terme de la microémulsion a été introduit pour la première fois par Prince et Schulman. Certaines émulsions stabilisées par des savons se transforment en systèmes H/E et E/H transparents, lorsqu'elles sont titrées à l'aide d'un alcool gras. Schulman a appelé ces systèmes des microémulsions pour les identifier et les distinguer des solutions micellaires.

La microémulsion a été brevetée puis commercialisée la première fois par Kodalmald en 1928, pour la "miracul wax company", il s'agissait d'une dispersion de cire de canouba dans l'eau obtenue grâce à un mélange de tensioactifs dans l'oléate de potassium. Cet ancêtre de cire liquide s'étale uniformément sur le sol sous forme d'un film qui devient brillant [70].

3-6-2-Définition :

Plusieurs définitions ont été avancées jusqu'à l'heure actuelle. A titre d'exemple PRINCE [71], en 1977 a défini une microémulsion comme étant des agrégats sphériques (huile ou eau) dispersés dans (eau ou huile) stabilisés par un film interfaciale constitué d'un ou de plusieurs tensioactifs et dont le diamètre de ces agrégats varie de 10 à 20nm.

Les microémulsions sont des phases liquides dispersées obtenues en mettant en contact des quantités de produits (huile + d'eau) en présence d'un tensioactif (TA) et d'un cotensioactif (COTA). Généralement un alcool à faible longueur de chaîne lipophile (de 5 à 8 carbones) par exemple est ajouté [72].

3-6-3- Propriétés de la microémulsion :

La formation des microémulsions peut être expliquée si l'on considère les valeurs de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile. Celle-ci étant assez importante de l'ordre de 20-40 dynes/cm. L'ajout de molécules tensioactives a pour effet d'abaisser cette tension interfaciale à des valeurs très faibles (atteignant par fois 10^{-5} dynes/cm) ce qui favorise la formation d'une microémulsion. La surface de contact devient maximale, les liquides sont alors dispersés l'un dans l'autre [73].

Les microémulsions sont des systèmes thermodynamiquement stables. C'est l'une des principales propriétés de ces systèmes, Une autre propriété fondamentale est leur transparence. Elle s'explique par le fait que dans le cas où un des deux liquides (eau, huile) est finement dispersé dans l'autre (huile, eau) sous forme de fines gouttelettes de 20 à 500 Å, cette limpidité est un critère simple permettant de distinguer les microémulsions des autres émulsions laiteuses stables pendant une période assez longue. La transparence est donc une caractéristique intéressante puisqu'elle renseigne immédiatement sur la stabilité du système [74].

3-6-4- Caractérisation des microémulsions :

La caractérisation des microémulsions est basée sur leurs propriétés physiques. Elles doivent répondre à des exigences bien précises à savoir : la transparence, l'isotropie, la fluidité et le comportement de phase newtonien.

Ces caractéristiques peuvent être mises en évidence par examen microscopique en lumière polarisée et par une étude rhéologique faisant appel à un rhéomètre ou encore à un viscosimètre à disque mobile tournant. La caractéristique la plus difficile à mettre en évidence est la taille des micelles [75].

3-7- Représentation d'un système de microémulsion :

L'étude du domaine d'existence d'une microémulsion se représente souvent sous forme d'un diagramme de phase [76]. Si le système est constitué d'un mélange quaternaire

à température constante il sera présenté par un diagramme pseudoternaire (figure 3-4) afin d'éviter la représentation d'un système complexe difficilement exploitable, sous forme de tétraèdre ou chaque sommet à un élément pur de la composition (figure 3-5).

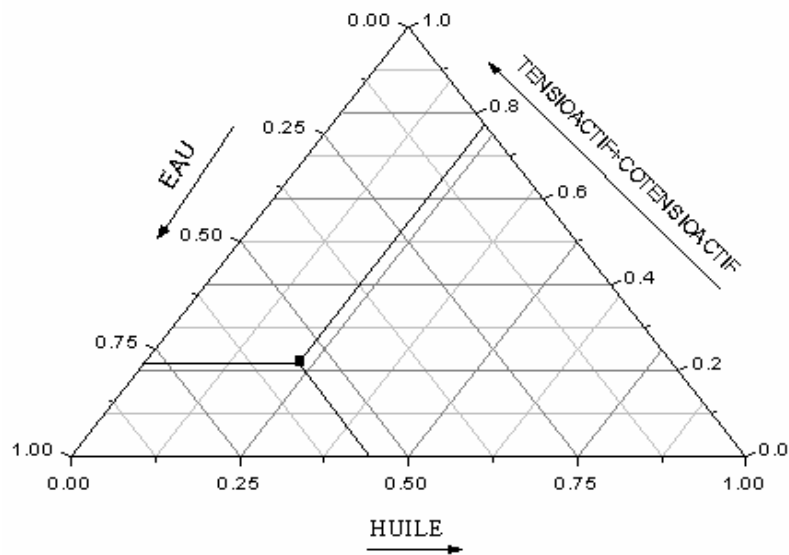


Figure 3.4 : Diagramme de phase pseudoternaire[74].

En fonction de leur formulation, les systèmes eau-huile-surfactif-cotensioactif présentent, à l'équilibre, une ou plusieurs phases.

WINSOR [77] a défini trois cas d'équilibres schématisé par la Figure3-6 :

- 1 -équilibre entre microémulsion huile dans l'eau et une phase huile en excès. (WINSOR I)
- 2-équilibre entre microémulsion eau dans l'huile et une phase aqueuse en excès. (WINSOR II)
- 3 - équilibre entre une phase huile, une phase eau et entre les deux une phase microémulsion de structure bicontinuée. (WINSOR III).

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

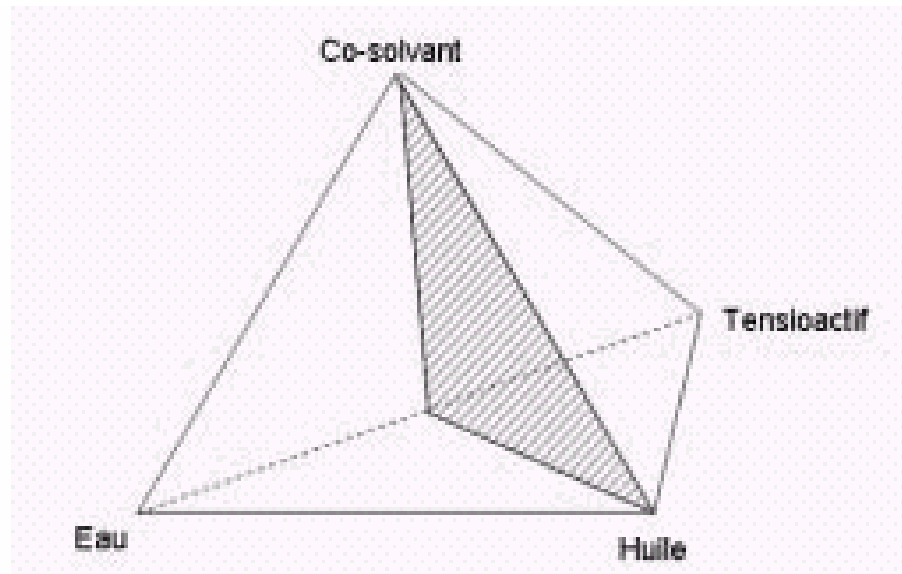


Figure 3. 5 : Diagramme de phase quaternaire.

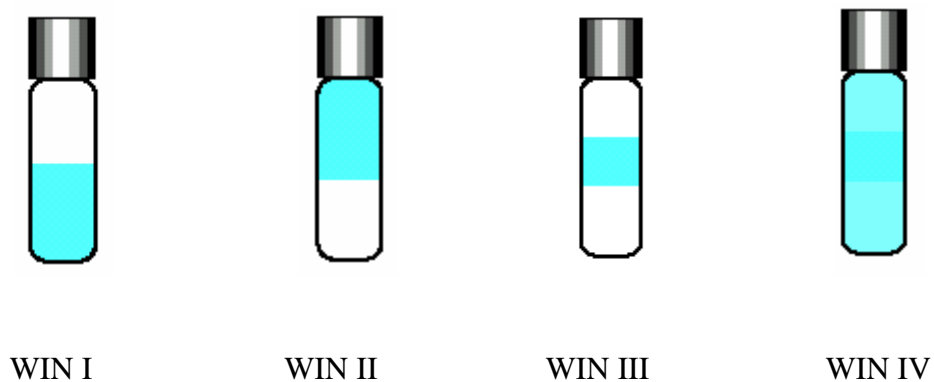


Figure 3.6 : Représentation des différents Winsor selon l'équilibre entre les phases.

On définit un rapport R entre les interactions des molécules de surfactif localisées à l'interface avec les molécules voisines d'huile et d'eau respectivement par :

$$R = A_{SH} / A_{SE} \quad 3-1$$

avec A interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale, E , H , S indices se référant respectivement à l'eau, à l'huile et au surfactif.

Suivant que le rapport R est supérieur, inférieur ou égal à l'unité, on obtient des diagrammes de phase caractéristiques appelés diagrammes de Winsor du type I, II, III[78]. Comme schématisé par la figure 3-7.

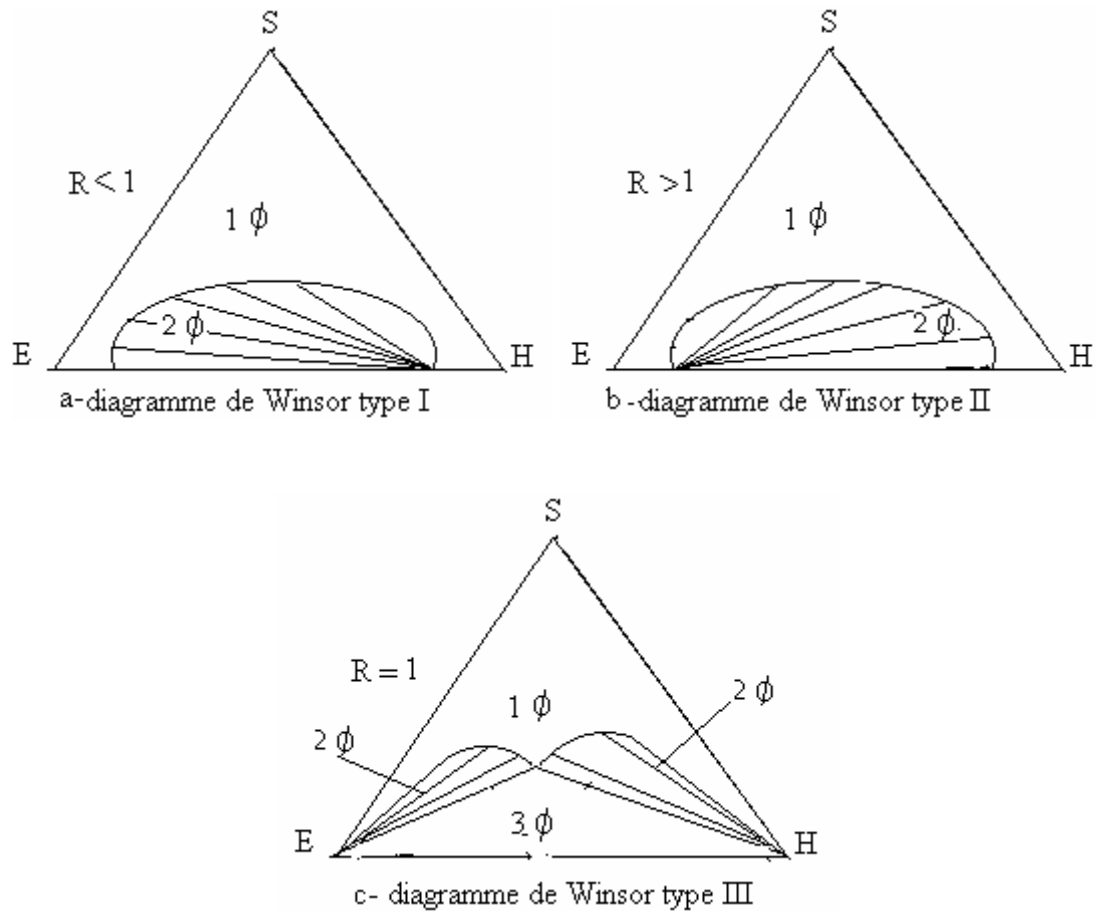


Figure 3.7 : Les trois types de diagrammes de Winsor observés suivant la valeur du rapport R .

a- diagramme de Winsor type I (Figure III-7-a)

b -diagramme de Winsor type II (Figure III-7-b)

c- diagramme de Winsor type III (Figure III-7-c)

3-8-Paramètres influençant la formation et la stabilité de la microémulsion :

Plusieurs paramètres influencent l'allure de la zone polyphasique du diagramme et peuvent donc favoriser l'un ou l'autre des équilibres.

L'affinité relative du tensioactif pour l'eau ou pour l'huile joue un rôle prépondérant pour ces équilibres. S'il est très hydrophile, la formation du Win II est favorisée, alors que qu'un Win III est favorisée lorsque l'affinité par rapport à l'eau est voisine à celle de

l'huile. Cette affinité peut être influencée par plusieurs facteurs comme la présence de sel, d'un cotensioactif ou la variation de la température [79].

3-8-1- Influence de la concentration en surfactant :

Lorsque le système eau-huile-surfactif est un ternaire, la zone triphasique (Winsor III) est localisée à l'intérieur de la zone polyphasique, pour laquelle la microémulsion contient un volume égal d'eau et d'huile et présente une courbure interfaciale moyenne nulle. Si l'on augmente progressivement la quantité de surfactif en maintenant constantes les variables de formulation et le rapport eau /huile, on reste dans la formulation optimale mais la microémulsion absorbe de plus en plus d'eau et d'huile jusqu'à atteindre le point critique où le système devient monophasique (Winsor IV). Au contraire, si l'on diminue la quantité de surfactif, le volume de la microémulsion décroît jusqu'à disparaître complètement lorsque la concentration du surfactif devient inférieure à sa CMC [80-82].

3-8-2-Influence de la température:

La température influence la formation des microémulsions puisque la solubilité plus ou moins grande des agents émulsifiants en dépend. Dans le cas des agents actifs ioniques, la formulation est généralement bonne dans une large plage de concentration et de température [38].

3-8-3 -Influence de la salinité :

L'augmentation de la salinité de la phase aqueuse diminue l'activité de l'eau et, par conséquent, l'affinité des surfactifs pour la phase aqueuse. Cet effet est renforcé, pour les surfactifs ioniques, par le déplacement de l'équilibre[74]; la diminution d'hydrophilie devient alors très importante. Les sels minéraux solubles interviennent essentiellement sur les interactions électrostatiques, en réduisant la rigidité de l'interface à rapport de tensioactif /cotensioactif constant [83].

WADE [84], HEALY[85], SHAH [86] et SCHECHER[87], ont observé que la tension interfaciale varie avec la salinité et quelle est minimale pour une valeur donnée de la salinité, appelée salinité optimale. En étudiant des systèmes à forte concentration en tensioactifs dans des zones où ils sont triphasiques, ils observent que la tension interfaciale est minimale mais avec des paramètres de solubilisation qui varie selon la salinité.

3-8-4-L'effet de la concentration en cotensioactif :

C'est souvent la présence du co-tensioactif qui permet d'atteindre le domaine de la microémulsion. Pour obtenir un rayon de courbure propice à la formation de gouttelettes huileuses dans une phase externe de nature hydrophile, l'alcool doit s'insérer à l'interface. De cette façon, la rigidité du film interfaciale se trouve réduite ce qui favorise la courbure (figure 3-8).

La différence d'efficacité entre plusieurs co-tensioactifs dépend de la longueur de la chaîne carbonée. RUTH et al [88] montrent que le butanol est 7 fois plus efficace que l'éthanol à quantité égale pour former une microémulsion.

La convenance du cosurfactant dépend de l'application. Pour des produits de beauté par exemple, des alcools gras à longue chaîne de 12-18 atomes de carbone, peuvent être employés [89].

EL-NOKALY et al [90] en 1991 récapitule le rôle spécifique du cosurfactant dans la formulation de microémulsion comme suit:

- Diminue la tension interfaciale,
- Augmente la fluidité de l'interface,
- Détruit les structures liquides cristallines et/ou de gel qui empêcheraient la formation des microémulsions,
- Ajuste la valeur de HLB et la courbure spontanée de l'interface en changeant des caractéristiques de division d'agent tensioactif,
- Améliore la fluidité du film interfaciale.

3-8-5-L'effet de la phase huileuse :

La quantité d'hydrocarbure à émulsionner influe sur le développement de l'aire de la microémulsion qui peut croître avec l'augmentation de la concentration de la phase organique [91].

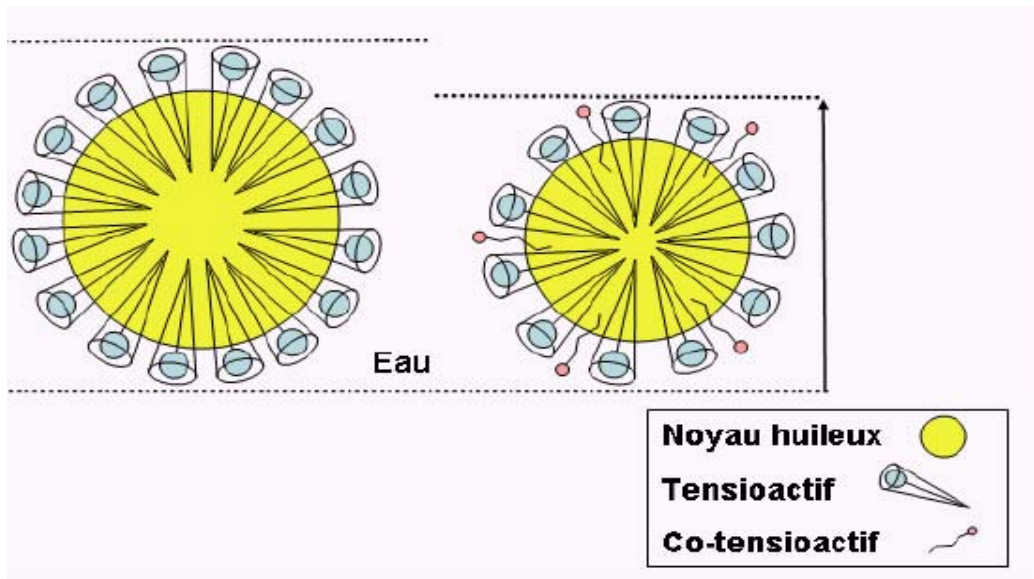


Figure 3 .8 : Schéma représentant l'action du cotensioactif sur le rayon de courbure et sur la taille de la gouttelette d'émulsion.

CHAPITRE 4

EXPERIMENTATION

4-1-Produits et réactifs :

4-1-1-Les coupes pétrolières :

Les coupes pétrolières qui ont servi de matière première pour la synthèse des tensioactifs ont été obtenues à partir de la distillation du pétrole brut de Hassi Messaoud. Ces dernières nous ont été fournies par la raffinerie d'Alger. Le point initial et le point final de distillation déterminent la dénomination de chaque coupe, comme le montre Tableau 4- 1 qui suit :

Tableau 4.1 : Coupe pétrolière en fonction du point initial et de point final de distillation.

Coupe	Température initiale (°C)	Température finale (°C)
Coupe gasoil	178	364
Coupe kérosène	142	247

4-1-2- Le plat format :

Le plat format est un mélange de deux coupes pétrolières, solvant lourd et solvant léger au quel on fait subir un reforming afin d'augmenter la teneur en aromatiques.

4-1-3-Le pétrole brut :

Le pétrole brut utilisé pour la réalisation de la deuxième partie de notre travail provient des gisements du réservoir de Hassi-Messaoud.

4-1-4-Les réactifs chimiques :

Les réactifs chimiques utilisés dans ce travail sont résumés dans le tableau 4-2 qui suit :

Tableau 4.2 : Réactifs utilisés, origines, puretés et utilisations.

Produit	Origine	Pureté	Utilisation
Aniline	Prolabo	pure	Détermination du point d'aniline
Oléum	Merck	33%	Agent de sulfonation
Alcool isopropylique	Merck		Extraction des sulfonates
Soude caustique	Merck	pur	Neutralisation du mélange réactionnel
Alcool ethylique	Merck	99%	Purification des sulfonates de pétrole
Carbonate de sodium			Agent déshydratant
-Colorants mixtes -Hyamine	Henkel		Détermination du pourcentage en matière active
Chlorure de sodium	Merck	pur	
Carbonate de potassium	Merck	pur	Agent déshydratant
Pétrole brut	Hassi -Messaoud		Formulation de microémulsions

4-2-Characterisation des coupes pétrolières:

4-2-1-Indice de réfraction:

L'indice de réfraction de la lumière est une caractéristique importante des corps liquides. C' est le rapport du sinus de l'angle d'incidence du rayon lumineux α au sinus de l'angle β . L'indice de réfraction diminue lorsque la température s'élève et que la longueur d'onde croît, il faut donc toujours préciser la température et la longueur d'onde à les quelles les mesures sont effectuées. Pour une même longueur d'onde et une température données, cet indice est constant et ne dépend pas de l'angle d'incidence [92].

La mesure de l'indice de réfraction a été effectuée à l'aide d'un réfractomètre type Carl ZEISS.JENA éclairé par la lumière ordinaire. Il fournit l'indice de réfraction correspondant à la raie D (jaune) du spectre du sodium, à une température de 20°C. Dans ce cas l'indice de réfraction est noté n_D^{20} .

4-2-2-Point d'aniline:

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produits examinés sont complètement miscibles. La rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble net [93].

Le point d'aniline varie avec la nature chimique et la masse molaire des hydrocarbures [94].

La détermination du point d'aniline a été effectuée, en prenant des volumes égaux de 10ml d'aniline et de produit à examiner, que l'on mélange mécaniquement dans un tube. Le mélange est ensuite chauffé, jusqu'à ce que les deux phases se résolvent en une seule, puis refroidi à vitesse définie (2°C/min). Le point d'aniline est la température à laquelle apparaît un trouble net.

4-2-3-La densité:

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température donnée sur le poids du même volume d'eau à une température standard [95].

La densité des fractions pétrolières peut être facilement déterminée expérimentalement. Elle peut aussi être estimée par corrélation, connaissant ou non la composition molaire en paraffines, naphtènes et aromatiques.

La mesure de la densité est déterminée expérimentalement à 20°C à l'aide d'un pycnomètre et calculée par la formule :

$$d_{20}^4 = (m_3 - m_1) / (m_2 - m_1) \quad 4-1$$

où m_1 est la masse du pycnomètre vide, m_2 est la masse du pycnomètre rempli d'eau distillée et m_3 est la masse du pycnomètre rempli de produit à analyser.

Par ailleurs la mesure de la densité fait l'objet de norme pour les produits pétroliers. C'est le cas des normes AFNOR.

La mesure de la densité dans ce cas s'effectue à l'aide d'un hydromètre série L50 (GECO). Ce dernier nous permet d'avoir des valeurs de la densité à la température de 15°C (d_{15}).

Pour extrapoler ces valeurs à la température T différente de 15°C, une équation empirique est proposée. Elle s'écrit [96] :

$$d_T = d_{15} - a(T-15) \quad 4-2$$

Les valeurs du facteur de correction (a) sont obtenues à partir du tableau de correction des températures (voir appendice A, tableau 1).

4-3-Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures :

Toutes les méthodes développées s'intéressent aux proportions des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques, étant donnée que la détermination individuelle des composés dans les coupes étant impossible.

La détermination des teneurs en familles d'hydrocarbure se fait par deux méthodes:

- méthodes basées sur des calculs empiriques.
- méthodes spectroscopiques(spectroscopie infrarouge).

Plusieurs méthodes ont été développées et proposées dans ce sens afin de se rapprocher le plus possible de la composition réelle de la coupe pétrolière.

Les méthodes les plus connues sont basées sur l'importance des paramètres physico-chimiques. La plus classique est la méthode ndPa.

Cette dernière est basée sur la résolution d'un système d'équation où figure les paramètres physico-chimiques suivant :

- indice de réfraction n_0^{20}
- la densité d_{20}^4
- point d'aniline Pa

Ce système s'écrit [97] :

$$X_{ar}=1039.4 n_0^{20}-470.4 d_{20}^4-0.315 Pa -1094.3 \quad \text{IV-3}$$

$$X_{np}=-1573.3 n_0^{20}-840.15 d_{20}^4-0.4619 Pa +1662.2 \quad \text{IV-4}$$

$$X_{pF}=100-(X_{ar}+X_{np}) \quad \text{IV-5}$$

où X_{ar} , X_{np} , X_{pF} représentent respectivement les teneurs en composés aromatiques, naphthéniques, paraffiniques.

4-4-Synthèse des sulfonâtes de pétrole :

La synthèse des sulfonates se fait en trois étapes principales :

- 1- la réaction de sulfonation
- 2- l'extraction des sulfonates de pétrole
- 3- la purification

4-4-1-La Réaction de sulfonation:

4-4-1-1-Description du dispositif expérimental :

Le dispositif est présenté sur la (figure 4-1). Il est constitué d'un ballon en pyrex de 500ml à trois cols, équipé d'un thermomètre, d'une ampoule d'alimentation de l'oléum et d'une entrée de gaz inerte. L'ensemble est plongé dans un bain-marie stabilisé à la température de la réaction. Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique durant toute la période de la réaction.



Figure 4.1 : Dispositif expérimental.

4-4-1-2-Mode opératoire:

La sulfonation s'effectue en portant à reflux le mélange constitué *d'oléum* (SO_3 dissous dans H_2SO_4 concentré) et d'hydrocarbures.

Au préalable on pèse une charge m de la coupe pétrolière ou encore du pétrole brut, l'ampoule d'addition est remplie d'un volume V d'oléum. Sachant que la réaction est exothermique l'ajout de l'oléum se fait goutte à goutte afin d'éviter que la température

augmente brusquement, grâce au bain-marie cette dernière est maintenue entre 55-60°C. L'agitation doit être suffisante afin d'assurer une bonne homogénéisation et éviter l'excès d'acide.

Selon la méthode de synthèse proposée par GILBERT [98] et KACHMAR[99], la sulfonation de la charge s'effectue en réalisant trois traitements successifs en utilisant pour chaque traitement un volume V/3 d'oléum. A la fin de chaque traitement le contenu du ballon est versé dans une ampoule à décantater et laissé reposer pendant vingt quatre heures.

Après décantation, deux phases sont obtenues, l'acide sulfonique sous forme de boue acide plus dense est récupéré. La phase supérieure constituée l'huile non sulfonée est recyclée pour un second traitement dans les même conditions opératoires.

4-4-2 Extraction des alkylbenzènesulfonate de sodium :

Aux boues acides récupérées, on leur additionne de l'alcool isopropylique dilué, afin de diminuer de l'acidité du mélange. Ces boues sont ensuite neutralisées avec une solution de soude à 80% jusqu'à PH 6,5-7.

Une fois la neutralisation terminée, on ajoute au mélange 10% en volume d'alcool isopropylique dilué dans de l'eau, on laisse décanter et on récupère la phase inférieure.

-le produit soutiré contient encore beaucoup d'eau. Pour éliminer cette eau, on additionne des carbonates de sodium anhydre à une température de 55-60°C en agitant fortement jusqu'à saturation.

-Après filtration, l'alcool isopropylique est éliminé par évaporation sous vide dans un rota vapeur type 2108 N°50132-98/87.

4-4-3 Purification :

Le sulfonate de pétrole obtenu est séché à l'étuve sous vide durant au moins 20 heures. Le produit final contient toujours des sels minéraux. Pour le purifier, on le dissout dans de l'alcool éthylique à chaud. Après filtration, l'alcool est évaporé sous vide (dans un rota vapeur). Cette opération doit être répétée plusieurs fois[100], quatre fois pour notre cas.

Le procédé général de la synthèse est schématisé sur la figure 4-2

4-5-Caractérisation des tensioactifs synthétisés :

4-5-1-Caractérisation par des méthodes spectroscopiques :

La spectroscopie UV-Visible est indispensable pour une approche expérimentale de la nature de la liaison et la détermination de la concentration de composés en solution mais elle est pauvre en information structurale.

Le domaine concerné s'étend de 800 à 80 nm. Le visible va de 800 (rouge) à 400 (bleu) nm, l'UV proche de 400 à 200 nm et l'UV lointain de 200 à 80 nm [101].

La détermination de l'absorption maximale a été effectuée en faisant un balayage des longueurs d'onde. L'absorption d'énergie à des longueurs d'ondes spécifiques découle donc du caractère quantifié de l'énergie requise pour la transition de certains électrons à des niveaux d'énergie supérieurs.

L'appareil utilisé est du type:SHI MADZU UV-1201 UV-VIS. Des solutions très diluées ont été préparées et remplies dans des cellules de 1 cm³. Etant donné que les solutions sont incolores le balayage à été effectué dans le domaine du UV proche (200-400nm).

Pour s'assurer que le produit obtenu lors de la réaction est bien celui attendu, La spectroscopie infrarouge est idéale pour confirmer la présence de groupements fonctionnels.

L'absorption de radiation électromagnétique par une molécule induit, une transition vibrationnelle s'il s'agit de radiation infrarouge. Ceci est à la base de la spectroscopie infrarouge. Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm⁻¹ sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de

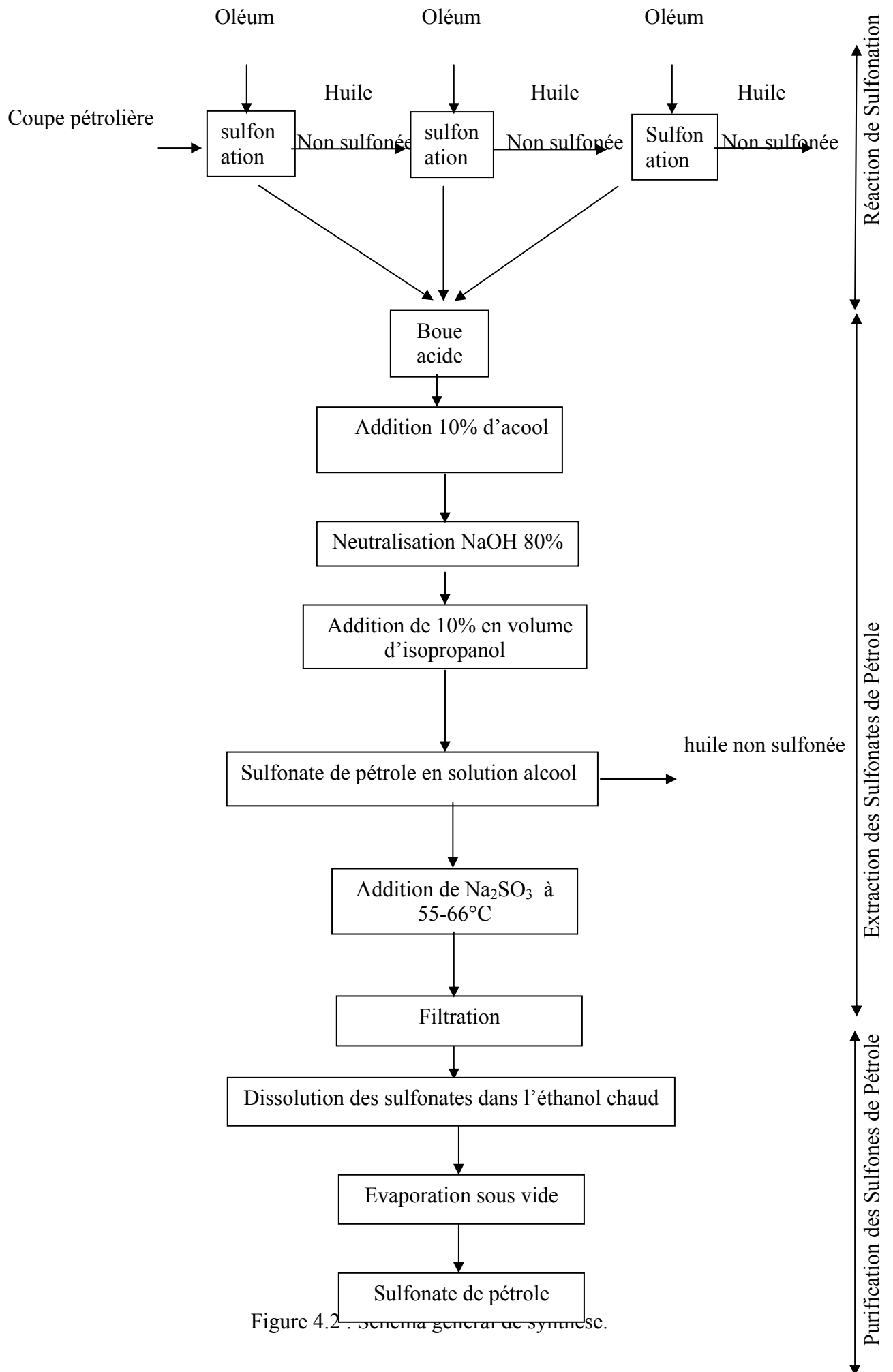


Figure 4.2 . Schéma général de synthèse.

vibration moléculaire. Ces absorptions sont quantifiées; la fréquence d'oscillation dépend des masses des atomes et de la force du lien. La fréquence est croissante lorsque la force de liaison est croissante (C-C, C=C, C≡C), par contre la fréquence décroît lorsque la masse atomique croît (C-H, C-C, C-O, C-Cl, C-Br).

Le mode vibrationnelle comprend deux types de vibration, une dite d'élongation et l'autre de déformation angulaire.

Les groupes d'atomes où au moins deux atomes sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire, symétrique et asymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan [102].

Seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire de la molécule s'observent en infrarouge. Par conséquent, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liens non-polarisés seront peu ou pas visibles [103].

L'échantillon de tensioactif synthétisé est homogénéisé avec du KBr et pressé sous forme de pastille dans une cellule sous vide. Ces pastilles sont séchées pendant une nuit dans une étuve à une température de 100°C. L'appareil utilisé est un spectromètre du type Mattson GENFSIS II FTIR.

L'identification des spectres a été faite à l'aide d'un logiciel type IR Mentor pro 2.0.

4-5-2-Détermination de la masse moléculaire moyen :

- Par méthode empirique :

De nombreuses équations ont été proposées pour l'estimation de la masse molaire des corps purs, des mélanges des fractions pétrolières, permettant ainsi d'éviter l'expérimentation qui n'est pas toujours disponible.

La masse molaire peut être aussi définie par osmométrie. En effet, la pression osmotique des solutions diluées obéit approximativement aux loi des gaz parfaits. Elle est, à température donnée :

-directement proportionnelle à la concentration massique C,

-inversement proportionnelle à la masse moléculaire de substance dissoute, suivant l'équation [95] :

$$\Pi = k(C/M_m) \quad 4-12$$

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

Une courbe d'étalonnage est alors tracée à partir de différents tensioactifs de masse moléculaire connue et de même concentrations en solution. Des solutions des échantillons sont préparées à concentrations identiques que celles des solutions étalons.

L'échantillon est placé dans une cellule menue d'une sonde, les valeurs de la pression sont alors lues sur un écran digital.

Le fonctionnement d'un osmomètre, quant à son principe, est d'une grande simplicité. Une membrane semi-perméable à base de cellulose pour les solvants organiques et d'acétate pour l'eau, censée ne laisser diffuser que le solvant, sépare ainsi le compartiment du soluté et du solvant pur. Le solvant diffuse jusqu'à ce que la pression osmotique Π d'équilibre soit atteinte [104].

4-5-3-Détermination du pourcentage en matière active :

La détermination du pourcentage en matière active dans les sulfonates se fait selon une méthode volumétrique[105] dont le mode opératoire détaillé est présenté en Aappendice A.

Les sulfonates sont dosés par un chlorure d'ammonium quaternaire (l'hyamine), en présence d'acide sulfurique très dilué, de chloroforme et d'un indicateur coloré.

L'indicateur coloré est constitué d'un mélange composé de deux colorants : un anionique, le bleu disulphine et l'autre cationique, le bromure de dimidium. La matière active forme avec le colorant cationique, un sel qui se dissout dans le chloroforme, auquel il confère une coloration rouge rosée. Au cours du dosage l'hyamine déplace le bromure de la phase chloroforme à la phase aqueuse. L'excès de l'hyamine forme avec le bleu de disulphine un complexe bleu soluble dans le chloroforme. La couleur de ce dernier passe du rouge rosé au bleu avec un intermédiaire gris. La couleur grise est considérée comme le point final du dosage.

4-5-4-Caractérisation par des méthodes physicochimiques :

4-5-4-1-Détermination de la concentration micellaire critique :

La détermination de la concentration micellaire critique peut se faire par plusieurs techniques impliquant plusieurs appareils de mesure, on citera : le tensiomètre pour la mesure de la tension superficielle, le conductimètre mesurant la conductivité de chaque solution en fonction de la concentration en tensioactif, le turbidimètre, etc.....

D'autres méthodes ont été développées cette dernière décennie permettant de mesurer la CMC avec plus de précision, comme par exemple la spectroscopie ultrasonique de haute résolution.

Dans notre cas, la concentration micellaire critique a été déterminée en mesurant les conductivités des différentes concentrations. Cette conductivité définit la mobilité des ions en solution. L'appareil utilisé pour la mesure est un conductimètre de type EC 214-215 HANNA Instruments. L'appareil est préalablement étalonné avant toute mesure en utilisant des solutions tampon de NaCl HANNA Instruments.

Pour mettre en évidence l'influence de la température sur la concentration micellaire critique, on procède à la mesure des conductivités de solution à différentes concentrations et à différentes températures. On mesure aussi les CMC à différentes concentrations en sel.

4-5-4-2-Détermination de la solubilité des tensioactifs :

La solubilité a été déterminée en procédant à la préparation des solutions saturées en tensioactifs dans l'eau distillée d'abord puis dans des saumures à différentes concentrations en NaCl.

Pour la détermination de la solubilité à différentes températures, les solutions préparées sont maintenues à température constante dans un bain-marie. Une fois l'équilibre établi, la phase aqueuse est analysée par spectroscopie UV.

La solubilité est alors déterminée à partir des courbes d'étalonnage préalablement établies pour les différentes températures et les différentes concentrations en sel. Elle est égale à la concentration du tensioactif dans la phase aqueuse exprimée en % ou en g/l.

Notons que les solutions saturées sont agitées à plusieurs reprises et laissées reposer pendant trois jours puis centrifugées pendant une heure afin de séparer la phase aqueuse du solide.

4-5-4-3-Estimation de la balance hydrophyle/lipophile :

La balance hydrophyle/lipophile (HLB) est une caractéristique importante des tensioactifs. Elle est étroitement liée à la structure de la molécule. Elle est censée représenter l'équilibre entre les groupements hydrophiles et lipophiles et sa valeur est d'autant plus élevée que le tensioactif est plus hydrophile.

Le tableau 2-2 nous a permis de déduire expérimentalement la HLB de chaque tensioactif synthétisé et ainsi sélectionner le tensioactif le mieux approprié à la formation d'une émulsion.

4-6-Etude de la formulation d'une microémulsion :

L'objectif de notre travail est la formulation des microémulsions dans le but d'augmenter la récupération du pétrole. Cette formulation passe obligatoirement par le tracé d'un diagramme de phase qui lui nécessite une optimisation des paramètres de formulation. On distingue les variables de composition et les variables de formulation physico-chimique.

Pour cela, on utilise la méthode de balayage unidimensionnel afin de modifier de façon contrôlée la formulation du système eau-huile-tensioactif-cotensioactif [106].

Un système bien déterminé doit être recherché, le tracé du diagramme de phase vise à localiser la zone du Winsor III. Cette dernière permet d'obtenir la tension interfaciale la plus basse.

Afin d'effectuer le balayage la composition un point représentatif du système doit être choisie du milieu de la zone polyphasique du diagramme de Winsor, c'est-à-dire avec quelques pourcents de surfactif (0,5 à 5 %) et des volumes égaux d'eau et d'huile, comme schématisé sur la figure 4-3.

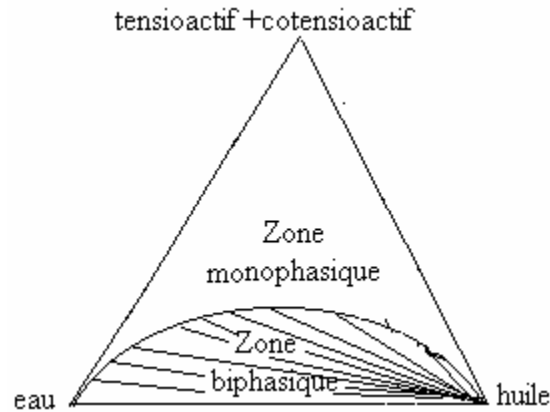


Figure 4.3 : Digramme de phase représentant les zones monophasique et biphasique.

La formulation des microémulsions avec des tensioactifs anioniques ne peuvent pas être faite excepter à températures élevées et en présence d'alcool (cotensioactif) [107].

Dans notre cas tout les rapports sont données en poids et les concentrations sont exprimées en pourcentage massique du système total.

4-6-1-Procédure de la manipulation :

L'huile est un pétrole brut de Hassi Messoud dont les propriétés sont résumés dans le tableau 4-2 qui suit :

Tableau 4-2 : Propriétés du pétrole brut de Hassi Messoud

Propriétés	Valeurs
Couleur	Marron
Densité à 20°C	0,802g/cm ³
Teneur en soufre	0,0552%
Viscosité cinématique (Cts)	2,45 à 37,8°C 3,61 à 20 °C
Point de congélation	-26°C
Point éclair	-7°C

Dans notre cas et compte tenu de ces propriétés physico-chimiques le tensioactif issu de la coupe plat format noté TAPT à été sélectionné.

Le cotensioactif (COTA) est un alcool. Dans la plupart des cas son l'emploi est exigé pour formuler une microémulsion avec les agents tensio-actifs ioniques[19], son rôle est de détruire le cristallin liquide ou les structures de gel qui forment au lieu d'une phase de microémulsion. L'alcool propylique, les alcools butyliques et amyliques ramifiés sont les plus utilisées car ils présentant les meilleures caractéristiques exigées. En effet l'alcool éthylique est un amphiphile mais sa queue est si courte que l'effet hydrophobe correspondant ne soit pas assez fort pour la conduire hors de la phase de l'eau. Alors que l'alcool dodecylique est aussi amphiphilique mais le groupe OH n'est pas assez polaire pour compenser la longueur de la chaîne hydrocarbonée et elle restera dans la plupart des cas dans la phase huileuse [107].

4-6-2-Principe du balayage de la formulation :

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

L'eau, huile, le tensioactif et le cotensioactif sont pesés et mélangés dans un tube à essai en verre par balancement de ce dernier. Il faut éviter les fortes agitations qui provoquent la formation d'une émulsion. Les tubes sont placés dans un bain-marie à la température de 60°C, pour simuler la température du gisement.

Au bout de 24 h, les tubes sont à nouveau délicatement mélangés. On observe en suite les tubes au cours du temps en notant le nombre de phases et la hauteur de la phase médiane. L'équilibre est atteint quand les volumes respectifs de chacune des phases n'évoluent plus dans le temps. L'évaluation de l'optimum des différentes variables à savoir la concentration en tensioactif+cotensioactif, les rapports tensioactif/cotensioactif et eau/huile ont été déterminés en observant la solubilisation maximum de pétrole dans la phase aqueuse [108]. Pour la salinité l'évaluation de l'optimum sera détaillée plus loin.

4-6-3-Optimisation des paramètres influent la formulation :

-Détermination de la concentration optimale du tensioactif :

Pour déterminer la concentration optimale en tensioactif, on maintient constantes toutes les autres variables de formulation et on fait varier la concentration en tensioactif. Les rapports eau /huile et TA/COTA sont respectivement de 1/2 et 1/2 et la concentration en sel est de 1.5%.

-Détermination du rapport tensioactif/ cotensioactif :

Pour déterminer le rapport tensioactif / cotensioactif optimal, on prépare une série de tube à essai dans lesquels on maintient tous les paramètres constants : rapport eau/huile égale à 1/2, la concentration en TA + COTA est égale à la valeur du TA+COTA optimisé précédemment, la salinité est de 1.5%. On fait varier le rapport tensioactif / cotensioactif entre 1 et 1/8.

-Détermination du rapport eau /huile (WOR) :

Afin de déterminer le rapport eau/huile, on maintient la concentration en tensioactif +cotensioactif et le rapport tensioactif / cotensioactif égales aux valeurs optimisées précédemment. La seule variable est le rapport eau/huile.

-Etude de l'effet de la salinité du milieu :

Les gisements pétroliers présentent des concentrations en sel qui peuvent varier de quelques milligrammes à quelques dizaines de grammes.

Aussi, l'étude de la salinité sur la formulation de la microémulsion s'avère indispensable si on veut appliquer cette dernière à la récupération assistée du pétrole.

Cette étude est réalisée en faisant varier la concentration en NaCl de 0.5% à 3.5% en poids. Toutes les autres variables à savoir la concentration en tensioactif + cotensioactif, les rapports eau / huile et tensioactif/cotensioactif sont maintenues constants.

Etant donné que la transparence n'est pas vraiment un bon critère pour définir la microémulsion, parce qu'elle peut également être appliquée à d'autres systèmes (les miniémulsions sont souvent transparentes et visqueuses), on utilise un autre critère meilleur pour définir une microémulsion : c'est sa fluidité. Une microémulsion est ainsi

anormal, parce qu'elle est relativement liquide et beaucoup moins visqueuses que prévu. Ceci a été lié avec la flexibilité de la structure et de son comportement passager [109].

C'est particulièrement vrai dans le cas où la tension interfaciale extrêmement basse permet une déformation facile.

Ainsi la salinité optimale a été déterminée par plusieurs méthodes à savoir :

1- La viscosité : c'est un paramètre qui peut nous renseigner sur la nature de la microémulsion, elle est définie comme l'effort de cisaillement par unité de surface à un point quelconque dans un fluide.

L'unité la plus commune est le mPa sec. Ou encore le centipoise (cP). Si ce rapport est constant avec le temps pour le même système à une température et à une pression donnée pour n'importe quelle espèce, le fluide s'appelle fluide newtonien. La mesure de la viscosité de la microémulsion est effectuée à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille, dont le principe est détaillé dans l'appendice D.

2- La conductivité : la mesure de la conductivité électrique se fait à l'aide d'un conductimètre du type EC 210-215 HANNA Instruments,

3- La tension interfaciale : Les mesures des tensions interfaciales sont réalisées à l'aide d'un tensiomètre à goutte tournante du TYPE Kruss (Hamburg) pour les interfaces microémulsion huiles dont la tension interfaciale est basse (<1). Le principe de ce dernier consiste à placer des gouttes d'huile dans un tube capillaire rempli de la microémulsion. Ce cylindre est mis en rotation autour de son axe, son accélération combinée avec la tension interfaciale maintient la goutte au centre du tube et lui donne une forme allongée.

La tension interfaciale est calculée à l'aide de la formule :

$$\gamma = c (dV)^3 n^2 Dd$$

c : Constante = 3.42710^{-7} , elle dépend du système optique propre au tensiomètre.

V : Facteur d'amplification.

n : vitesse de rotation en tour par minute.

Dd : Différence de densité entre la phase aqueuse et l'huile.

d : Diamètre de la goutte.

4-6-4-Détermination du diagramme de phase :

Le tracé du diagramme de phase est établi pour les valeurs optimisées.(rapport TA/COTA, salinité).

On commence par préparer des mélanges pseudo-binaire constitués de saumures qu'on note x et de tensioactifs + cotensioactifs qu'on note y .

Les points $A_1(x_1, y_1)$, $A_2(x_2, y_2)$, $A_3(x_3, y_3), \dots, A_i(x_i, y_i)$ représente la composition de la phase aqueuse, à partir de la quelle on prépare des mélanges à des proportions variables en pétrole qu'on note z . $A'_{11}(x_{11}, y_{11}, z_1)$, $A'_{12}(x_{12}, y_{12}, z_2)$, $A'_{13}(x_{13}, y_{13}, z_3), \dots, A'_{ij}(x_{ij}, y_{ij}, z_j)$, $A'_{21}(x_{21}, y_{21}, z_2)$, $A'_{22}(x_{22}, y_{22}, z_2)$, $A'_{23}(x_{23}, y_{23}, z_3), \dots, A'_{2j}(x_{2j}, y_{2j}, z_j), \dots, A'_{ij}(x_{ij}, y_{ij}, z_j)$, représente le balayage de la microémulsion sur le triangle pseudoternaire, comme le montre la figure 4-4.

Exemple, si la phase aqueuse est constituée de 70% d'eau et 30% de TA+COTA et si on prend un mélange de 50% de la phase aqueuse et 50% de pétrole, alors les nouveaux pourcentages sont les suivants :

$$(50 \times 70) / 100 = 35\% \text{ d'eau,}$$

$$(50 \times 30) / 100 = 15\% \text{ de TA+COTA,}$$

50% pétrole.

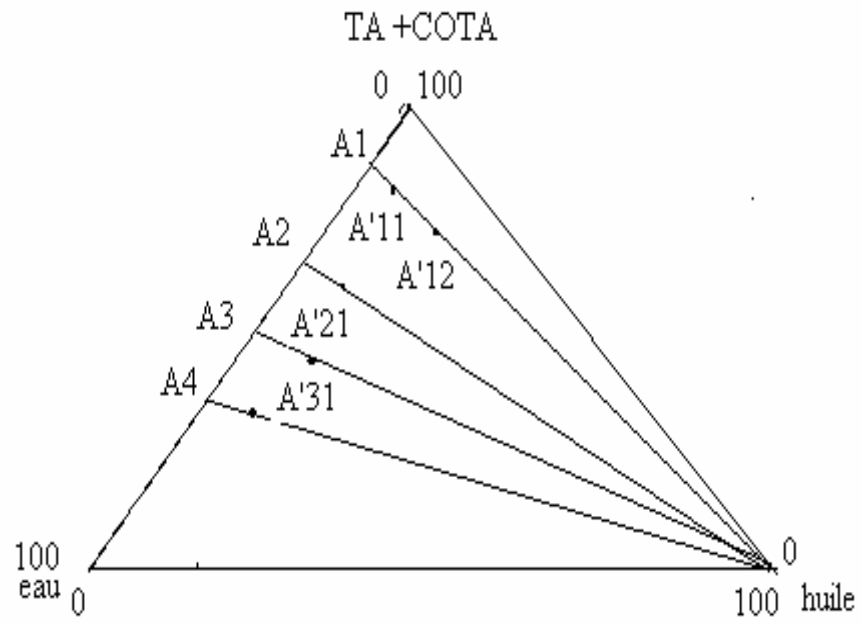


Figure 4.4 : Méthode de balayage du digramme de phase.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSION

5-1- Teneurs en familles d'hydrocarbures :

Les teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières ont été calculées à partir des équations empiriques 4-3, 4-4, 4-5. L'utilisation de ces équations a nécessité la connaissance des propriétés physiques telles que la densité (d^4_{20}), l'indice de réfraction (n_D) et le point d'aniline (Pa). Ces dernières sont regroupées dans le tableau 5-1 qui suit :

Tableau 5.1 : Densité, indice de réfraction et point d'aniline des coupes pétrolières et du pétrole brut

Coupe pétrolière	Plat format (PT)	Kerosene (KE)	Gas oil (GO)	Petrole (PB)
d^4_{20}	0,746	0,770	0,834	0,7240
n_D	1,4426	1,4446	1,4647	1,4052
Pa (°C)	29,2	66,0	78,0	58,8

Les teneurs en familles d'hydrocarbures de ces coupes pétrolières ont pu être ensuite calculées. Les résultats sont présentés dans le tableau 5-2 qui suit :

Tableau 5.2 : Teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières.

Coupe pétrolière	PT	KE	GO	PB
X_{ar}	45,02	24,22	11,23	7.22
X_{pF}	49,15	69.94	66,33	60.23
X_{np}	5,83	5.84	22,44	32.55

X_{ar} : teneur en aromatiques.

X_{pF} : teneur en paraffiniques.

X_{np} : teneur en naphténiques.

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

5-2-Synthèse des sulfonates de pétrole :

La réaction de sulfonation des différentes coupes pétrolières est réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

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

Le tableau 5-3 présente le rendement de la réaction de sulfonation en fonction du pourcentage en aromatiques de chaque coupe . Ce rendement est calculé connaissant la masse initiale de la coupe pétrolière utilisée et la masse de la fraction sulfonée.

Tableau 5.3 : Rendements de la réaction de sulfonation.

Fraction pétrolière	PT	KE	PB	GO
Teneur en aromatiques(%)	42,02	24,22	7,22	11,23
Rendement (%)	21,00	11,38	12,50	5,50
Rendement /teneur en aromatiques	49,97	46,98	/	48,97

On remarque que le rendement de la réaction de sulfonation est directement lié à la teneur en aromatiques de la fraction considérée.

Ce rendement augmente avec la teneur en aromatiques. Les rapports rendement/ teneur en aromatiques montrent que le taux de sulfonation de la fraction aromatique présente dans la coupe pétrolière est de l'ordre de 45 à 50% sauf pour le pétrole brut. Ce résultat est en accord avec la littérature. En effet CLAYDEN [110] montre que lors de la sulfonation des alkyl benzènes, environ 40% de para est isolé sous forme de sel sodium.

5-3-Caractérisation physico-chimique des tensioactifs synthétisés :

5-3-1- Caractérisation par les méthodes spectroscopiques :

Afin de vérifier la présence de composés aromatiques dans le produit synthétisé, les spectres d'absorption de ces derniers dans le domaine de l'UV (200-400nm) ont été réalisés. Ces spectres sont illustrés par la figure 5-1.

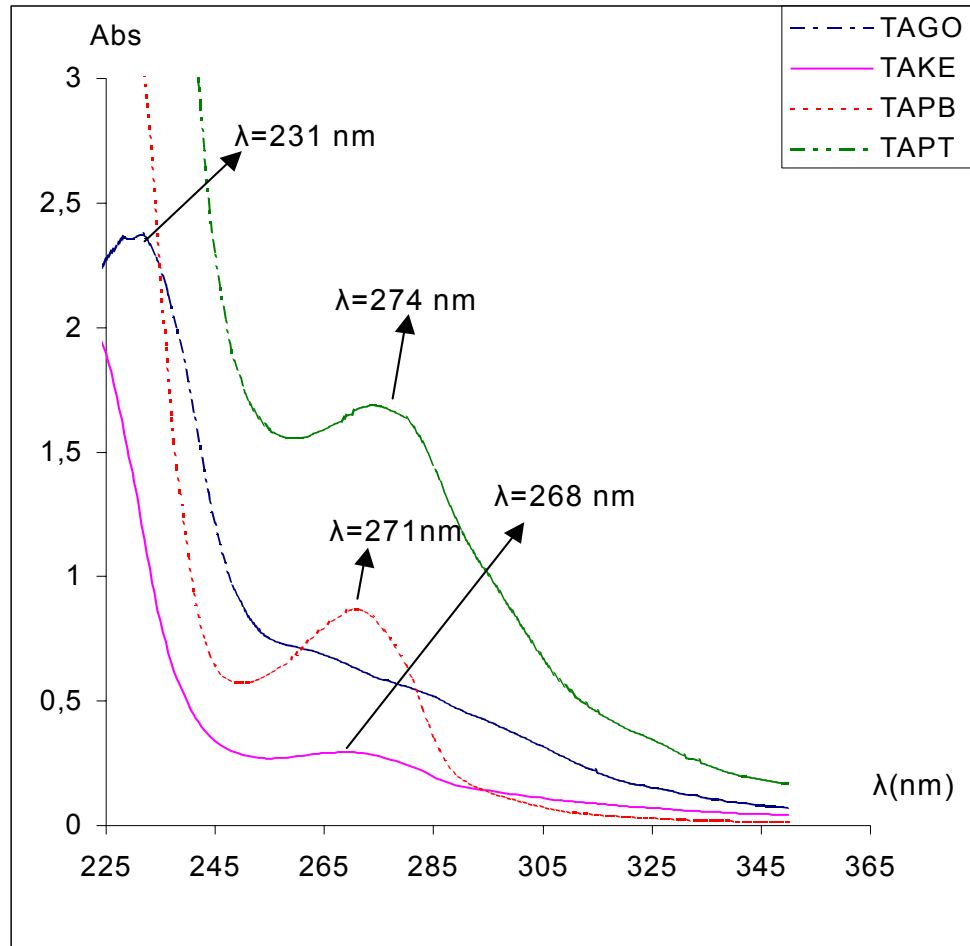


Figure 5.1 : Evaluation du maximum d'adsorption des tensioactifs synthétisés.

On remarque que le maximum d'absorption concernant les tensioactifs synthétisés respectivement à partir des coupes kérosène (TAKE), gasoil (TAGO), plat format (TAPT) et pétrole brut (TAPB), est compris entre 231 et 271nm. Ces résultats sont en accord avec la littérature qui confirme la présence de composés aromatiques entre 220 et 280nm [111, 112].

Le tableau 5-4 qui suit résume les longueurs d'onde correspondantes aux maximums d'absorption pour chaque composé synthétisé.

Tableau 5.4 : Longueurs d'ondes de l'absorption maximales des tensioactifs synthétisés.

Tensioactifs synthétisés	TAPB	TAKE	TAPT	TAGO
λ (nm)	271	268	274	231

A ce stade de la caractérisation, on ne peut encore prouver rigoureusement que la réaction de sulfonation a réellement eu lieu. Pour vérifier la présence de fonctions sulfonates et des groupements para-sulfonates, la spectroscopie IR a été utilisée. Les spectres IR des différents tensioactifs synthétisés sont illustrés par la figure 5-2.

On retiendra de ces spectres la présence de bandes entre 1090-990 cm^{-1} et 1230-1120 cm^{-1} relatives aux vibrations des liaisons du groupement fonctionnel R-SO₂OH.

La distribution para-sulfonate est identifiée essentiellement par les bandes existantes entre 1185-1165 cm^{-1} , 1465-1430 cm^{-1} et les bandes entre 3079-3010 cm^{-1} , les bandes se situant respectivement entre 2882-2862 cm^{-1} , 2972-2952 cm^{-1} et 2936-2916 cm^{-1} sont attribuées aux chaînes hydrocarbonées de la forme C-(CH₃)₂, C-(CH₃)₃ et C-(CH₃)₄.

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

Plus de détails sur l'identification des principales bandes d'absorption sont présentés dans l'appendiceB.

abs

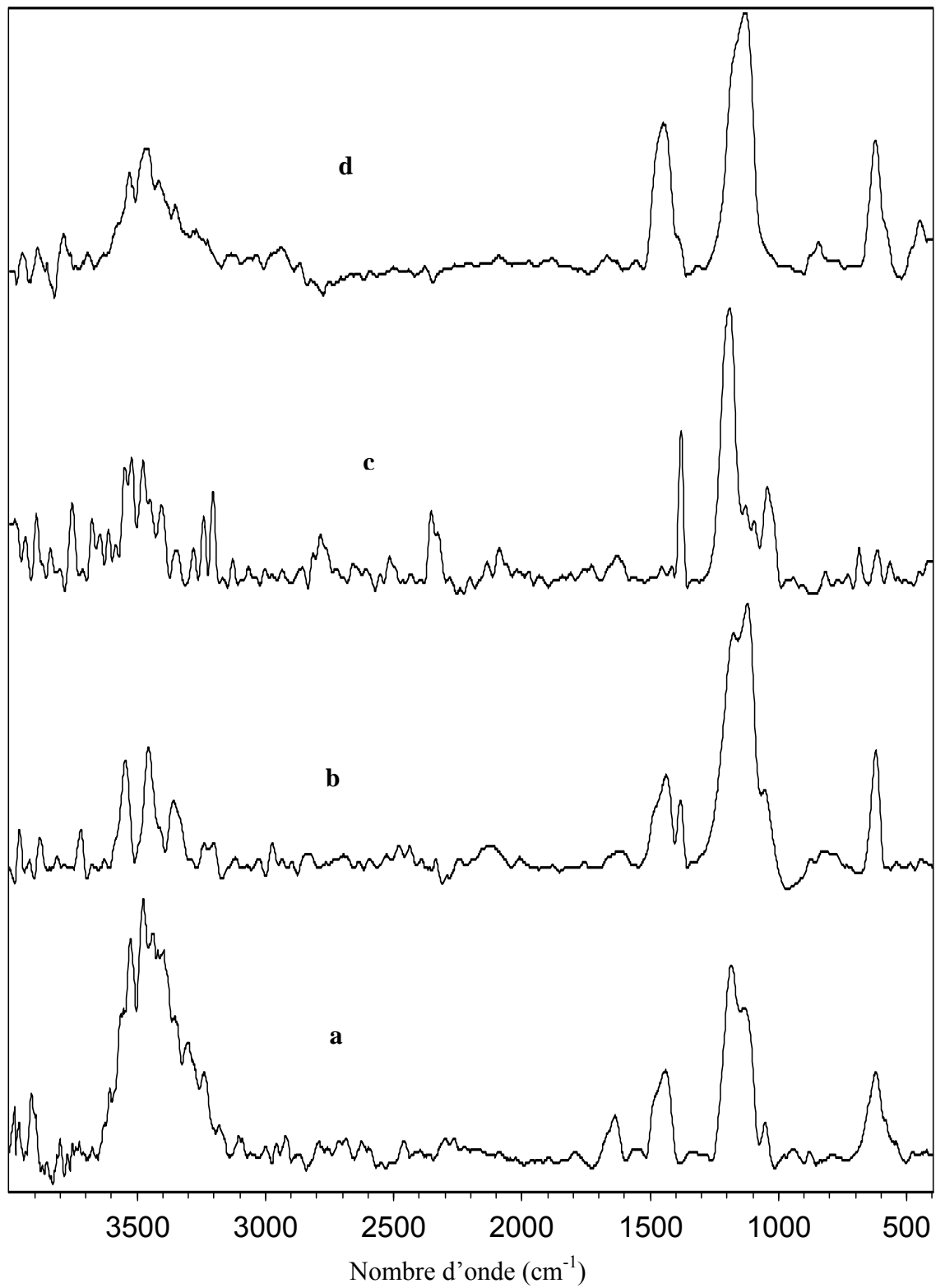


Figure 5.2 : Spectres infrarouges des différents tensioactifs synthésés

a-TAGO, b- TAKE, c-TAPT, d- TAPB.

5-3-2- La masse moléculaire moyenne :

Les masses moléculaires moyennes ont été déterminées à partir de la courbe d'étalonnage établie selon le mode opératoire décrit dans le chapitre 4-5-2, (voir figure 1 appendice B). Ces dernières sont regroupées dans le tableau 5-5.

Tableau 5.5: Evaluation de la masse moléculaire moyenne des tensioactifs synthétisés.

Tensioactifs	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
Masse moléculaire moyenne (g/mole)	354	383	398	465

On remarque que la masse moléculaire la plus élevée est celle du tensioactif préparé à partir de la coupe gasoil et que cette masse n'est pas liée aux teneurs en aromatiques. Ce qui laisse prédire que la masse moléculaire moyenne des fractions pétrolières ainsi que celle du pétrole brute n'est pas proportionnelle à la masse moléculaire moyenne des tensioactifs correspondants.

YADLA [113] déduit lors de son étude que les sulfonates de pétrole de masse moléculaire moyenne comprise entre 400-450 sont hydrophiliques et de bons émulsifiants pour les systèmes huile /eau. Ceux supérieurs à 500 sont hydrophobiques et des agents désémulsifiants. Les intermédiaires entre 450 et 500 ont des caractéristiques qui leur permettent de solubiliser le pétrole et l'eau également dans des conditions exclusives.

Dans notre cas, c'est donc les tensioactifs issus de la coupe pétrolière plat format et du pétrole brute qui devraient présenter de bonnes propriétés émulsifiantes pour les systèmes huile /eau, par contre le tensioactif issu de la coupe pétrolière gasoil pourrait être un bon agent désémulsifiant.

5-3-3- Le pourcentage de la matière active :

En utilisant l'équation 4-13, on a pu déterminer les pourcentages en matière active. Ces derniers sont regroupés dans le tableau 5-6

Tableau 5.6 : Pourcentage en matière active des tensioactifs synthétisés.

Tensioactifs	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
--------------	------	------	------	------

% MA	15,16	13,8	33,8	18,4
------	-------	------	------	------

Les valeurs de matière active sont appréciables surtout en ce qui concerne le tensioactif plat format. En effet le pourcentage en matière active des tensioactifs, sulfonate de pétrole ne dépasse guère les 60% [114].

Notons que ces pourcentages ne sont pas liés aux teneurs en aromatiques, ni à la masse moléculaire de chaque fraction pétrolière.

5-3-4-La concentration micellaire critique (CMC) :

La détermination en phase aqueuse de la CMC se fait en mesurant la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif. Ces mesures sont reportées dans le tableau 1 de l'appendice C et illustrées par les courbes regroupées sur la figure 5-3. Elles sont réalisées à la température de 25°C et pour une concentration en NaCl=0.

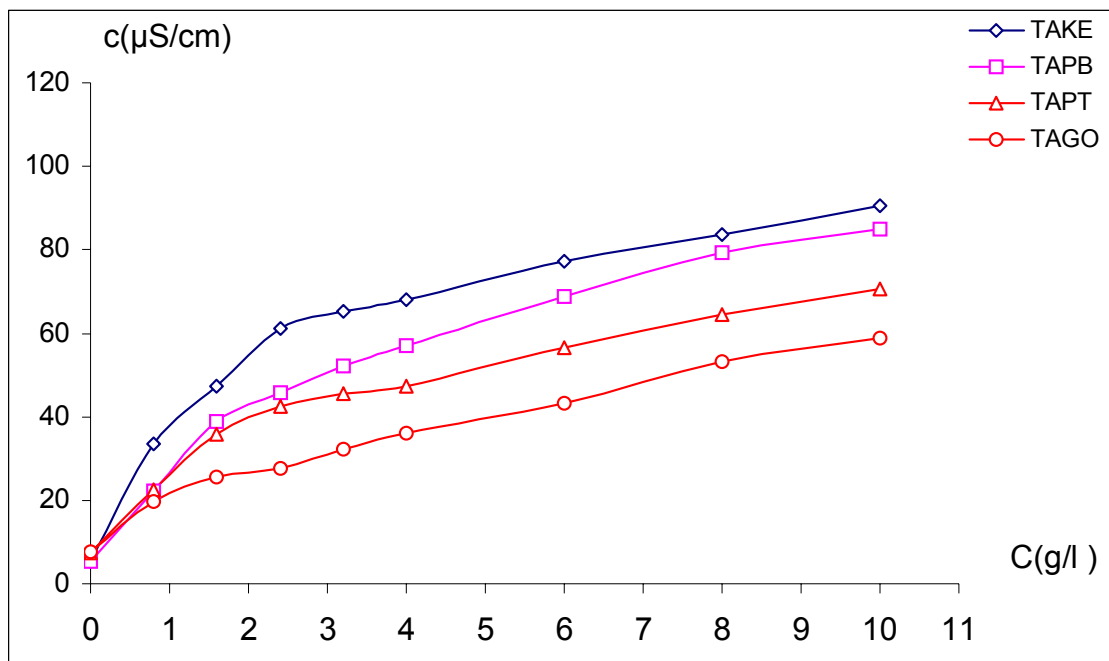


Figure 5.3 : Evolution des conductivités en fonction des concentrations des différents tensioactifs synthétisés NaCl=0 T= 25°C.

On remarque que la conductivité de la solution augmente rapidement lorsque la concentration en tensioactif passe de 0 à 2-3 $\cdot 10^{-2}$ %. Au-delà de cette concentration, on note un net ralentissement de l'augmentation de cette concentration. Ces évolutions se

reproduisent pour les différents tensioactifs. La CMC telle que définie dans le chapitre 3, correspond justement à ce net changement de pente que l'on enregistre.

L'exploitation de ces courbes nous conduit à évaluer la CMC pour chaque tensioactif synthétisé. Le tableau 5-8 suivant donne les valeurs de ces CMC.

Tableau 5.8 : Evaluation de la CMC des tensioactifs synthétisés (T=25°C NaCl =0)

tensioactifs	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
CMC (g/l)	0,24	0,22	0,20	0,13

Le tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière kérosène présente la valeur de la CMC la plus grande ($2.4 \cdot 10^{-2}$ g/l) alors que le tensioactif synthétisé à partir de la coupe gasoil présente la valeur la plus faible ($1.3 \cdot 10^{-2}$ g/l). Les deux autres tensioactifs synthétisés à partir de pétrole brut et du plat format se situent entre les deux.

Sachant que les masses moléculaires des coupes pétrolières utilisées évoluent selon kérosène < pétrole brut < plat format < gasoil, on conclut que la CMC diminue lorsque la masse du tensioactif augmente. En effet et selon [115], lorsque la masse moléculaire de la partie hydrophobe croit, le diamètre de la micelle augmente ce qui entraîne une CMC plus faible.

Ils est à noter également qu'au-delà des valeurs de la CMC des différents tensioactifs, la conductivité continue à augmenter légèrement. Ce phénomène n'est pas observé habituellement dans les cas des corps purs[105].

-Etude de l'influence de la température sur la CMC :

L'effet de la température sur la CMC à été étudié en faisant varier la température entre 15 et 55°C. Cette étude est réalisée pour les quatre tensioactifs et pour une concentration en NaCl =0. Les résultats de cette étude sont rassemblés dans les tableaux de 2 à 5 en annexe 3 et illustrés par les figures 5-4, 5-5, 5-6 et 5-7 respectivement pour le TAKE, le TAPB, le TAPT et le TAGO.

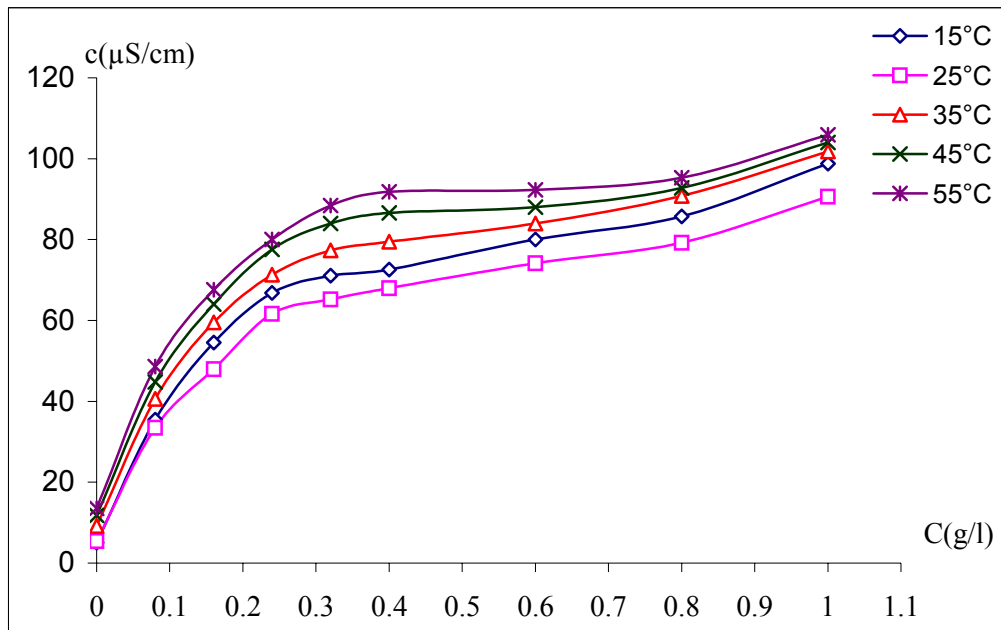


Figure 5.4 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière kérosène pour les différentes températures du milieu (concentration en NaCl =0).

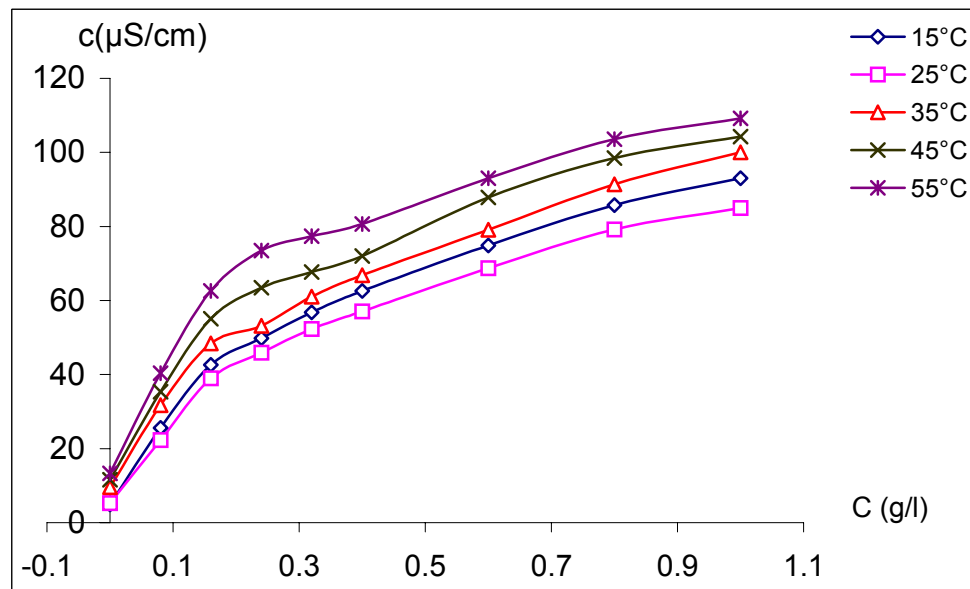


Figure 5.5 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif synthétisé à partir pétrole brut pour les différentes températures du milieu (concentration en NaCl =0).

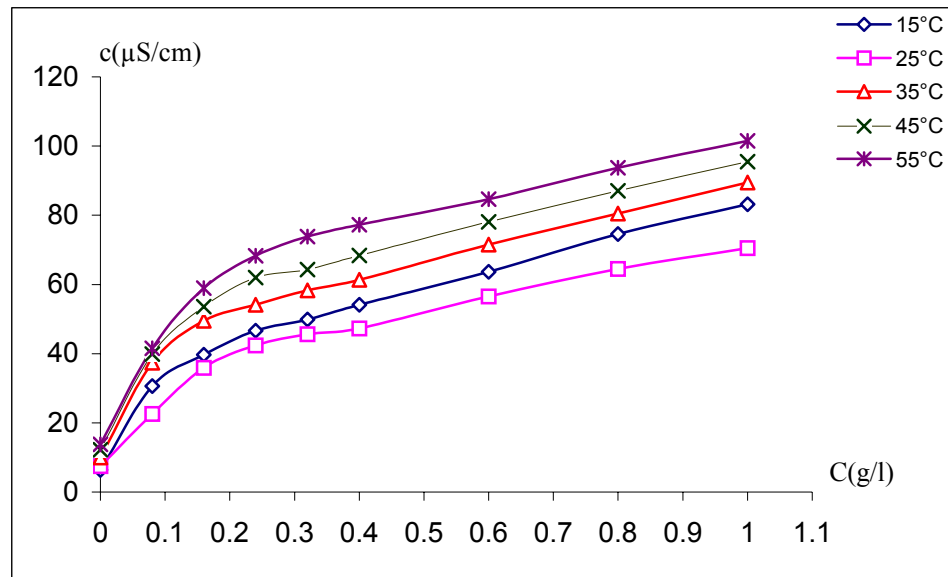


Figure 5.6 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière plat format pour les différentes températures du milieu (concentration en NaCl =0).

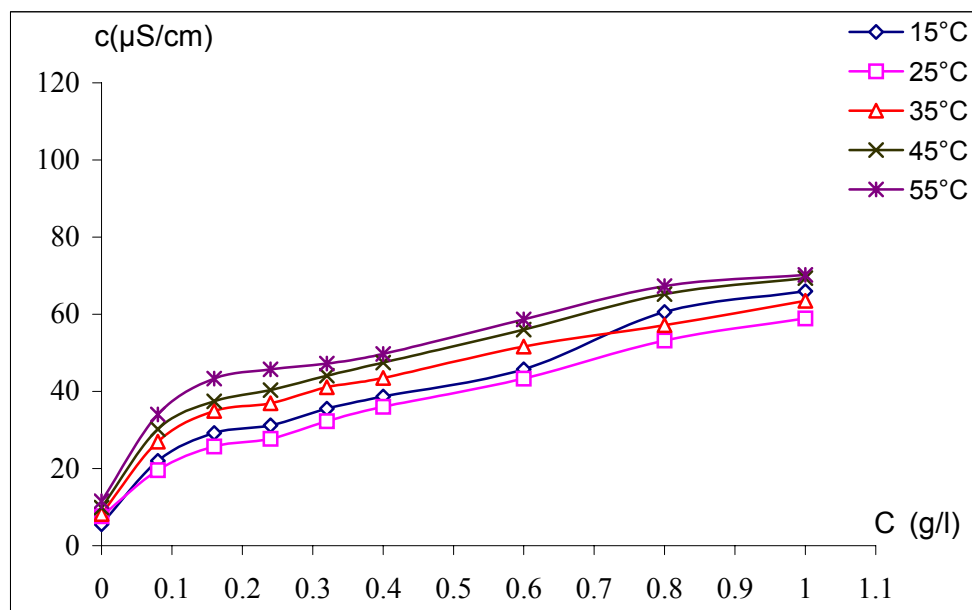


Figure 5.7 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif synthétisé à partir de la coupe gasoil kérosène pour les différentes températures du milieu (concentration en NaCl =0).

Quelle que soit la température du milieu dans lequel est dissout le tensioactif, la conductivité de ce milieu évolue de la même façon que celle décrite précédemment lorsqu'on augmente la concentration en tensioactif.

L'augmentation de cette température à un effet favorable sur les valeurs des conductivités sauf dans le domaine allant de 15 à 25°C où on enregistre une diminution de cette conductivité.

L'évaluation de la CMC pour les différents tensioactifs en fonction de la température du milieu à partir de ces évolutions a conduit au tableau 5-9 qui suit.

Tableau 5.9 : Evolution de la CMC en fonction de la température des tensioactifs synthétisés.

CMC (g/l) Tensioactifs	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
TAKE	0,25	0,24	0,28	3	0,32
TAPB	0,23	0,22	0,27	0,29	0,31
TAPT	0,21	2	0,24	0,26	0,28
TAGO	0,15	0,13	0,18	0,21	0,22

En effet, une tendance à l'augmentation de la CMC est enregistrée lorsque la température du milieu augmente. Ces résultats vont dans le même sens que ceux obtenues par Huiber [116] qui confirme également que la valeur de la CMC d'un grand nombre de tensioactifs anioniques augmente d'une façon modérée lorsqu'on augmente la température du milieu.

-Etude de l'influence de la salinité :

Au même titre que la température, la salinité est un paramètre dont il faut tenir compte si l'on veut appliquer ces tensioactifs à la récupération assistée du pétrole. C'est dans cette optique que l'influence de la concentration en NaCl du milieu dans lequel est dissout le tensioactif, sur la valeur de la CMC est étudiée.

Pour cette étude, la température est fixée à 25°C et on fait varier la concentration en NaCl de 0 à 2.5% poids.

A titre d'exemple, nous illustrons par la figure 5-8 l'évolution de la conductivité obtenue à 25°C en fonction de la concentration en tensioactif pour les différents tensioactifs synthétisés et pour une concentration en NaCl =2%. Ces courbes ont été illustrées à partir du tableau 9 de l'annexe 3.

Pour les autres concentrations en NaCl, on obtient toujours le même type de courbes. L'exploitation de ces courbes nous conduit à l'évaluation de la CMC en fonction de la concentration en NaCl. Ces résultats sont représentés dans le tableau 5-10.

Ce tableau montre que la salinité du milieu est un paramètre très important car son influence sur les valeurs de la CMC est très net. Ces dernières passent de l'ordre de 10^{-2} g/l en poids à 10^{-5} g/l en poids quand la salinité passe de 0 à 2.5%. Ces résultats s'expliquent par le fait que l'addition de l'électrolyte réduit les répulsions électrostatiques entre les principaux groupes ioniques, la taille des micelles et la polydispersion du milieu augmentent ce qui abaisse la concentration micellaire critique [117,118].

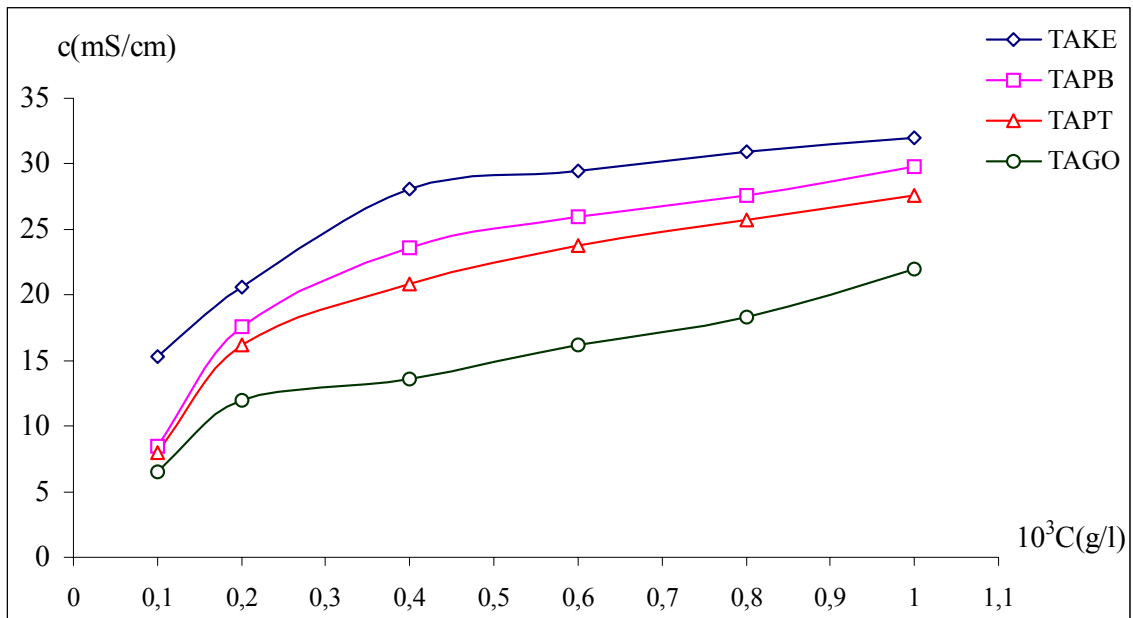


Figure 5.8 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés (T=25°C et NaCl=2%.)

Tableau 5.10: Evaluation de la CMC des tensioactifs synthétisés à différentes salinités et à T=25°C.

CMC(g/l) Tensioactifs	0.5 % NaCl	1 % NaCl	1.5 % NaCl	2% NaCl	2.5% NaCl
TAKE	$9,1 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
TAPB	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
TATP	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
TAGO	$7,8 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$

5-3-5-Solubilité des différents tensioactifs synthétisés :

-Influence de la température du milieu et de la salinité :

Les valeurs déterminées de la solubilité des différents tensioactifs en fonction de la température du milieu et pour une concentration en NaCl =0% sont regroupées dans le tableau 5-11.

Tableau 5.11 : Solubilité des tensioactifs synthétisés en fonction de la température (NaCl=0).

Solubilité 10^2 (%) Tensioactifs	15°C	25°C	35°C	45°C
TAKE	0,8	1,5	9	/
TAPB	0,5	0,8	5	/
TAPT	0,4	0,6	4,4	/
TAGO	0,2	0,35	2,2	4,8

La variation de cette solubilité schématisée par la figure 5-9, nous montre que ce paramètre est pratiquement indépendant de la température dans le domaine compris entre 15-25°C. Par contre pour une température supérieure à 25°C, on observe une nette augmentation de la solubilité et ce quel que soit le tensioactif considéré.

Puig et al [119] précisent que les tensioactifs anioniques sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croît. Ils expliquent qu'à partir d'une certaine température, appelée point de Kraft, la solubilité augmente

beaucoup plus rapidement. Ce phénomène correspond au début de la formation de micelles dans la solution.

L'effet de la salinité sur la solubilité a été également étudié. Cette étude est réalisée à température de 25°C sur les quatre tensioactifs synthétisés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5-12 et schématisés par la figure 5-10

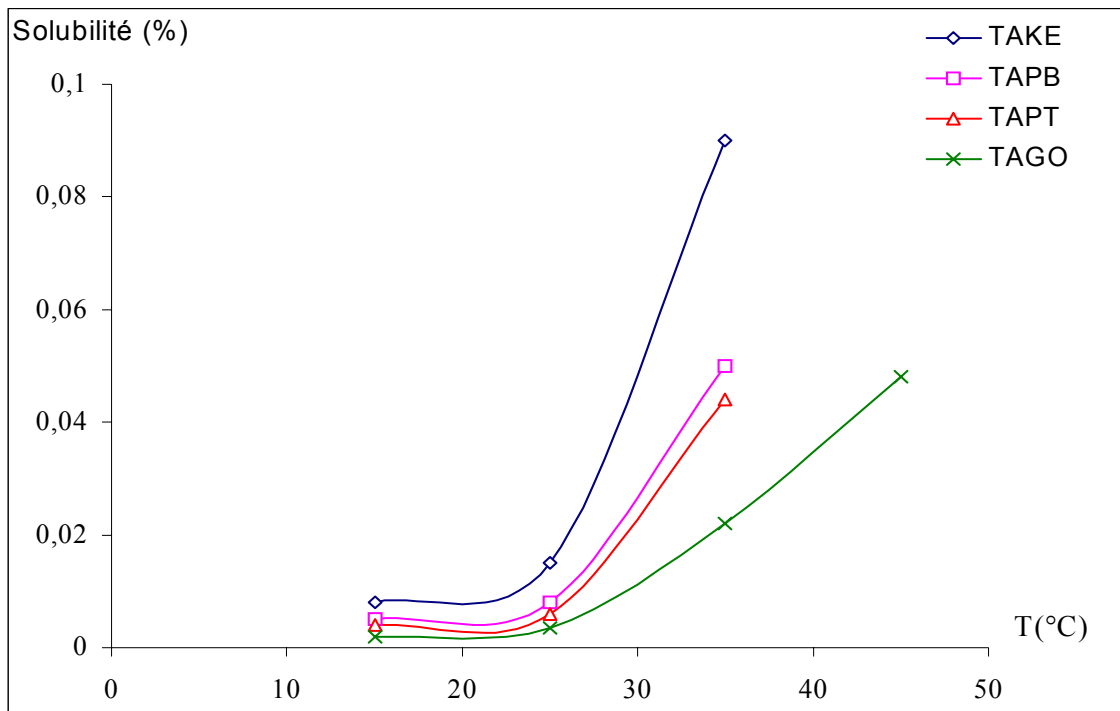


Figure 5.9 :Influence de la température sur la solubilité des différents tensioactifs synthétisés.

Tableau 5.12 Solubilité des tensioactifs synthétisés en fonction de la salinité.

Solubilité % 10^{-2} NaCl (%)	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
0	01,5	0,8	0,63	0,35
1	0,9	0,53	0,43	0,22
2	0,65	0,42	0,34	0,15
2.5	0,14	0,22	0,21	0,065
3	0,048	0,032	0,08	0,02

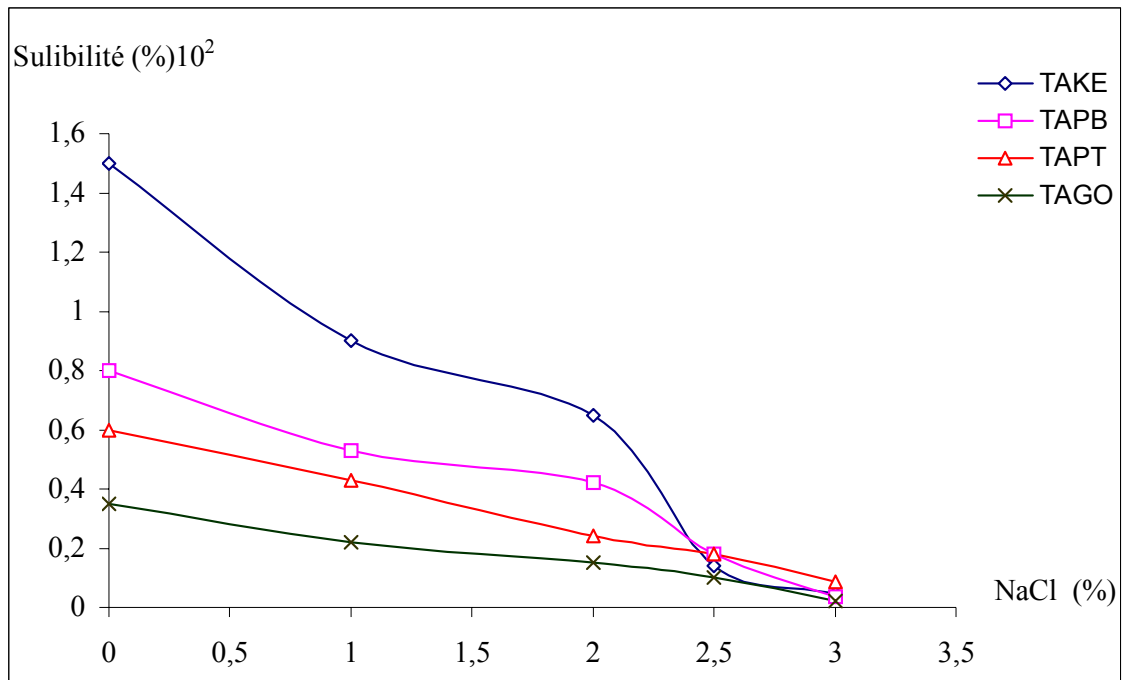


Figure 5.10 : Influence de la salinité sur la solubilité des différents tensioactifs synthétisés.

On remarque que la salinité affecte considérablement la solubilité du tensioactif en milieu aqueux, elle passe des valeurs de l'ordre de 10^{-2} % à des valeurs de l'ordre de 10^{-4} %(poids). Certains tensioactifs sont plus sensibles que d'autres quant à la variation de la salinité. C'est le cas du tensioactif issu de la coupe kérosène dont la solubilité chute de $1.9 \cdot 10^{-2}$ % à $4.8 \cdot 10^{-4}$ %(poids). Par contre le tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière plat format est moins sensible, sa solubilité passe de $6.5 \cdot 10^{-3}$ à $8 \cdot 10^{-4}$ % (poids.)

5-3-6-Point de Krafft :

Le point de Krafft peut être déterminé à partir de la CMC et de la solubilité en fonction de la température du milieu : c'est le point d'intersection de ces deux variations.

Nous avons donc retracé pour chaque tensioactif synthétisé, ces variations sur un même repère tel que schématisé par les figures 5-11, 5-12, 5-13 et 5-14.

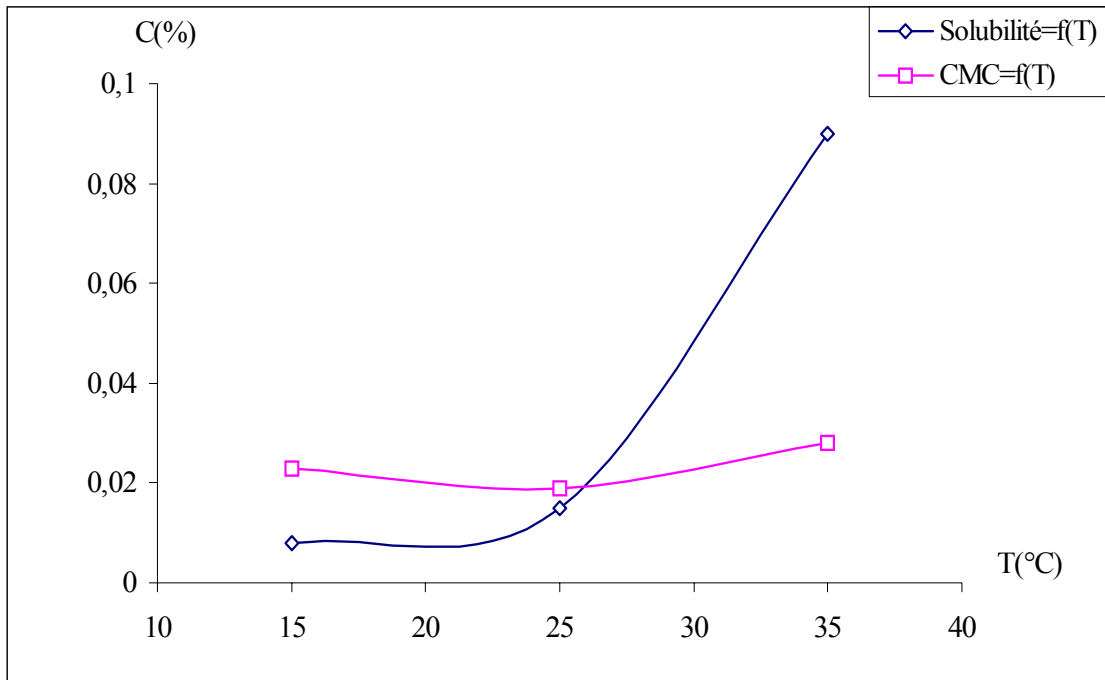


Figure 5.11 : Variation de la solubilité et de la CMC en fonction de la température (tensioactif : TAKE. ; NaCl=0).

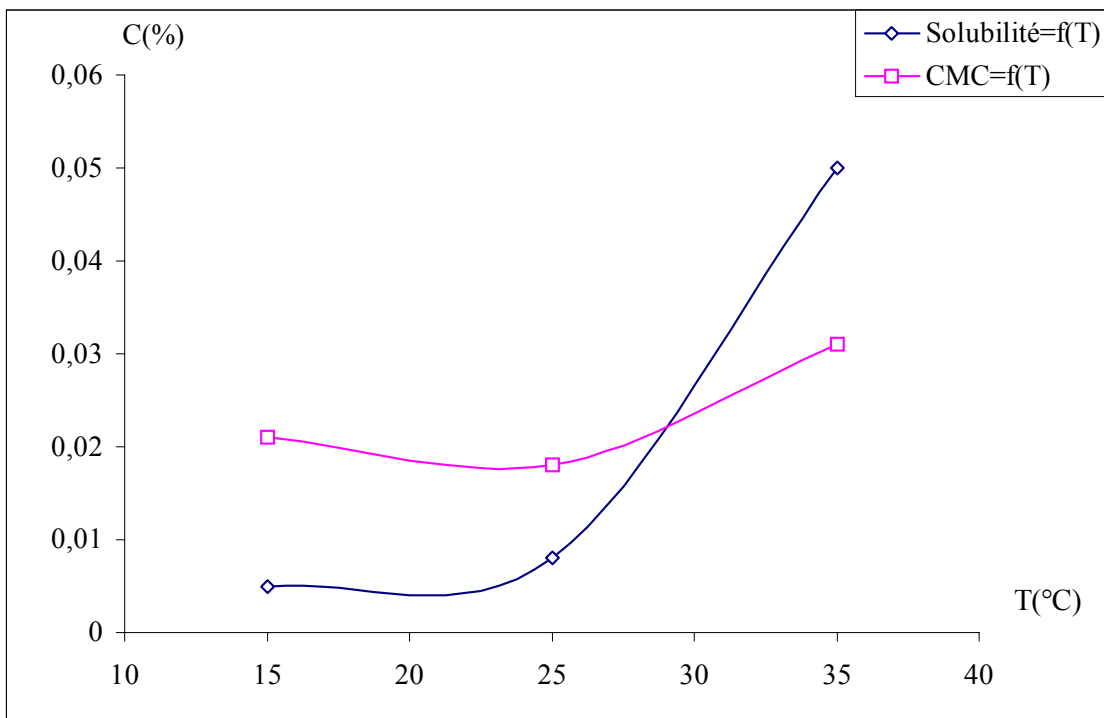


Figure 5.12 : Variation de la solubilité et de la CMC en fonction de la température (tensioactif : TAPB ; NaCl=0).

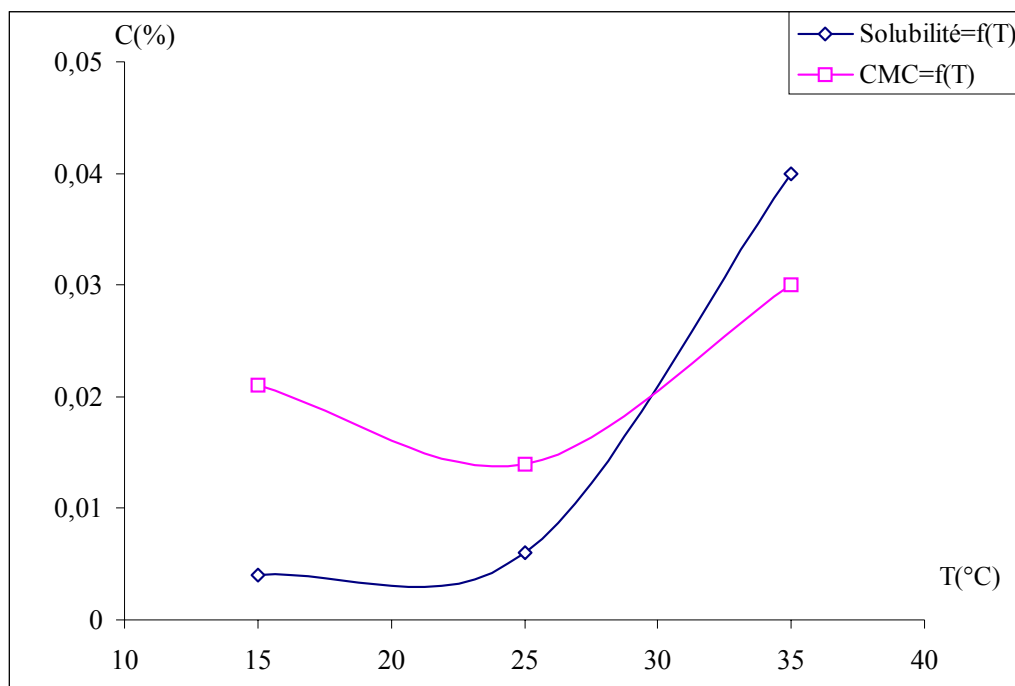


Figure 513 : Variation de la solubilité et de la CMC en fonction de la température (tensioactif : TAPT. ; NaCl=0).

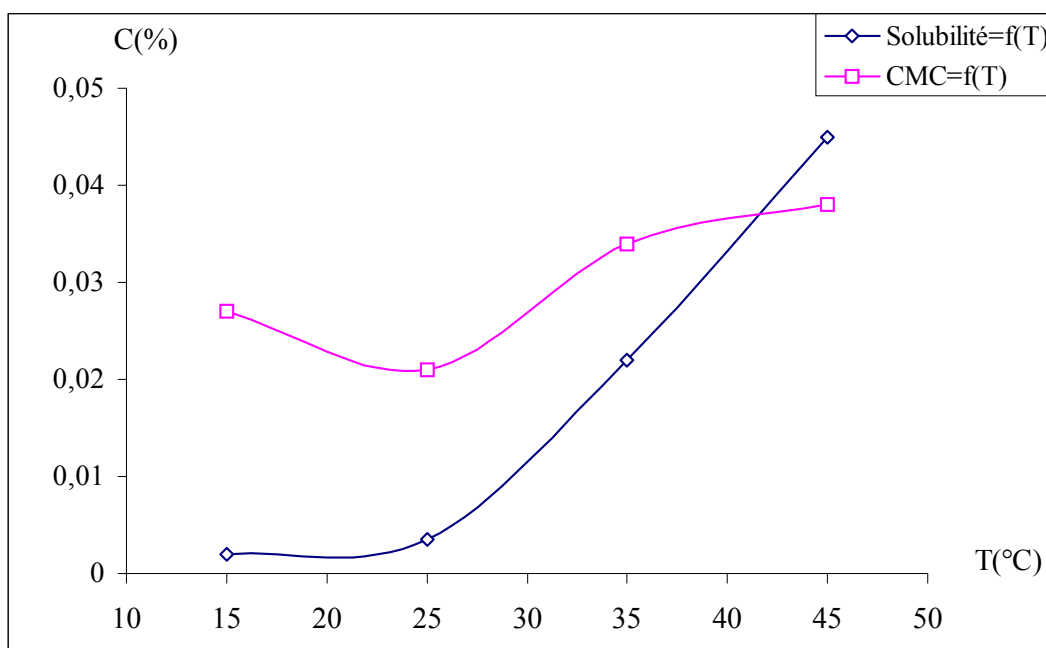


Figure 5.14 : Variation de la solubilité et de la CMC en fonction de la température (tensioactif : TAGO. ; NaCl=0).

De ces figures nous déduisons le point de Krafft pour chaque tensioactif synthétisé. Ces points de Krafft sont regroupés dans le tableau 5-13 qui suit.

Tableau 5.13 : Point de Krafft des différents tensioactifs synthétisés.

Tensioactifs	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
Tk (°C)	26	28	29,5	42

On remarque que le point de Krafft varie considérable, il passe de 26°C pour le tensioactif issu de la coupe kérosène à 42°C pour le tensioactif issu de la coupe gasoil, cette augmentation est liée à la structure du tensioactif.

JÖSSÖN et al [120] ont confirmé le lien existant entre la chaîne carbonée et le point de Krafft pour les tensioactifs anioniques, précisant que ces derniers évoluent dans le même sens.

GU et SJOBLÖM[121] ont trouvé lors de leurs études que pour une grande variété d'agents tensio-actifs anioniques, le point de Krafft augmente de 5°C en moyenne pour chaque groupe méthylène (-CH₂-) existant dans la queue hydrophobe. Par contre Matsuki et al [122] précisent que l'effet du contre ion peut diminuer significativement ce point de krafft.

5-3-7-La balance hydrophile /lipophile :

La balance hydrophile /lipophile (HLB) est déterminée expérimentalement, on observant l'aspect de la dispersion des tensioactifs dans l'eau.

Les résultats de ces dernières pour les différents tensioactifs synthétisés sont reportés dans le tableau 5-14 qui suit :

Tableau 5.14: Evaluation de la HLB des tensioactifs synthétisés.

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

La littérature [47] situe cette balance, entre 10 et 13 pour les tensioactifs ayant les propriétés tensioactives émulsifiantes huile-eau, et des propriétés de mouillage.

Dans le cas où cette balance est inférieure à 04, c'est plutôt les propriétés tensioactives émulsifiantes eau-huile qui prédominent[49]. C'est le cas du tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière gasoil qui dissout dans l'eau, conduit à des dispersions grossières. Les autres tensioactifs lorsqu'ils sont dissout dans l'eau conduisent à une dispersion opalescente (translucide).

5-4-Conclusion :

La synthèse de tensioactifs sulfonates ainsi que leur caractérisation a fait l'objet de cette première partie de notre travail. Cette synthèse est réalisée à partir de trois coupes pétrolières (gasoil, plate format, kérosène) issues de la distillation du pétrole brute de Hassi-Messoud et du pétrole brut de Hassi-Messoud lui-même.

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

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

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

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

L'étude de l'influence de la salinité sur la solubilité a permis d'observer l'existence d'une sensibilité du tensioactif issu de la coupe kérosène vis à vis de cette salinité, ce qui nous a permis de l'exclure pour le reste de notre travail étant donné que ce dernier obéit à des conditions de température et de salinité bien déterminées.

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

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

5-5-Etude de la microémulsion :

Dans le but d'optimiser les concentrations des différents constituants pour définir une microémulsion de qualité, nous avons sélectionné le tensioactif synthétisé à partir de la coupe pétrolière plat format. Rappelons que ce tensioactif présente le meilleur taux de sulfonation et des propriétés émulsifiantes huile dans l'eau les plus intéressantes. Le cotensioactif choisi pour ce travail est l'isopropanol.

5-5-1- Concentration optimale en TATP +COTA :

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

- rapport TA/COTA = 1/2.
- rapport eau/huile = 1/2.
- concentration en sel = 1.5%.
- température = 60°C.

Le tableau 5-15 regroupe les masses et les rapports des constituants ainsi que les observations faites sur les microémulsions. Dans ce tableau $m_{(TA+COTA)}$, m_W et m_O représentent respectivement les masses du tensioactif+cotensioactif, de l'eau et de l'huile.

Tableau 5.15 : Comportement de phase en fonction des variables physico-chimiques (TA/COTA=1/2, eau/huile =1, NaCl=1.5%).

N°	m_W	m_O	$m_{(TA+COTA)}$	Observation	
				nombre de phase	état de la microémulsion
1	4.9	4.9	0.2	2	Jaunâtre
2	4.8	4.8	0.4	2	Jaunâtre
3	4.7	4.7	0.6	2	limpide
4	4.6	4.6	0.8	2	limpide
5	4.5	4.5	1	2	limpide
6	4.4	4.4	1.2	2	limpide
7	4.25	4.25	1.5	3	limpide
8	4.2	4.2	1.6	3	limpide
9	4.1	4.1	1.8	3	limpide
10	4.0	4.0	2	3	limpide
11	3.9	3.9	2.2	3	limpide
12	3.8	3.8	2.4	3	limpide
13	3.75	3.75	2.5	3	limpide
14	3.7	3.7	2.6	3	limpide
15	3.6	3.6	2.8	3	visqueuse
16	3.5	3.5	3	3	visqueuse
17	3.4	3.4	3.2	3	visqueuse
18	3.3	3.3	3.4	3	formation de cristaux
19	3.25	3.25	3.5	3	formation de cristaux
20	3	3	4	3	formation de cristaux

On remarque que lorsque la concentration en TA+COTA augmente le nombre de phases passe de deux à trois. Ce passage se fait pour une concentration en TA+COTA de 15% massique. Ces trois phases sont, la phase huile (pétrole brut), la phase médiane ou l'huile est solubilisée dans la phase aqueuse et la phase eau.(voir figure 5-15).

On note également que dans le domaine de l'existence des trois phases, l'augmentation de la concentration du TA+COTA est donc du TA a pour conséquence l'augmentation du volume de la phase médiane et donc de la solubilisation du pétrole brut dans cette phase. C'est pour une concentration moyenne de 25% que la solubilisation est la plus grande.

MIRELLA PEREZ[123] explique que lorsque le système est initialement du type Winsor I (existence de deux phases), une augmentation de concentration d'agent tensioactif tend généralement à accélérer la cinétique d'adsorption, de sorte que la tension interfaciale diminue plus rapidement. Ce qui conduit à une solubilisation plus importante de l'huile d'où le passage à un état dit Winor III.

A partir d'une concentration en TA+COTA de 35%, on note la formation de cristaux, habituellement observés pour des tensioactifs sulfonates[78].

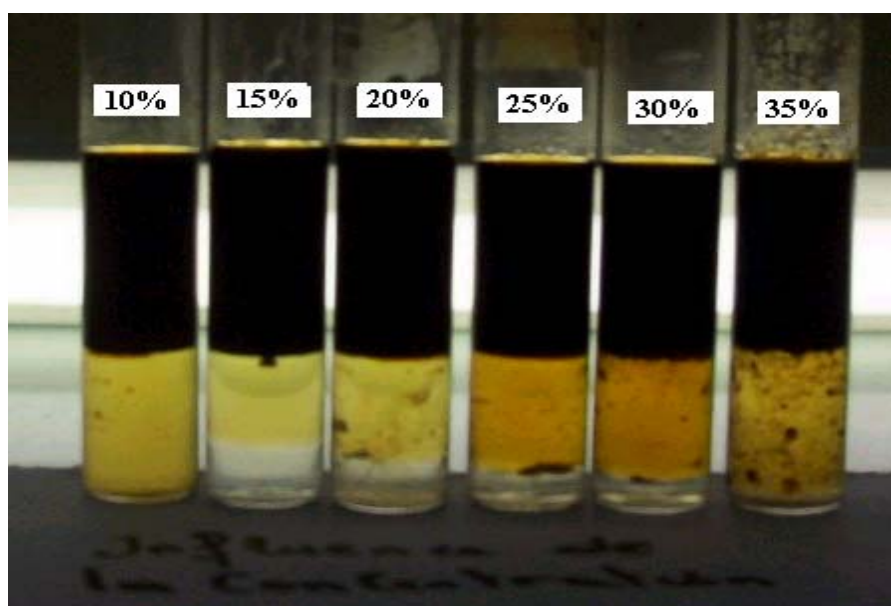


Figure 5.15 : Influence de la concentration sur la formulation de la microémulsion
(TA/COTA=1/2, eau/huile =1/2, NaCl=1.5%.)

5-5-2-Rapport TA/COTA optimale:

Afin d'optimiser le rapport TA/COTA, les différents paramètres de formulation sont maintenus constants :

- concentration TA+COTA =25%.
- rapport eau/huile = 1/ 2.
- Concentration en NaCl= 1.5%.
- Température =60°C.

Le but est bien entendu, d'utiliser la plus faible quantité de tensioactif pour une grande solubilité de pétrole brut. On fait varier pour cela le rapport TA/COTA de 1 à 1/8 et on observe les formulations résultantes. La figure 5-16 montre l'état de la formulation pour les différents rapports TA/COTA.

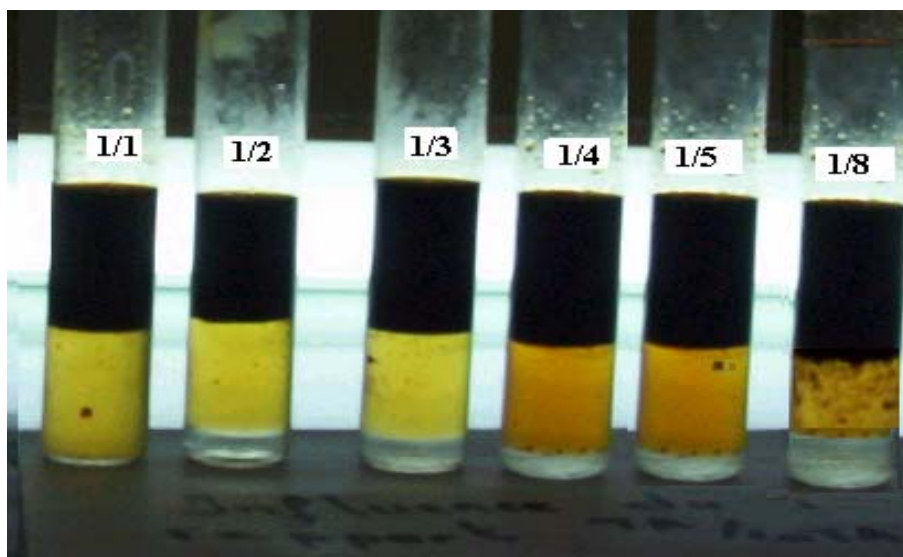


Figure 5.16 : Influence du rapport tensioactif/cotensioactif sur la microémulsion.
rapport eau/huile=1/2, TA+COTA=25%, NaCl= 1.5%.

Pour un rapport TA/COTA =1/1, on observe seulement deux phases stables : Une phase huileuse constituée de pétrole brut et une microémulsion jaunâtre dans laquelle une certaine quantité de pétrole brut est solubilisée. En diminuant ce rapport de 1/1 à 1/2, on observe la formation d'une troisième phase constituée d'eau au fond du tube. En diminuant encore le rapport de 1/2 à 1/3, cette troisième phase augmente de volume au détriment de la phase médiane où est dissout le pétrole brut. L'apport couleur de cette phase médiane reste inchangé.

Pour un rapport TA/COTA >1/3 (égale 1/4 et 1/5), on observe que la coloration de la phase médiane passe du jaune au marron, ce qui se traduit par une solubilisation de

pétrole brut plus importante pour ces rapports, avec une légère diminution du volume de cette phase médiane.

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

Ces phénomènes observés quand on diminue le rapport TA/COTA, sont attribués d'après BINKS [124] à la perte de la microstructure de la microémulsion ayant pour conséquence le rétrécissement de la phase médiane définie comme étant la région de phase Winsor III. On retiendra le rapport moyen TA/COTA= 1/4, ce dernier est jugé le plus optimal et conduisant à la plus grande solubilisation du pétrole brut.

5-5-3-Rapport optimal eau/huile :

Toujours dans le souci de solubiliser le maximum de pétrole brut dans la phase aqueuse contenant le TA+COTA, nous nous sommes intéressés à optimiser le rapport eau/huile. Pour cela, on fait varier ce dernier de 1/8 à 6.5/1 tout en maintenant constants les autres paramètres de formulation qui suivent :

- concentration TA+COTA =25%.
- Rapport TA/COTA =1/4.
- Concentration NaCl =1.5%.
- Température =60°C.

La figure 5-17 montre l'état de la formulation pour quatre rapports eau/huile différents : 1/8, 1/2, 1, 6.5/1. Le premier rapport, 1/8 montre l'apparition de deux phases, pour les trois autres, on obtient trois phases, mais incontestablement c'est le rapport eau/huile =1/2 qui conduit à la meilleure solubilisation du pétrole brut, d'où une coloration plus foncée de la phase médiane.

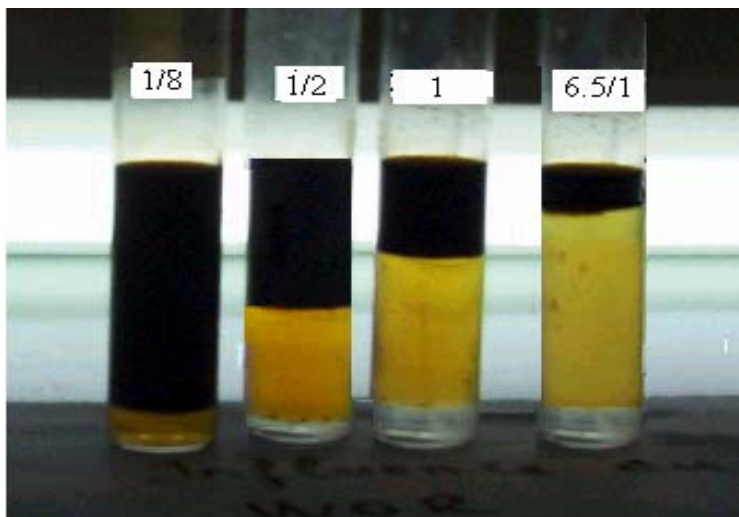


Figure 5.17 : Influence du eau/huile sur la formulation de la microémulsion.
(Rapport TA/COTA=1/4, TA+COTA=25%, NaCl= 1.5%).

5-4-4-Salinité optimale :

Les paramètres de formulation de la microémulsion étant optimisés, on s'est ensuite intéressé à l'effet de la salinité du milieu sur la qualité de cette microémulsion. Pour cela, on fait varier cette salinité de 0.5% à 3.5%.

Les autres paramètres maintenus constants sont :

- rapport eau/huile =1/2.
- concentration TA+COTA =25%.
- rapport TA/COTA =1/4.

La figure 5-18 montre l'effet de la salinité sur l'état de la formulation. On remarque que la solubilité du pétrole brute augmente avec la salinité du milieu. Elle est maximale pour une concentration en NaCl = 2%. Ceci se voit au volume de la phase médiane qui diminue et sur la couleur de plus en plus sombre.

Au-delà de cette concentration, on observe le phénomène inverse à savoir une augmentation et une coloration plus claire de la phase médiane. A partir de 3%, des gouttelettes de pétrole brut en suspension dans cette phase se forment. Elles sont plus nombreuses et plus grosses pour une salinité de 3.5%.

Ces résultats montrent qu'il existe deux domaines de concentration en NaCl (premier domaine < 2.5%, deuxième domaine >2.5%) dans lesquels la formulation se comporte différemment. Le meilleur résultat est obtenu pour une salinité de 2%.

Pour mieux comprendre et interpréter ces observations, nous nous sommes proposés d'étudier plus profondément l'effet de cette salinité en procédant aux mesures de la viscosité dynamique, de la conductivité et de la tension interfaciale de la microémulsion.

Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau 5-16 et schématisés par la figure 5-19

Tableau 5.16: Evolution de la viscosité, de la conductivité et de la tension interfaciale en fonction de la salinité.

Salinité(g/l)	μ (cP)	C (mS/cm)	TI (mN/m) après l'ajout du TATP 10^4
0,5	1,42	3,8	2,36
1	1,33	4,3	2,12
1,5	1,26	4,9	1,93
2	1,16	5,3	1,65
2,5	1,69	1,6	2,21
3	1,78	0,3	2,38
3,5	1,97	0,07	2,67

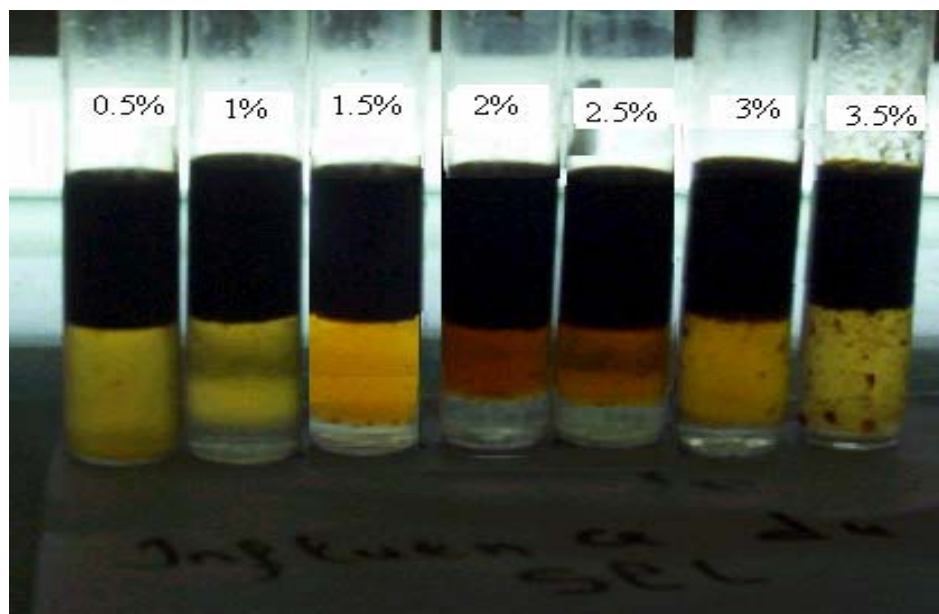


Figure 5.18 : Influence de la salinité sur la formulation de la microémulsion. (Rapport TA/COTA=1/4, Rapport eau/huile=1/2, TA+COTA=25%.)

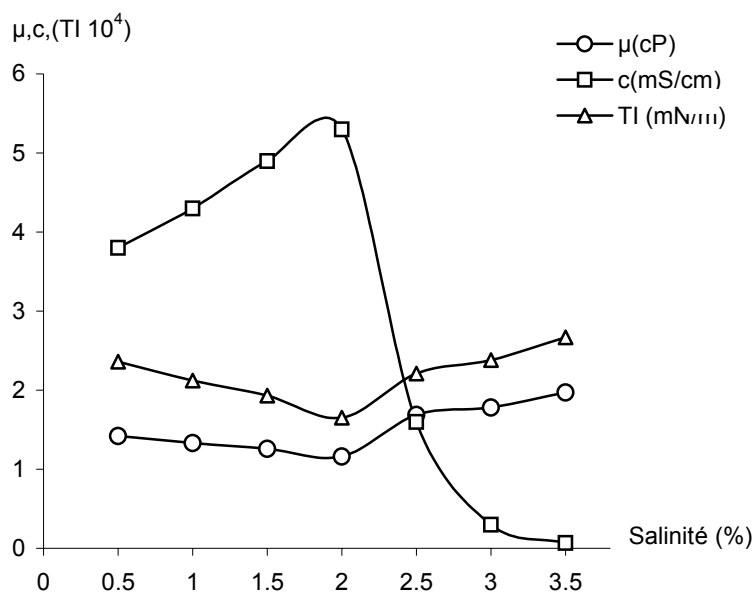


Figure 5.19 : Evolution de la viscosité, conductivité et tension interfaciale en fonction de la salinité.

On remarque que la viscosité ainsi que la tension interfaciale diminuent lorsque la salinité augmente de 0.5 à 2%, au-delà de cette concentration, les deux propriétés ont tendance à augmenter à l'inverse de la conductivité électrique, qui passe par un maximum

pour une concentration en NaCl de 2% puis chute brusquement indiquant ainsi l'inversion de la phase continue du système dispersé.

En raison de la salinité de la phase aqueuse (1 à poids 3.5%. NaCl) la conductivité électrique des microémulsions d'huile dans l'eau peut atteindre des grandeurs de l'ordre 10 mS/cm, alors qu'elle est cent à mille fois inférieures pour des émulsions d'eau dans l'huile [111]. Ainsi la mesure de conductivité est une indication rapide de la phase externe d'émulsion[125].

Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature, WALTER [126] précise que GALE a déjà confirmé que les sulfonates montrent généralement une tension interfaciale décroissante avec l'augmentation de la concentration en saumure jusqu'à une valeur au-dessus de laquelle le sel additionnel précipitera l'agent tensioactif.

TREINER [127] de son côté trouve que la tension interfaciale diminue avec l'augmentation de la concentration en sel jusqu'à une certaine valeur dite salinité optimum puis croit brusquement.

Salager [128] a déjà constaté que la courbe de viscosité suit la variation de la tension interfaciale, donnant ainsi un minimum ou voisinage de la formulation optimale correspondant au comportement triphasique.

Nielloud et Marti-Mestres[129], précise que le minimum de viscosité dans tous les cas se trouve à proximité de la formulation optimale. Expliquant que l'asymétrie de la courbe est due au fait que les émulsions eau/huile sont beaucoup plus visqueuses que leurs contre partie huile/eau.

5-5-5-Diagramme de phase :

Le tableau 5-17 regroupe les pourcentages en tensioactif+cotensioactif, eau et huile pour un rapport tensioactif/cotensioactif égale 1/4 et une salinité de 2% ainsi que le nombre de phase obtenu pour chaque formulation à une température de 60°C.

Le diagramme de phase présenté sur la figure 5-20, nous permet de déduire que la zone de la formation de la microémulsion pétrole/TAPT /isopropanol /saumure, a trois phases est assez étendue.

Le premier point triphasique apparaît pour une concentration en tensioactif égale à 3% ce qui est assez appréciable, En effet, un grand nombre de travaux parle d'une formulation pétrole / tensioactif + cotensioactif / saumure avec un comportement triphasique seulement pour des valeurs en tensioactif supérieures à 4% [130].

5-5-6-Etude viscosimétrique de la microémulsion :

L'étude rhéologique des microémulsions est d'une importance capitale, car elle permet d'identifier si le système dispersé est une microémulsion. En effet, il a été montré que le comportement rhéologique de ce type de système colloïdal obéit à la loi constitutive de Newton [38], du fait que la viscosité apparente enregistre aussitôt un palier constant, en fonction de la vitesse de cisaillement imposée. L'explication de ce comportement est justifiée par le fait qu'à l'échelle structurale, les gouttelettes huileuses de la phase discontinue, au repos, ne se présentent pas sous forme d'agrégat, car elles ne sont pas soumises aux forces d'attractions de Van Der Waals. En effet, Ceci est dû, d'une part, à leur très petite dimension et d'autre part à leur distances inter-gouttelettes qui sont supérieures au seuil nécessaire à la manifestation de ces forces d'attraction. En conséquence, ces gouttelettes grasses seront d'emblée dispersées, si bien que les forces de cisaillement de répulsion, imposées par le viscosimètre, ne peuvent pas générer une modification supplémentaire sur cet état structural.

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

Ainsi, pour rendre compte du comportement newtonien de notre produit, avec un système de mesure associé au mobile R₂. Les résultats de caractérisation, sont donnés par la viscosité (dyne/cm) en fonction du nombre de tour par minute (tr/mn) à température de 20°C. Les valeurs de ces deux grandeurs sont regroupées dans le tableau 5-22 ci-dessous.

Tableau 5.18 : Valeurs de la viscosité de la microémulsion en fonction du nombre de tour par minute.

T(tr/mn)	Viscosité (dyne/cm)
50	10
60	10
100	10
200	10

Tableau 5.17 : Influence de la composition de la formulation sur le comportement de phase pour un rapport tensioactif/cotensioactif=1/4 et une salinité de 2 %.

N°	m _w	m _O	m _(TA+COTA)	Nombre de phase
1	2	4,5	3,5	2
2	2	5	3	3
3	2	5,5	2,5	3
4	2	6	2	3
5	2	6,5	1,5	3
6	2	7	1	2
7	3	3,5	3,5	2
8	3	4	3	3
9	3	4,5	2,5	3
10	3	5,5	1,5	2
11	3	6	1	2
12	4	3	3	3
13	4	3,5	2,5	2
14	4	4,5	1,5	2
15	4	5	1	2
16	5	1,5	3,5	2
17	5	2	3	2
18	5	2,5	2,5	3
19	5,5	2,5	2	2
20	5	3	2	3
21	5	4	1	2
22	3,5	3	3,5	3
23	4,5	2	3,5	3
24	2,5	5	2,5	3
25	3	5	2	3
26	1,5	7	1,5	3
27	4,5	3	2,5	3
28	3,5	4	2,5	3
29	4	4	2	3
30	3,5	3,5	3	3
31	2,5	4,5	3	3
32	4	2,5	3,5	3
33	1,5	5	3,5	2
34	1,5	5,5	3	3
35	1,5	6	2,5	3
36	1,5	6,5	2	3
37	1,5	7,5	1	2
38	2,5	4	3,5	3
39	2,5	5	2,5	3
40	2,5	5,5	2	3
41	2,5	6	1,5	3
42	2,5	6,5	1	2
43	3,5	4,5	2	3
44	6	3	1	2

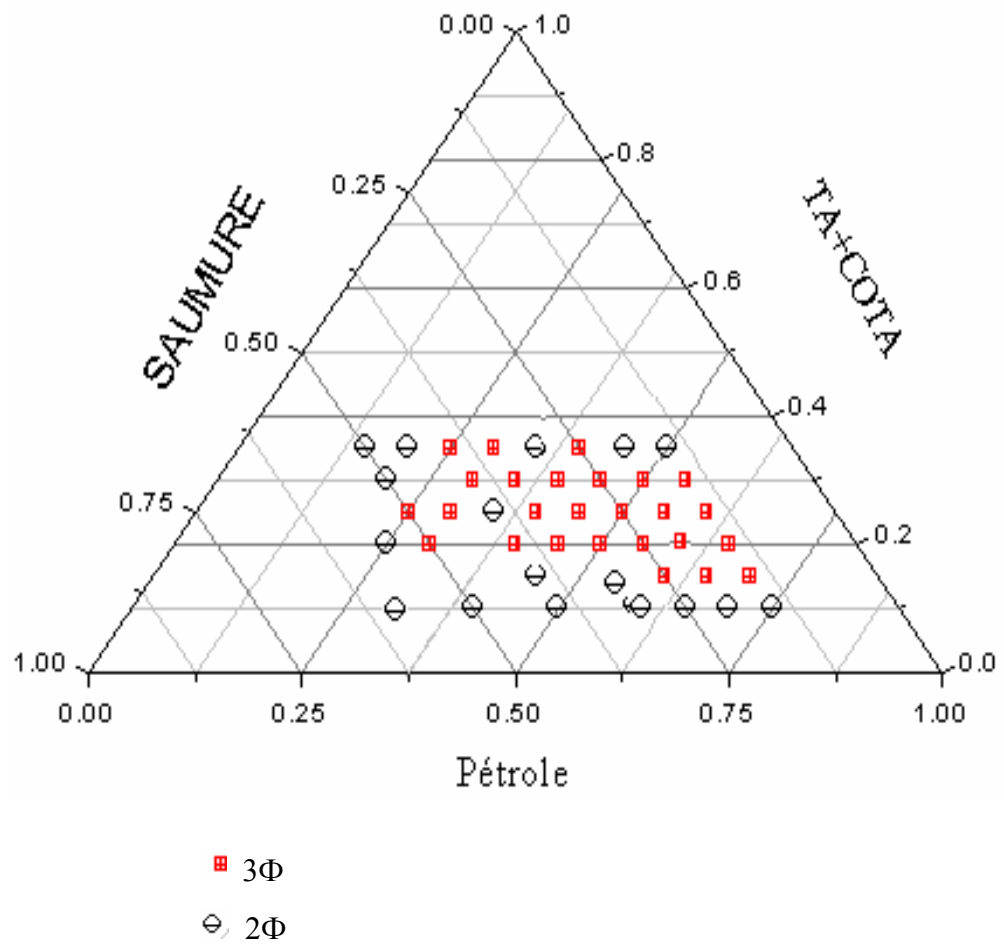


Figure 5.20: Diagramme de phase d'une formulation huile tensioactif + cotensioactif/eau, TA/COTA=1/4, salinité =2%.

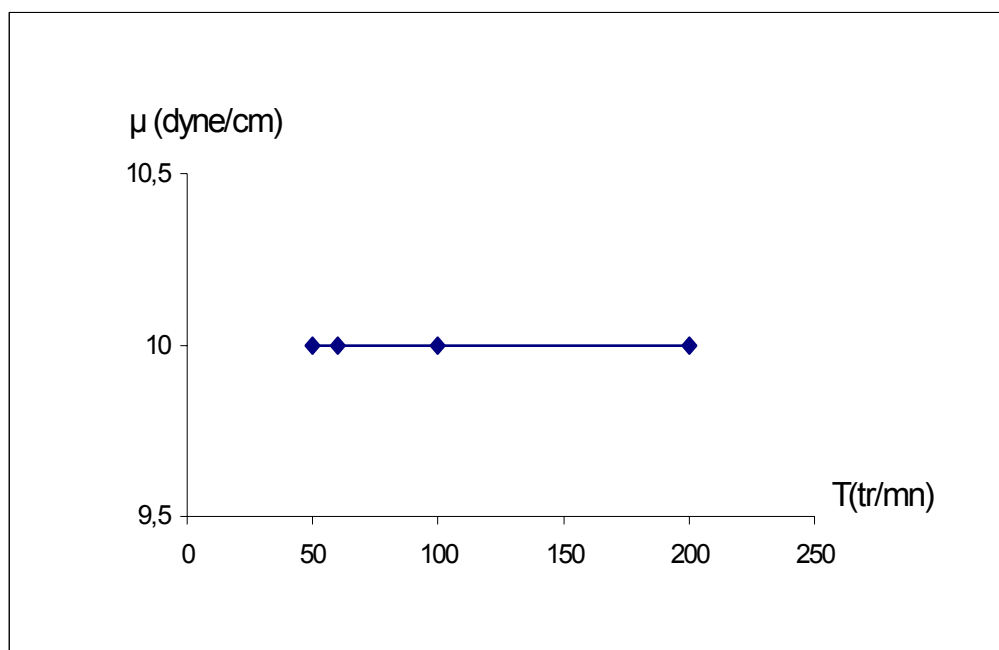


Figure 5.21 : Valeurs de la viscosité de la microémulsion en fonction du nombre de tour par minute.

A la lumière de la figure 5-24, on observe clairement que la viscosité apparente de la microémulsion est constante et ne dépend pas de l'intensité du cisaillement imposé. Donc le comportement est celui d'un fluide newtonien.

5-6-Conclusion :

Lorsqu'un paramètre de formulation d'un système optimisé est modifié, l'état optimal disparaît et il est nécessaire alors de modifier un second paramètre de formulation afin d'obtenir un nouvel état optimal, ce qui, selon les paramètres mis en jeu, peut améliorer ou dégrader le pouvoir de solubilisation de l'huile et delà obtenir la microémulsion optimale avec une tension interfaciale ultrabasse.

Cet aspect dans l'étude des microémulsions a fait l'objet de la deuxième partie de notre travail expérimental ou l'objectif était de localiser la zone triphasique dans le diagramme des phases. C'est ainsi que cette zone assez étendue a pu être déterminée pour les paramètres suivants :

- rapport tensioactif/cotensioactif = 1/4 ,
- Concentration en sel = 2%.

Avec ces paramètres, on a mesuré des tensions interfaciales de l'ordre de 10^{-4} dynes/cm et la solubilisation de l'huile est maximale.

L'étude rhéologique entreprise a permis de confirmer le caractère de la microémulsion des systèmes dispersés obtenus avec les paramètres ci-dessus optimisés en montrant que ces systèmes obéissent à la loi constitutive de Newton.

CONCLUSION

L'objectif de notre travail était de synthétiser des émulsifiants à partir de coupes pétrolières et du pétrole brut algérien en vue d'une application à la récupération assistée du pétrole. En effet la réaction réalisée en plusieurs étapes de courtes durées à permis d'obtenir des rendements appréciables (jusqu'à 21%) pour des mélanges aussi complexes que les coupes pétrolières et le pétrole brut.

La caractérisation de ces tensioactifs par spectroscopie UV et IR a confirmé l'existence de bandes d'absorptions des fonctions sulfonées et des groupements parasulfonées. Nous avons pu montrer également par la mesure des propriétés physico-chimiques telles que la concentration micellaire critique, la solubilisation, la balance hydrophile/lipophile ainsi que l'effet de la température du milieu et de sa salinité, que les tensioactifs synthétisés à partir des coupes pétrolières plat format, kérosène, et à partir du pétrole brut pourraient être de bons émulsifiants huile dans l'eau. Par contre, le tensioactif synthétisé à partir de la coupe gasoil serait plutôt un bon émulsifiant eau dans l'huile.

Parmi les tensioactifs susceptibles d'être de bons émulsifiants huile dans l'eau, c'est celui préparé à partir de la coupe plat format qui présente les meilleures propriétés et donc le mieux approprié pour la formulation huile dans l'eau.

L'étude du comportement de phase de la microémulsion nous a permis d'optimiser les paramètres de formulation et qui sont :

- concentration tensioactif + cotensioactif=2%,
- rapport eau/huile =1/2,
- rapport tensioactif/cotensioactif =1/4,
- concentration en sel =2%.

Avec ces paramètres nous avons mesuré des tensions interfaciales de l'ordre de 10^{-4} dynes/cm. Le tracé du diagramme de phase pour le rapport tensioactif/ cotensioactif =1/4 et une concentration en NaCl = 2% montre une zone triphasique assez étendue.

Enfin, l'étude rhéologique nous a permis de confirmer le caractère newtonien de la microémulsion.

APPENDICE A
CORRECTION DES TEMPERATURES ET MODE OPERATOIRE DE LA
DETERMINATION DU POURCENTAGE EN MATIERE ACTIVE

Tableau 1 : Correction des températures d'ASTM.IP

SOCIETE DE LA RAFFENERIE D'ALGER
 SERVICE TECHNIQUE
 NES/NE

TABLEAU DE CORRECTION DES TEMPERATURES
 D'APRES ASTM.IP PETROLEUM MEASUREMENT
 TABLES (METRIC EDITION) TABLE53, london 1953.

Densité à la température de l'essai (g/ml)	Facteur de correction (g/ml°C)	Densité à la température de l'essai (g/ml)	Facteur de correction (g/ml°C)
0,620 - 0,625	0,00097	0,775 - 0,780	0,00071
0,625 - 0,630	0,00096	0,780 - 0,785	0,00073
0,630 - 0,635	0,00095	0,785 - 0,790	0,00072
0,635 - 0,640	0,00094	0,790 - 0,795	0,00072
0,640 - 0,645	0,00093	0,795 - 0,800	0,00071
0,645 - 0,650	0,00092	0,800 - 0,805	0,00070
0,650 - 0,655	0,00092	0,805 - 0,810	0,00069
0,655 - 0,660	0,00091	0,810 - 0,815	0,00069
0,660 - 0,665	0,00090	0,815 - 0,820	0,00069
0,665 - 0,670	0,00089	0,820 - 0,825	0,00068
0,670 - 0,675	0,00088	0,825 - 0,830	0,00067
0,675 - 0,680	0,00088	0,830 - 0,835	0,00067
0,680 - 0,685	0,00087	0,835 - 0,840	0,00067
0,685 - 0,690	0,00086	0,840 - 0,845	0,00066
0,690 - 0,695	0,00086	0,845 - 0,850	0,00066
0,695 - 0,700	0,00085	0,850 - 0,855	0,00066
0,700 - 0,705	0,00085	0,855 - 0,860	0,00066
0,705 - 0,710	0,00084	0,860 - 0,870	0,00065
0,710 - 0,715	0,00083	0,870 - 0,880	0,00064
0,715 - 0,720	0,00083	0,880 - 0,890	0,00064
0,720 - 0,725	0,00082	0,890 - 0,900	0,00064
0,725 - 0,730	0,00082	0,900 - 0,910	0,00064
0,730 - 0,735	0,00081	0,910 - 0,920	0,00064
0,735 - 0,740	0,00080	0,920 - 0,930	0,00064
0,740 - 0,745	0,00079	0,930 - 0,940	0,00063
0,745 - 0,750	0,00079	0,940 - 0,950	0,00063
0,750 - 0,755	0,00078	0,950 - 0,960	0,00063
0,755 - 0,760	0,00077	0,960 - 0,970	0,00063
0,760 - 0,765	0,00076	0,970 - 0,980	0,00063
0,765 - 0,770	0,00075	0,980 - 0,990	0,00063

- Mode opératoire de la détermination du pourcentage en matière active :

Les réactifs utilisés sont :

- Chloroforme de densité : 1.84 à 20°C.
- Bleu de méthylène solution préparée comme suit :

La solution mère est constituée d'un gramme de bleu de méthylène anhydre de masse moléculaire égale à 319.86g/mole dans 100ml d'eau distillée.

La solution fille est préparée en prélevant 6ml de la solution mère à laquelle on ajoute 7ml d'acide sulfurique et 50g de sulfate de sodium 10H₂O en complète jusqu'à 1000ml avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée, bien homogénéiser.

-La solution titrante est préparée, on faisant dissoudre 1.729g d'hyamine séché la veille à 105°C, dans 1000 ml d'eau distillée. cette solution d'hyamine est de 0.004 M.

Titrage et calcul :

Pour réaliser le titrage, on prélève 10 ml de la solution de tensioactif dans un erlenmeyer de 100 ml, on lui ajoute 15 ml de chloroforme, 15 ml de la solution d'indicateur coloré mixte. On titre avec la solution d'hyamine contenue dans la burette. Le pourcentage en matière actif est calculer à l'aide de l'équation suivante [131] :

$$MMA = (M \times F \times M_M \times v \times V) / (Pe \times V_p \times 1000)$$

M : molarité de l'hyamine (0.004)

F : facteur de correction pour l'hyamine.(0.9723)

M_M : masse moléculaire de l'échantillon.

V : volume de la solution a titré.(100ml)

v : volume du titrant consommé (l'hyamine)

Pe : poids de l'échantillon (2g)

V_p : volume de la prise d'essais (10ml)

APPENDICE B
INTERPRETATION DES SPECTRES INFRAROUGE
ET
COURBE D'ETALONAGE DE LA MASSE MOLECULAIRE MOYENNE

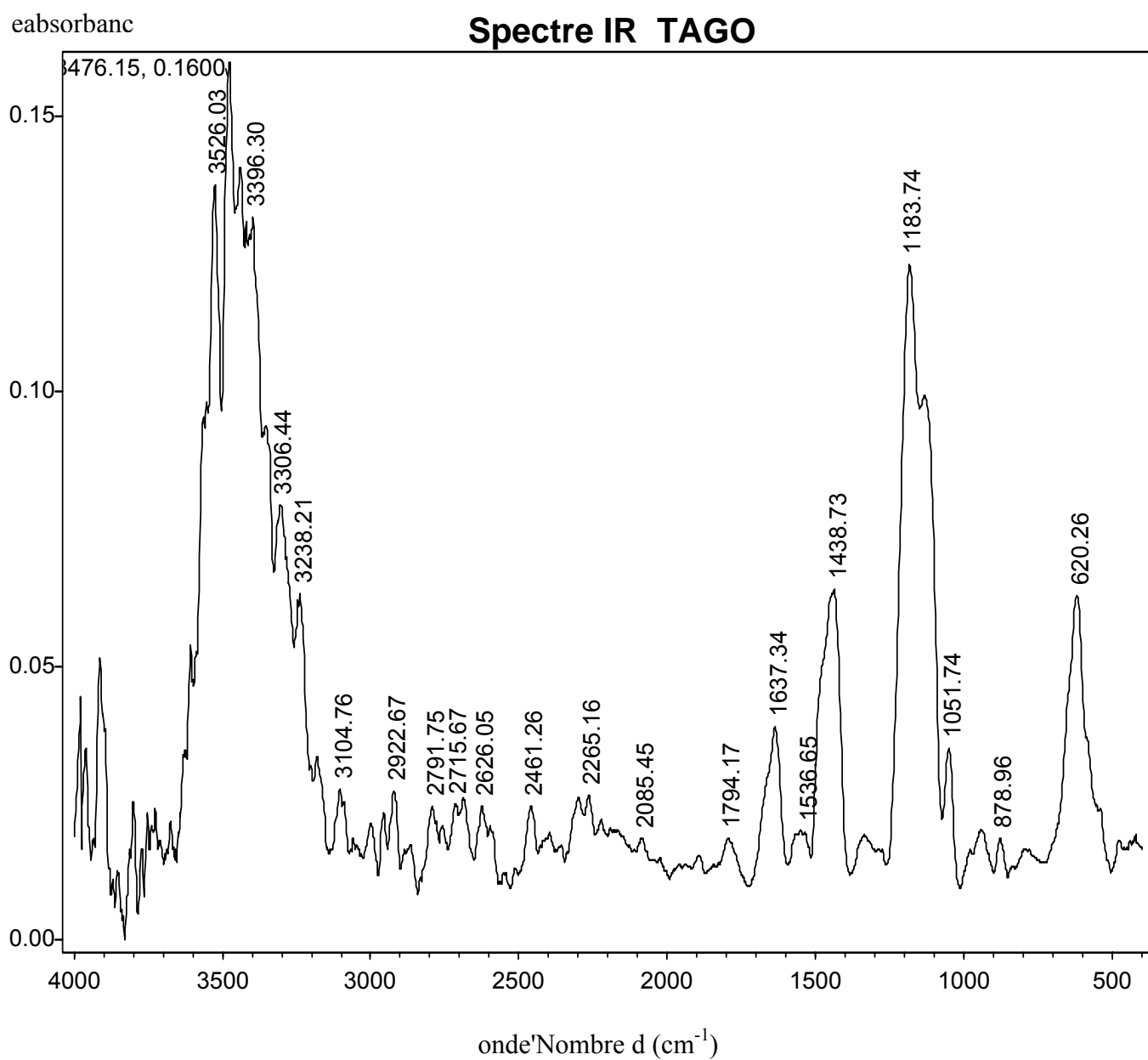


Tableau 1 : Interprétation des spectres IR du TAGO

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	v Liaison (cm ⁻¹)	Groupe ment fonctionnel
1	620	600-700 très faible,	C-SO ₂ OHC-S
2	1051	1090-990	R-SOOH (S=O)
2	1794,2085,2265,2298,2461,2626,2791	2800-1650 faible	R-SO ₃ ,H ₃ O ⁺ Acide sulfonique hydraté
3	3001	300-2900 forte, hydraté	C-SO ₂ OHC,OH
4	878	860-900, medium, def or plan	Φ-R,CH
5	1183	1185-1165, faible bande dans le plan	A romatique para distribution, CH
6	1438	1465-1430, variable, STR	Aromatique para distribution, CH
7	1637	1625-1590, anneau,variable,	Aromatique para distribution, CH
8	2864	2882-2862, forte, sym, STR	Alcane,CH
9	2922	2920-2930, medium,asym,	Alcane,ΦCH ₃ ,CH
10	2955	2972-2952, Strong,asy,	Alcane C-(CH ₃) ₂ , C-(CH ₃) ₃ ,CH
11	3104	3095-3075	C=CH ₂ ,CH
12	15361	1545-1395	Vapeur D'eau

absorbance

Spectre IR TAKE

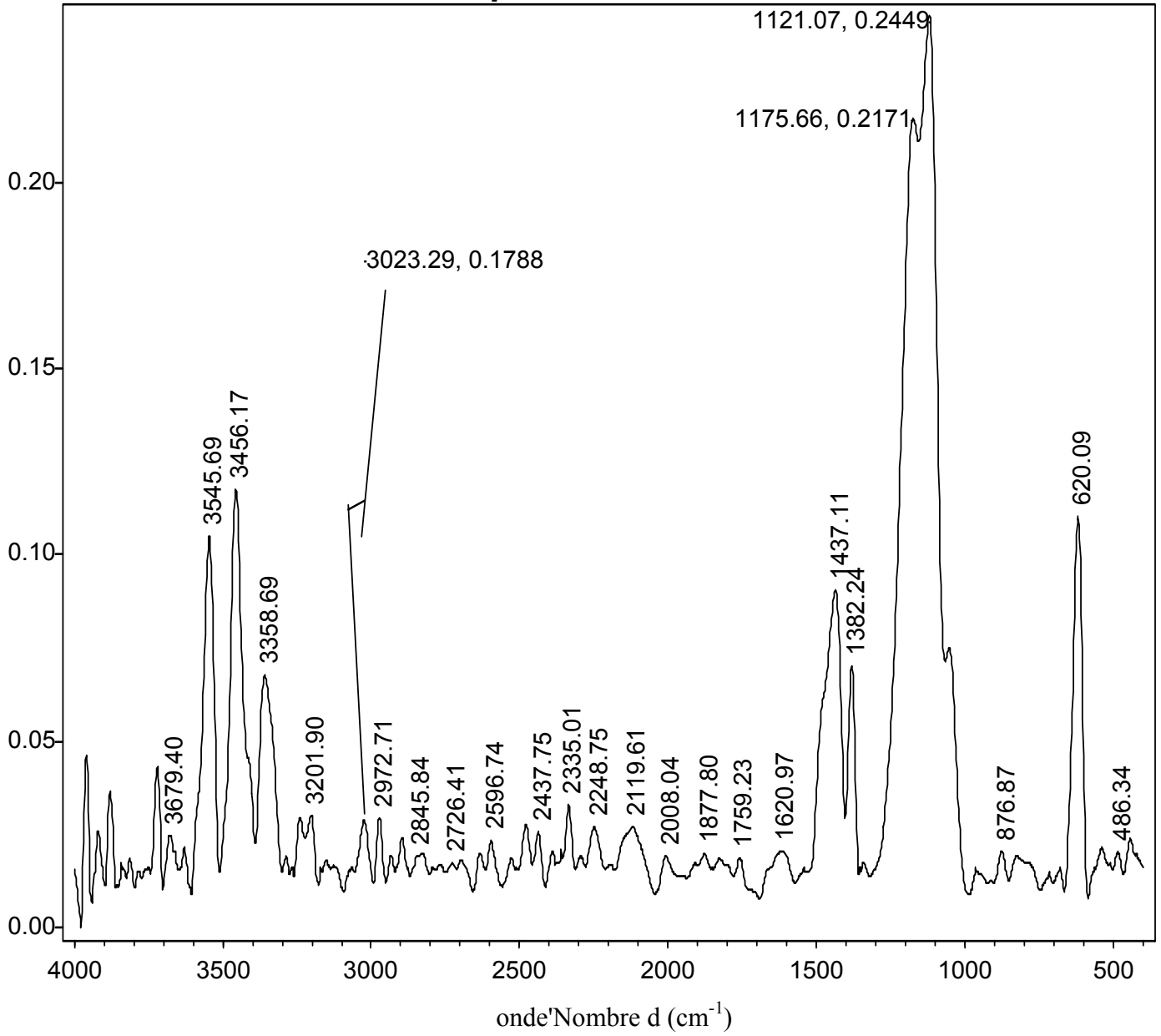


Tableau 2 : Interprétation des spectres IR du TAKE

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	v Liaison (cm ⁻¹)	Groupe fonctionnel
1	486	500-400, forte	Sulfure S-S
2	620	600-700, très faible,	C-SO ₂ OH, C-S
3	876	1020-850, asy	Sulfure S-O
4	1759, 1877,2008,2119,2248,2335, ,2437,2596,2596,2726	2800-1650, faible	R-SO ₃ ,H ₃ O ⁺ Acide sulfonique hydraté
5	2845	3000-2800 forte	C-SO ₂ OH, OH
6	1121	1110-11251, faible dans le plan	AROMATIQUE P DISBST, CH
7	1175	1185-1165, faible dans le plan	AROMATIQUE P DISBST, CH
8	1437	1465-1430, variable	AROMATIQUE P DISBST, CH
9	1621	1625-1590, variable	Aromatique P dist, CH
10	3023	3079-3010, faible	AROMATIQUE P DISBST, CH
11	1382	1475-1385, medium	Alcane C-(CH ₃) ₂ , C-(CH ₃) ₃ , CH
12	2972	2872-2852, forte asy	Alcane C-(CH ₃) ₂ , C-(CH ₃) ₃ , CH

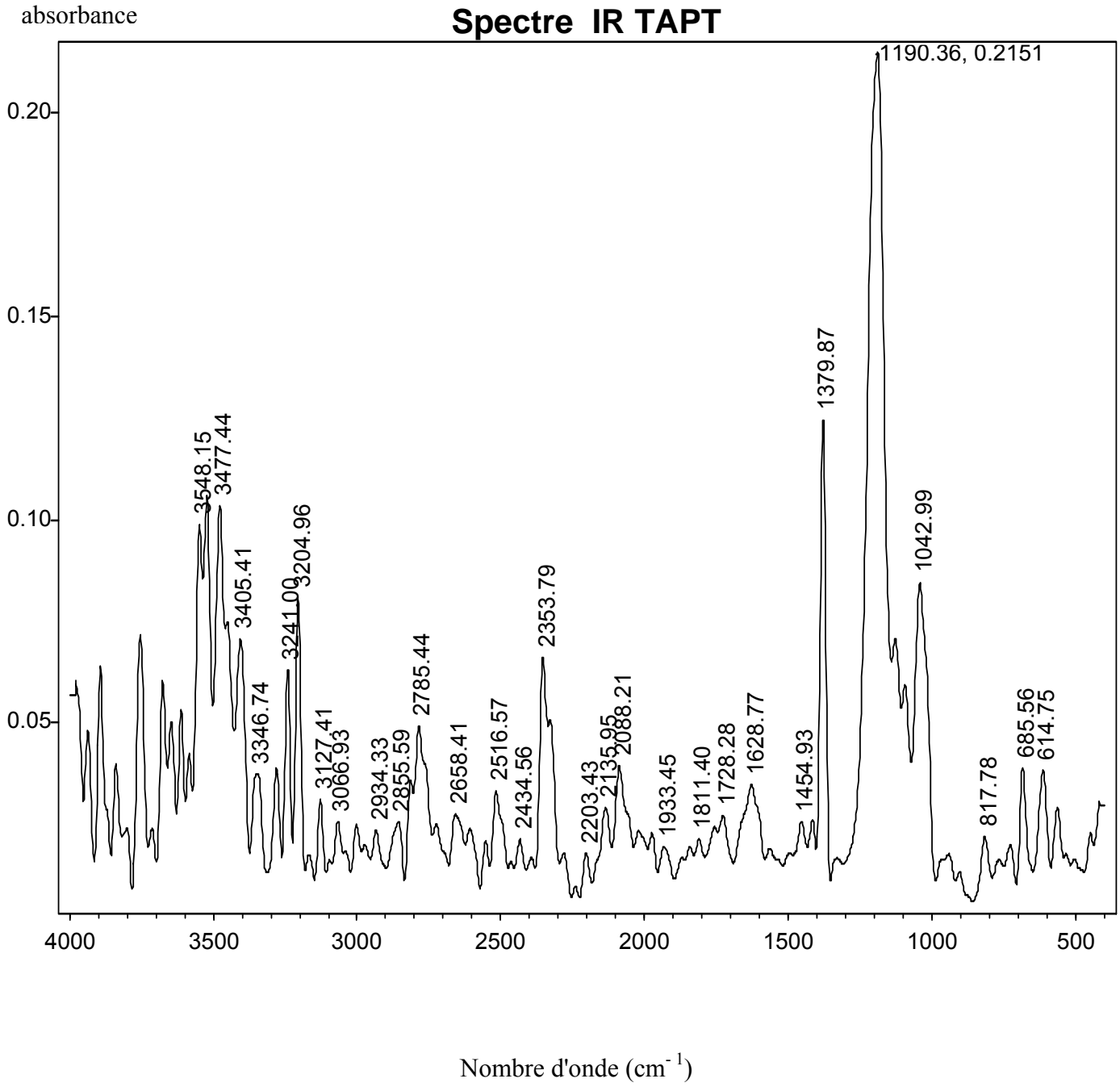


Tableau 3 : Interprétation des spectres IR du TATP

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	v Liaison (cm ⁻¹)	Groupe fonctionnel
1	614	700-600, (C-S) très faible	C-SO ₂ -OH
2	1043	1090-990, (S=O), Forte	R-SOOH
3	1190	1230-1120, (SO ₃), forte	R-SO ₃ +H ₃ O ⁺
4	1728,1811,1933,2016,,2088,2135,2203,2353,2397,2434,2516,2658,2785,2785	2800-1650, faible	R-SO ₃ +H ₃ O
5	685	710-680, (C-H), forte	Aromatique para distribution
6	817	860-780(C-H), fort def hors plan	Aromatique para distribution
7	1454	1525-1470 Variable	Φ PARA DISTRUB
8	3066	3079-3010, faible,	Aromatique para distribution
9	1380	1385-1380, (C-C) Variable,	Alcane C-(CH ₃) ₂
10	1629	1680-1620, (C=C) Variable	Alcène CCCH=CHCC
11	2855	2865-2843 ; (CH), fort, sym,	Alcane, R-(CH ₃) ₂ -C
12	2934	2936-2916, (CH) fort asy	Alcane R(CH ₂) ₄ -C

absorbance

Spectre IR TAPB

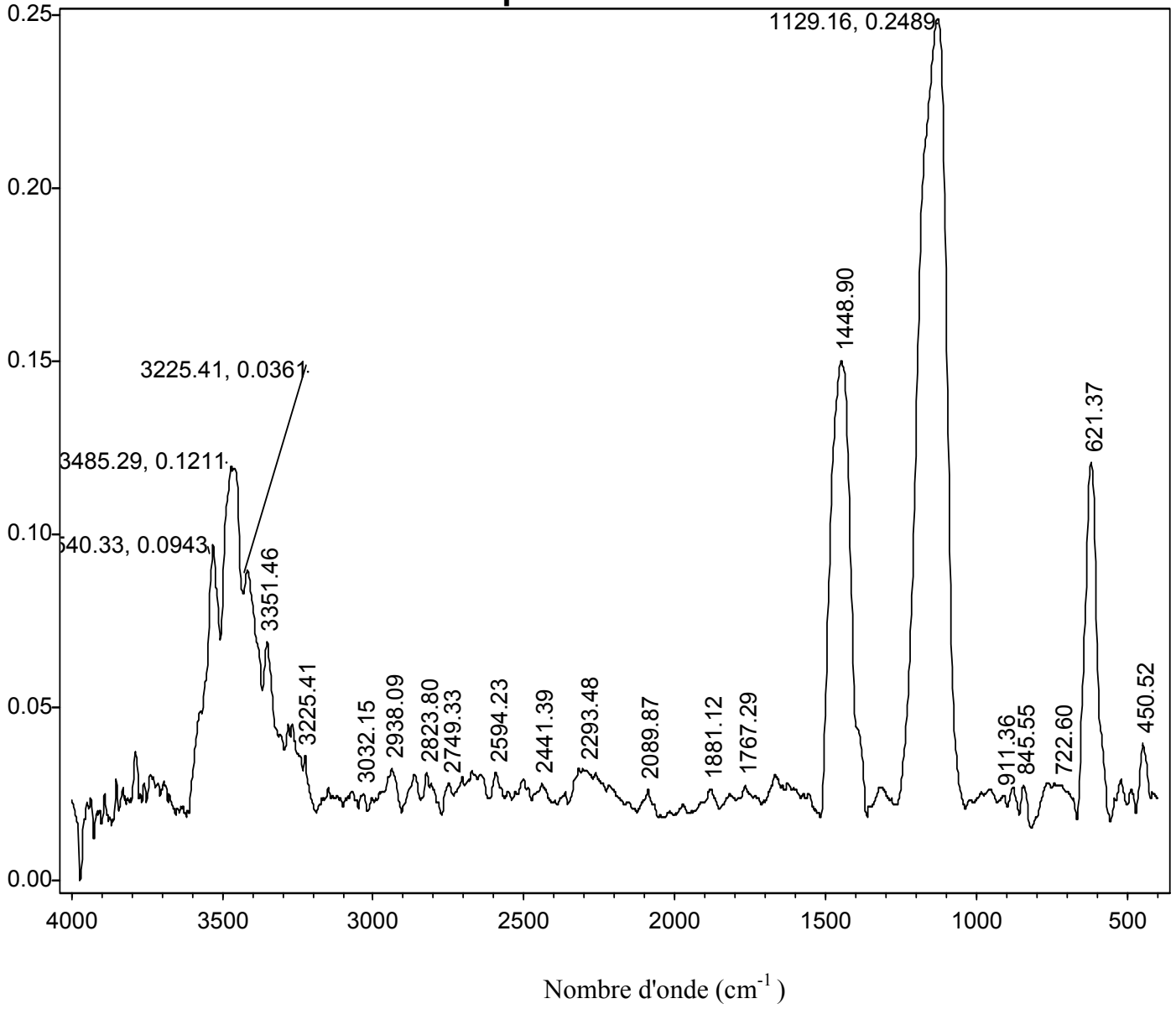


Tableau 4 : Interprétation des spectres IR du TAPB

N°	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	v Liaison (cm ⁻¹)	Groupement fonctionnel
1	450	500-400(S-S) Très faible,	sulfure
2	621	700-600(S-C) très faible,	C-SO ₂ -OH
3	722	Impureté C-C	Hexane, Toluène
4	1129	1120-1230 (SO ₃) , fort,	R-SO ₃ -HO ₃ ⁺
5	1767, 1881, 2089, 2293, 2441, 2594, 2749,	2800-1650 (H ₃ O ⁺) , faible,	R-SO ₃ -HO ₃ ⁺
6	2938	3000-2800(O H) variable,	C-SO ₂ -OH
7	845	860-780 (CH) fort deux H adjacente def hors plan	Aromatique para distribution
8	1448	1430-1465 anneau aromatique, moyen,	Para distribution
9	911	915-905 forte (CH=CH ₂) CH ₂ def hors plan	alcène
10	2823	impureté	méthanol
11	3032	3040-3010 (CH), CH=CH ₂ moyen, sym	Alcène

Courbe d'étalonnage pour la détermination de la masse moléculaire moyenne des tensioactifs synthétisés.

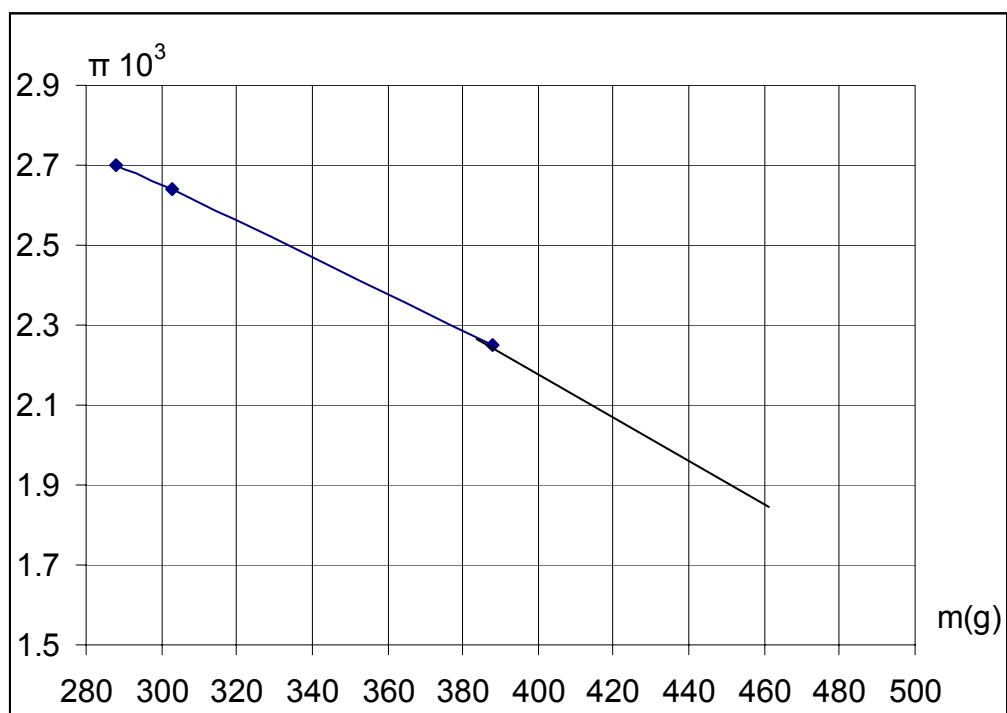


Figure 1 : Evaluation des masses moléculaire par osmométrie.

APPENDICE C
TABLEAUX ET COURBES POUR LA DETERMINATION DE LA
CONCENTRARTION MICELLAIRE CRITIQUE

Tableau 1 : Evolution des conductivités pour les différents tensioactifs synthésisés NaCl=0 et T=25°C.

c(μ S/cm) C(g/l)	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
0	5.5	5.3	7.5	5.6
0.08	33.5	22.3	22.6	19.6
0.16	47.3	39	36	25.7
0.24	61.2	45.9	42.4	27.7
0.32	65.2	52.3	45.6	32.3
0.4	68	57.1	47.3	36
0.6	77.3	68.7	56.5	43.3
0.08	83.7	79.2	64.5	53.2
0.1	96.6	85	68	58.9

Tableau 2 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif kérosène à différentes températures NaCl=0.

c(μ S/cm) C(g/l)	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
0	5.1	5.5	9.2	11.8	13.5
0.08	35.5	33.5	40.6	44.8	48.6
0.16	54.5	48	59.5	64	67.6
0.24	68.8	61.7	71.3	77.6	80
0.32	71.1	65.2	77.3	84	88.4
0.4	72.6	68	79.5	86.6	91.8
0.6	80	74.2	84	88	92.3
0.8	85.7	79.2	90.8	92.8	95.3
1	98.8	90.6	101.8	104	105.9

Tableau 3 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif du pétrole brut à différentes températures NaCl=0.

c(μ S/cm) C(g/l)	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
0	4.9	5.3	9.6	11.6	13.3
0.08	25.6	22.3	31.7	35.4	40.4
0.16	42.6	39	48.4	55.1	62.6
0.2	49.8	45.6	53.2	63.5	73.5
0.32	56.8	52.3	61	67.7	77.4
0.4	62.6	57.1	66.8	72	80.7
0.6	74.9	68.7	79.1	87.8	93
0.8	85.8	79.2	91.4	98.5	103.6
1	93	85	100	104.3	109.2

Tableau 4 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé à partir de la coupe plate format à différentes températures NaCl=0.

c(μ S/cm) C(g/l)	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
0	6.4	7.5	10.01	12.2	13.8
0.08	30.6	26	38.4	41	43.3
0.16	39.7	36	48	51.1	56.5
0.24	46.6	44.4	54.1	57.7	63.7
0.32	49.9	45.6	58.3	62.5	68.5
0.4	54.1	47.3	61.3	67.3	73.9
0.6	63.7	56.5	71.5	78.1	84.7
0.8	74.6	64.5	80.5	87.1	93.7
1	83.2	68	89.5	95.5	101.5

Tableau 5: Evolution de la conductivité en fonction de la concentration du tensioactif synthétisé à partir de la coupe gasoil à différentes températures NaCl=0.

c(μS/cm) C(g/l)	15°C	25°C	35°C	45°C	55°C
0	5.6	7.6	8.2	9.9	11.5
0.08	28.6	19.6	24.8	33.2	37.4
0.16	32.8	25.7	30.3	37.4	42
0.2	34	27.7	32	38.3	42.6
0.32	38.9	32.3	35.7	42.5	46.4
0.4	43.3	36	39.8	47.5	49.7
0.6	50	43.3	48	56	58.7
0.8	60.6	53.2	57.2	65.2	67.3
1	66	58.9	63.5	69.4	70.2

Tableau 6 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés (NaCl =0.5%).

TA c(μS/cm) C 10 ² (g/l)	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
5	36.9	29.9	25.6	15.6
6	49.9	41.4	38.2	25.8
7	65.5	54.7	48.4	46
8	83.0	71.3	71.3	53.6
9	104.4	93.5	85.3	57.3
10	114.1	100	91	61
11	118.6	111.4	96	66.7
12	125.7	120.9	108.8	72

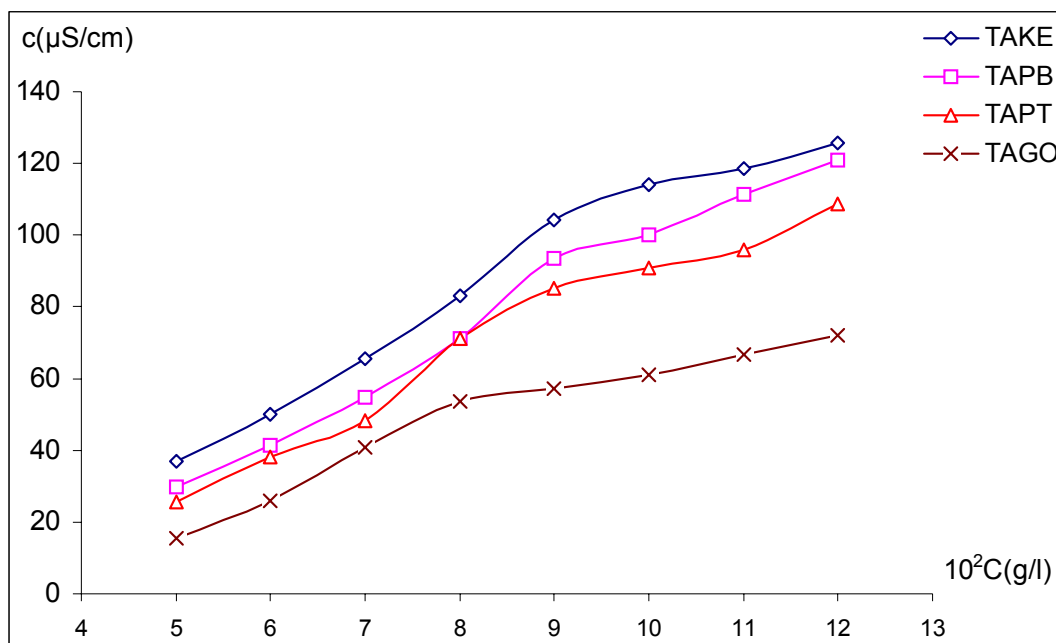


figure1 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés ($\text{NaCl} = 0.5\%$).

Tableau 7 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés ($\text{NaCl} = 1\%$).

c ($\mu\text{S/cm}$)				
C 10^2 (g/l)	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
0.8	107	94	76	54
1	120	109	94	73
2	173	202	161	128
3	264	235	180	142
4	278	243	206	166
5	293	261	232	193.3
6	307	273	256	220

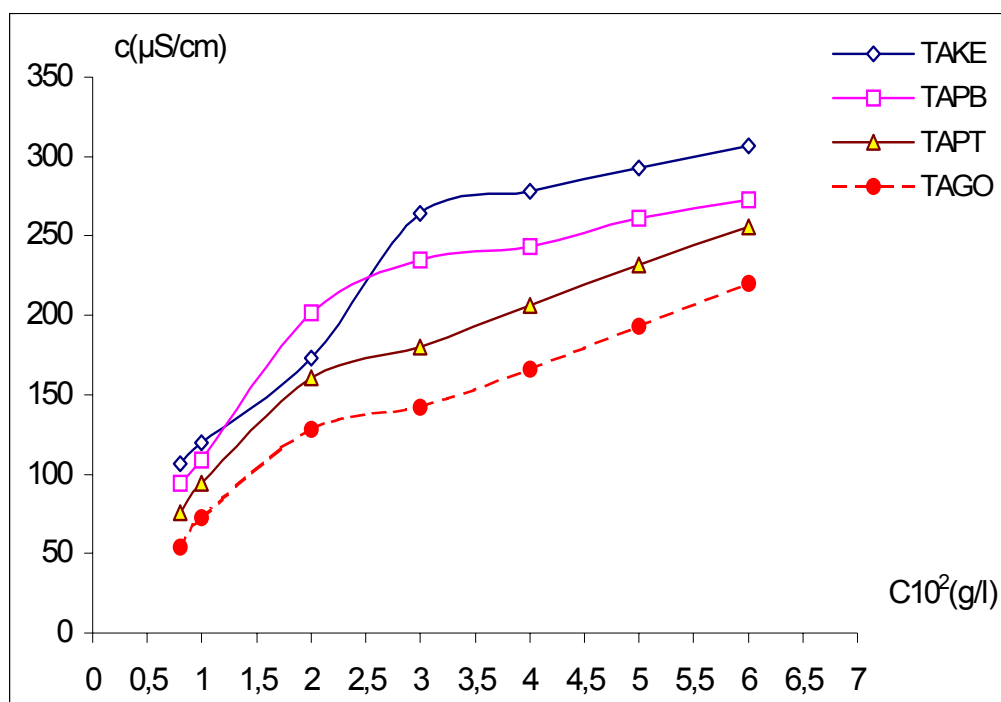


Figure 2 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés (NaCl =1%).

Tableau 8 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés (NaCl =1.5%).

c ($\mu\text{S/cm}$)				
C 10^3 (g/l)	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
0.5	252.3	226.6	192.5	150.9
1	448.1	349.3	320.7	373.4
1.5	577.9	489.1	547.9	445.3
2	708.4	658.7	595	461.7
2.49	840.2	700.3	647.5	486.2
3	892.3	740.4	687.8	530.5
3.5	920.2	760	743.1	575
4	973.5	797.2	825.3	600.2

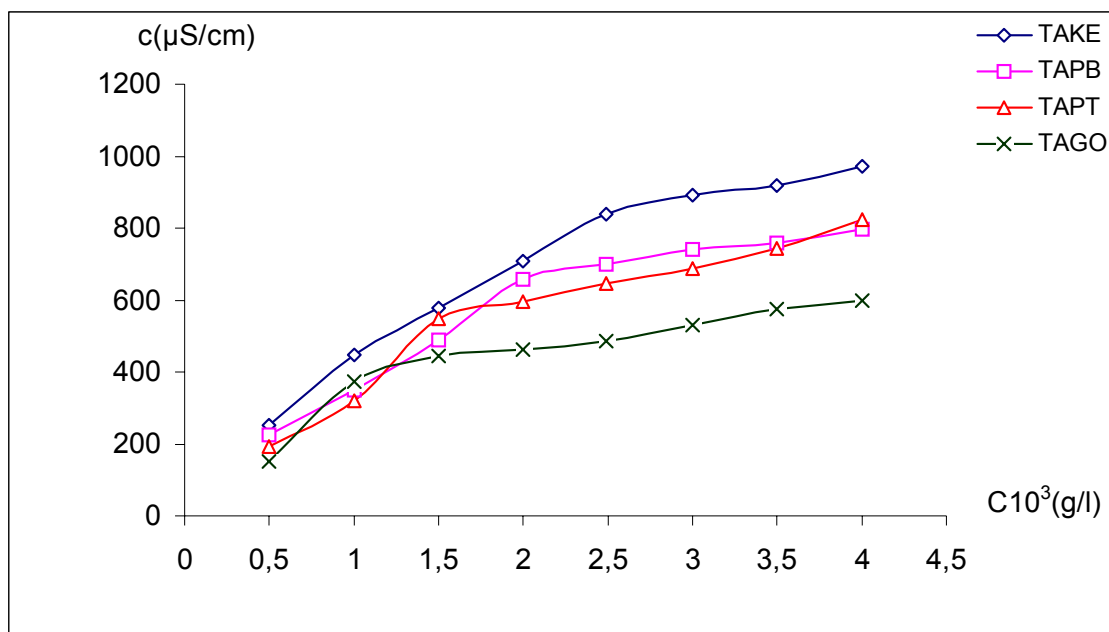


Figure 3 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés (NaCl = 1.5%).

Tableau 9 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés (NaCl = 2%).

c ($\mu\text{S/cm}$)				
C 10^4 (g/l)	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
0.1	15.3	8.5	8	6.5
0.2	20.6	17.6	16.2	12
0.4	28.1	23.6	20.8	13.6
0.6	29.5	26	23.8	16.2
0.8	30.9	27.6	25.7	18.3
1	32	29.8	27.6	22

Tableau 10 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés (NaCl =2.5%).

$c(\mu\text{S}/\text{cm})$ $C 10^5 (\%)$	TAKE	TAPB	TAPT	TAGO
0.5	37.5	36.5	31.4	25.4
1	41.0	38.5	34	29.1
2	48.3	46.3	42	30.9
3	57.5	55.1	52.3	33.7
4	66.5	61.4	55.1	35.7
5	74.9	63.3	59	39.1
6	76.8	66.8	61.9	41.6
7	77.3	68.8	64.3	43.4

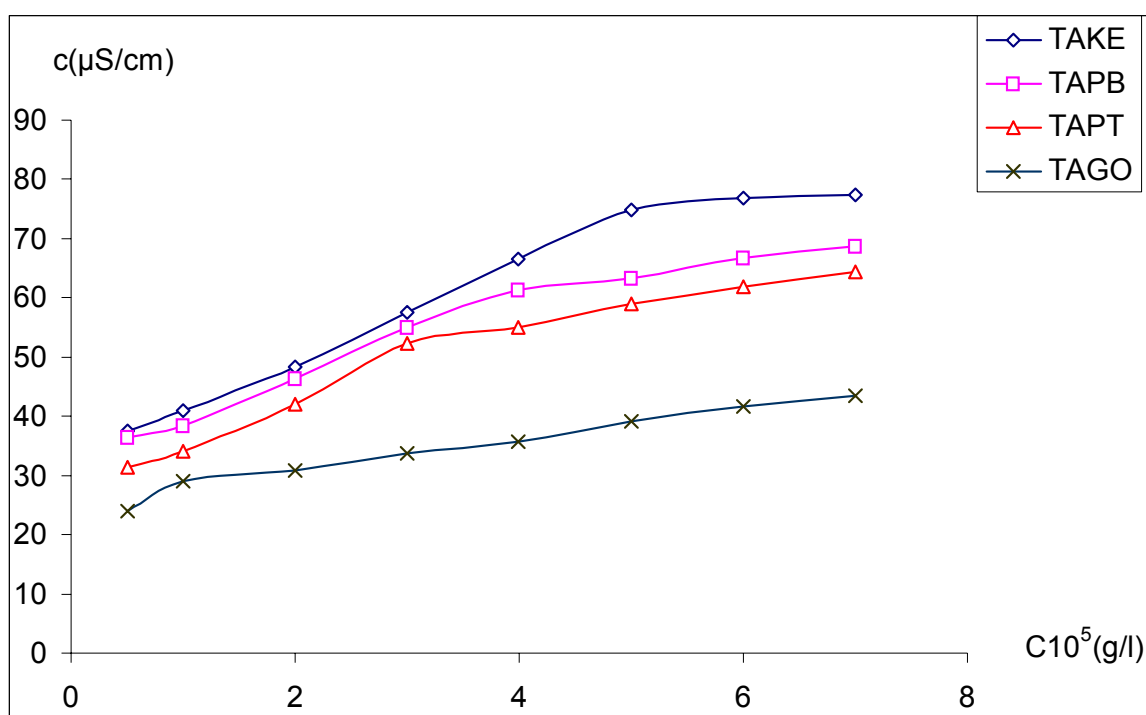


Figure 4 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration des différents tensioactifs synthétisés (NaCl =2.5%).

APPENDICE D

MESURE DE LA VISCOSITE

Le principe du viscosimètre à chute de bille :

On lâche une bille (masse volumique ρ_b , rayon R) dans un liquide visqueux (Viscosité μ , masse volumique ρ) : elle chute sous l'effet combiné :

-de la force de pesanteur : $\rho_b V g = \rho_b (4/3 \pi R^3) g$

-de la Poussée d'Archimède : $\rho_f V g = \rho_f (4/3 \pi R^3) g$

-de la force de frottement : $6\pi R \mu v$ (loi de Stocke)

La force de frottement apparaît lorsqu'il y a mouvement et augmente jusqu'à ce qu'on atteigne une vitesse limite v_{lim} pour laquelle la force de frottement et la Poussée d'Archimède compensent exactement la force de pesanteur :

$$\Sigma F = 0$$

$$(\rho_b - \rho_f)(4/3 \pi R^3) g = 6\pi R \mu v_{lim}$$

$$\mu = 2/9 g / v_{lim} R^2 (\rho_b - \rho_f)$$

Le repère a est suffisamment éloigné du point de lâcher de la bille pour qu'on soit sûr d'être à la vitesse limite entre a et b :

$$v_{lim} = L / t$$

$$\mu = 2/9 g / L / t R^2 (\rho_b - \rho_f)$$

En effet la mesure de v_{lim} serait assez imprécise si on n'opérait pas dans un tube étroit à cause des effets de tangage de la bille autour de sa trajectoire théorique verticale. Mais de ce fait on a des effets de parois qui modifie sensiblement le calcul. De plus, on opère toujours avec le tube incliné. Cependant on vérifie toujours :

$$k (\rho_b - \rho_f) t$$

k : constante d'étalonnage pour une bille donnée et une inclinaison donnée

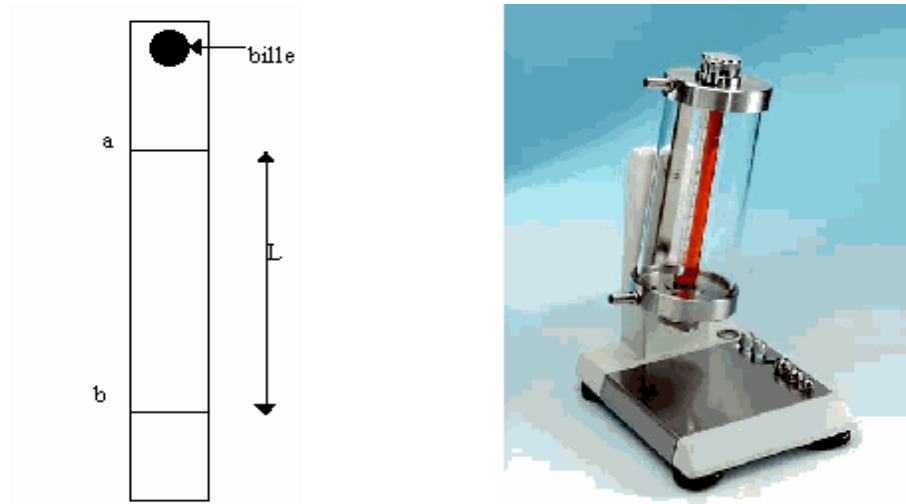


Figure V-16 : représentant un viscosimètre à chute de bille.

Pour la mesure de la microémulsion on pèse un volume v de la solution afin de calculer la masse volumique. On remplit le viscosimètre avec la microémulsion et on note le temps d'écoulement du fluide entre les points a et b . La viscosité du fluide microémulsion sera calculer par la formule suivante :

$$\mu = k (\rho_b - \rho_f) t$$

où K est une constante d'étalonnage de l'appareil pour une bille donnée et pour une inclinaison donnée

calcul de la constante k :

Connaissant que la viscosité de l'eau soit égale à 1 cP à 20°C et sa masse volumique est de 1g/cm³ à la même température, on détermine la constante k

$\rho_b(\text{g/cm}^3)$	$t(\text{s})$	k
2.23	24	0.04

La viscosité des microémulsions formulés à différente concentration en sel est calculer en utilisant la formule suivante :

$$\mu = 0.04 \cdot t(2.23 - \rho_f).$$

APPENDICE E**LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS**

PT	Plat format
KE	Kerosene
GO	Gas oil
PB	Petrole
TAPT	Tensioactif issu de la coupe pétrolière plate format
TAKE	Tensioactif issu de la coupe pétrolière kérosène
TAGO	Tensioactif issu de la coupe pétrolière gasoil
TAPB	Tensioactif issu du pétrole brut
CMC	Concentration micellaire critique
Tk	Température de Krafft
HLB	Balance hydrophile lipophile
O/W	huile/eau
W/H	eau/huile
TA	Tensioactif
COTA	Cotensioactif
WOR	Rapport eau/huile

REFERENCES

1. De Groot, M., U.S. Patent n°1, 823, 439,440 (1930)
2. Larde, M., Briant, J., Labrid, J. et Marie, C., “ Quelques aspects des phénomènes interfaciaux dans le déplacement de l’huile par l’eau en milieu poreux. ”, Revue IFP , XX, 2, (1965), 253 p
3. Kane, T., “ Matière première procédés de fabrication; méthodes d'analyses et tensioactifs commercialisés. ”, Séminaire sur les tensioactifs; Henkel , Alger (1986).
4. Marco, L., “ Sulfonation et Sulfation. ”, Technique de l’ingénieur, J.5 740, (1996), 2 p.
5. Ollevier, T., “Chimie organique II. ”, CHM-19078
[http://www.chm.ulaval.ca/tollevier/CHM-19078/aromatiques\(1\).pdf](http://www.chm.ulaval.ca/tollevier/CHM-19078/aromatiques(1).pdf)(aromatique lolivité), (01/02/2003), 11-20
6. Robert, P., Scctaf, J.P., “ Chimie Industrielle ”, chapitre.5, 2^{ème} édit Dunod Paris (2002), 664 p.
7. Yahoo! Encyclopédie - le benzène.htm
http://fr.encyclopedia.yahoo.com/articles/do/do_4179_p1.html#do_4179.100
(Yahoo encyclopédie des hydrocarbure).
8. Peter, K., C, Volhardt.S., Nail, S., “ Traité de la chimie organique.”, DeBoeck Université, 3^{ième} édit, (1999), 664 p.
9. Hornback, J.M., “Organic Chemistry.”; Brooks-Cole: Pacific Grove, California, (1998), 1256 p.

10. Modler, R. F., Rene, W., and Yuka, Y., « Linear alkylate sulfonates » CEH Marketing Research Report, février 1996. published by the Chemical Economics Handbook—SRI International (1998), 1-20.
11. Kranz, P., Benhaddou, R., Garnet, R., “ Introduction à la chimie organique.”, édit Dunod, Paris (1999).
12. Les hydrocarbures aromatiques en chimie organique.htm
<http://www.univ-tln.fr/~gfev/Aromatiques/benzeniques.htm>
13. Dupuis, G., “ Cours de chimie organique Benzène & composés aromatiques.”, Lycée Faidherbe de Lille. (septembre 2002)
14. Murry, J..Mc., “ Chimie organique Les grands principes. ”, Cours et exercices corrigés.1^{ère} edit Dunod, Paris (Mars 2000).
15. Le benzène les aromatiques. www.ac-nancyMetz.fr/enseign/physique/CHIM/Jumbert/Aromatique/Benzène.htm
16. Gressier, J.C., “Introduction aux mécanismes réactionnels”, 29/09/98
hornof@eng.uottawa.ca<hornof@eng.uottawa.ca>neale@eng.uottawa.ca<neale@eng.uottawa.ca>neale@eng.uottawa.ca>neale@eng.uottawa.ca
17. Deug, S.V. et Prepas, S.M., “Introduction à la chimie organique.”, PCEM edit Dunod (2000) p170.
18. Ch. générale et Réactivité avec exercices et corrigés et tests d'autoévaluation licence de Chimie ou de Sciences Physique
hornof@eng.uottawa.ca<hornof@eng.uottawa.ca>neale@eng.uottawa.ca<neale@eng.uottawa.ca>neale@eng.uottawa.ca>neale@eng.uottawa.ca.
19. Substitutions électrophiles-Annex 2, université du Maine- Faculté des Sciences.
www.educnet.education.fr/mchimie/chi-org/viel/aromatique.pdf

20. Chap.11- Aromatiques – 4. SE / 4.6. Substitution des dérivés du benzène / 5.6.1. règles d'orientation et de réactivité
<http://nte-serveur.univlyon1.fr/nte/walchschofer/1%E8re%20ann%E9e/fichierspdf/mardi%2012-11-02.pdf> le mardi %2012-11-02 diapos de cours chimie organique – mardi 12 novembre 2002.
21. Bayle, j. p., Pechine, J .M., “chimie organique.”, nouveaux programmes des DEUG scientifiques et classes préparatoires édition Dunod (1995)
22. Les hydrocarbures aromatiques <http://membres.lycos.fr/nico911/chorga.html> 16/05/2003
23. Panico, M. , “ Introduction à la synthèse organique.”, ed , Hermann, (1985).
24. Jakobi, G., Lohr, A., Schwuger, M.J., Jung, D., Fischer, W.K., Gerike, P., Kunstler, K., “ Detergents. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Fifth, ”, completely. (1985)
25. Ghezali, S., “ Les tensioactifs et leur application dans l'industrie pétrolière.”, Séminaire IAP Boumerdes 29-31 décembre (2001)
26. Ho Tan Tai, L., “ Détergents et produits de soins corporels ”, Dunod, Paris. (1999)
27. Salager, J.L., “ Surfactifs types et usages.”, laboratoire de formulation, Interface Rhéologie et Procédés, Universidad de Los Andeses Facultad de Ingenieria.. Cahier FIRP N° F300-A Module d'enseignement en phénomènes interfaciaux en français Escue de Ingenieria Quimeca (Mérida-Vénézuéla) Version 2, (Aout 2002), 2p.
28. Sébastien, J., “Les systèmes autoémulsionnant pour l'administration orale de principes actifs lipophiles : influence de la formulation sur les aspects biopharmaceutiques.”, Faculté de pharmacie de Chantenay-Malabry. Université Paris XI Unité de formation et de recherche, Garrigue 2001-2002

29. Lynn, J.L., Bory, B.H., “ Surfactant In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”, 4^{ième} édit. J.I. Kroschwitz, Ed. John Wiley & Sons, New York, NY (1996), 478-541
30. Oldenhove de Guertechin, L., “ Surfactants Classification. ”, In: Handbook of detergents, G. Broze, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, NY (1999), 7-46.
31. Lavoué, Jérôme., Bégin, Denis., Gérin, M., “ La substitution des solvants par les nettoyeurs aqueux : Le dégraissage des métaux ”, Bilans de connaissances ; ed. irsst. Université de Montréal,(Mars 2002),14-21
32. Cox, M.F., “Surfactants. In: Detergents and Cleaners”, : A handbook for formulators, R.K. Lange, Ed. Hanser Gardner Publications Inc., Munich (1994), 43-89
33. Peterson, D.S., “Practical Guide to Industrial Metal Cleaning. ”, Hanser Gardner Publication, Cincinnati, OH (1997)
34. Laughlin, Mc., Zisman, M.C.A.S., “The Aqueous Cleaning Handbook. ”, The Morris-Lee Group, Rosemont, NJ Publishing (1998)
35. Strass, F., “ L'effet maximal pour une quantité minimale.”, Hoechst High Magazine(1992)
36. Desnoyers, J., “ Les tensioactifs: un marché en évolution. ”, Centre de recherche industriel du Québec page consultée le 07/03
<http://www.ocq.qc.ca/criq/tensioactifs.html>
37. Schick, M. J., “Noionic Surfactans. ”, édit. Marcel Dekker, New York (1967). 2^{ème} Edition avec des nouveaux sujets (1988)
38. Pore, J., “émulsion microémulsion ; émulsion multiples”, édit techniques des industries des corps gras; (1992), 42-56

39. Chitour, C., "Physico-chimique des surfaces.", V. 1, Les interfaces liquide-liquide et gaz liquide,(1992) p.43
40. Amorkane, R, "matière, procédés de fabrication,propriétés phusico-chimiques", Séminaire sur les tensioactifs , Henkel Alger ; (1986)
41. Mathias., " Soaps and Detergents. ", In: Occupational Skin Disease (Third edition), R.M. Adams, Ed. Grune & Stratton, New York, NY. T.C.G. (1999), 353-370
42. Tension superficielle Kibron microtensiometers and langmuirtroughsDernière mise à jour 18 septembre 2003 par aapi@Kibron.com http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/physique/Tp-phys/Term/TP-fluid/Tension_sup.htm.
43. Krafft, F., Wiglow. H., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 2566 (1895).
44. Berthod, A., " Mise au point des structures physicochimiques des milieux dispersés, micelles, émulsion et microémulsion ", j. chem phys 80 (5) Lyon (1983).
45. Drew, M., "Surface interface and colloids principes and applications" second edition WILEY-VHC, Etat unis, (1999), 109-114.
46. Kim, J.S., Song. P.L. and Hammond. S., " Colloid and surface., Sci"., (1982),V.4, 147p.
47. Mittal, K.L. et .Mukerjee, P., Ref.B, v .1, (1977) , 1 p.
48. Paquot, M., " Nanostructures et fonctionnalités des tensioactifs naturels. ", Gembloux faculté, Belgique, (septembre 2003), 2-4
49. Berillant, J., " Phénomène d'interface Agent de surface principes et modes d'actions. ", edit technip ,Paris (1989)

50. Griffin, W.C., " Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants, ", J. Soc. Cosmet. Chem. 5, (1954), 249-256.
51. Puisieux, F., Seiller, M., "Les systèmes dispersés.", I. Agents de surfaces et émulsions, Ed. Tec&Doc, Galinica , Lavoisier, (1983)
52. Aspect thermodynamique des phénomènes d'interface.
http/tension sup int\Le système micellaire
inverse_fichiers\finteficial\Thermodynamique et phénomènes d'inter.
53. Schwartz, A.M., Perry, W., "Chimie et technologie des agents tensioactifs.", édit Dunod, Paris (1958).
54. Eastoe, J., Nave. S.A., Downer., P. Rankin. A., Tribe. K., Penfold. J, "Adsorption of ionic surfactant at the air-solution interface", Langmir, 16, (2000), 4511-4512.
55. Stockes, R.J., Evans, D.F., " Fundamentals of intarfacial engineering. ", Ed. Wiley. VCH.INC, Newyork (1997).
56. Conseil Mondial de l'énergie, Perspectives énergétiques mondiales, Houston, (septembre 1997), 2020-2050.
57. Académie des sciences, CADAS, Rapport commun n°8, la recherche scientifique et technique dans le domaine de l'énergie, (1997).
58. Charpin, J.M., Dessus, B., Pellat, R., " Etude économique prospective de l'énergie nucléaire. ", Rapport au Premier Ministre, la Documentation Française, Paris (2000).
59. Tissot, B., Montader, L., Richard, V., Recent changes and future directions in R & D for Exploration-Production, Am. Assoc. Petrol. Geol. Int. Conf. Nice,(septembre 1995).
60. Bernard, Tissot., " Quel avenir pour les combustibles fossiles ? ", Commission Nationale d'Evaluation, 39-43, Quai André Citroën, 75015 PARIS, France Article

rédigé à l'invitation du Comité de lecture. Reproduction de l'article paru aux comptes rendus de l'Académie des Sciences. T333, n°12, série Iia, numéro spécial "Energies et climat", (2001), 787-796.

61. Du pétrole et des idées ... Phases Magazine, N° 16 CEA DSM MAI 1997.
62. Taux de récupération <http://www.quid.fr/WEB/ENERGIE/Q052770.HTM>
63. Cosse, R., "Gisements Forage-Production-Gisement.", à l'E.N.S.P.M. FI (1988), A.Leblond Institut Français du Pétrole.
64. Briant, J., "Mesure des très basses tensions interfaciales et d'angle de contact sous haute pression et température élevée", Revue de l'IFP N°40, (1985).
65. Neuman, H.J., Lame, B.P., "Petroleum emulsion-microémulsion and micellar solutions, Progress.", Colloid & polymer science, V.77, (1988), 123-126.
66. Broze, G., "Mechanisms of Soil Removal.", In: Detergents and Cleaners: A handbook for formulators, R.K. Lange, Ed. Hanser Gardner Publications Inc., Munich (1994), 29-43.
67. Kaler, E.W., "Basic Surfactant Concepts.", In: Detergents and Cleaners: A handbook for formulators, R.K. Lange, Ed. Hanser Gardner Publications Inc., Munich (1994), 1-28.
68. Robbins, M.I., "Micellization, solubilization and microemulsion.", V.2, ed K.L.Mittal Plenum Press, New York (1977), 713 p.
69. Rosano, L., Chaux. M., "microémulsions systèmes.", M. Dekker-INC- V.24 (1988).
70. Langerin, D.J., Mennier, A.M., "Microémulsion revue de la recherche.", N°167, Caobot (1985).

71. Prince, C., "Micellization, solubilization and microemulsion.", KL Mital, Ed pelnum press, V.1, (1977), 45 p.
72. Le Perchec, P., "Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection.", CNRS Editions/Nathan. (Mars 2003).
73. Aristotelis, X., thèse de doctorat l'université de Nancy (1985).
74. Ruckenstein, E., chem.Phys. lett. 57, 517, (1987)
75. Maritini, M. et Seiller, M., " Forme Pharmaceutique pour Application Locale .", Edit. Tec et Doc, Paris (1996).
76. Laughlin, R.G., The aqueous phase behaviour, Edit Academic press, London (1994).
77. Winsor, P.A., Trans Faraday Soc, (1948).
78. Salager, J.L., Anton. R.I., Andrez. J. M., Aubry J.M., " Formulation des microémulsions par la méthode du HLD.", Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2 157, (2003), 1-20.
79. Ober, R., Taupin. C., j.Phys.Chem., (1980), 84 ,2418p
80. Bourrel, M. et Schecheter. R.S., " Microemulsions and related systems. ", ed M. Dekker (1988).
81. Salager, J.L., Microemulsions In Handbook of detergents - Part A : properties. G. Broze éd., Surfactant Science Series M. Dekker, V. 82, chap. 8, (1999), 253-302
82. Bourrel, M. et Chambu, C., " The rules for achieving high solubilization of oil and brine by amphiphilic molecules. ", Soc. Pet. Eng. J., 23, p. 327-338 (1983). enhanced oil recovery. chap 15, 305-329.

83. Shinoda, K. and Kunieda, H., "Phase properties of emulsions : PIT and HLB. Dans Encyclopedia of emulsion technology. ", Becher (P) (éd.). V. 1, M. Dekker, New York (1983).
84. Wade, W.H., Morgan, J., Jacobsön. J., Salager. J.L. & Schecheter. R.S., "Interfacial Tension and Phase Behavior of surfactant Systems. ", Paper SPE6844, Second Annual Fall Meeting, Denver, (October 1977).
85. Healy, R.N., Reed. R.L. & Stenmark. D.G., " Multiphase Microémulsions Systems. ", Soc. Pet. Engr. J., (juin 1976), 147p.
86. Shah, D.O. & Walker. R.D., " Research on chemical oil Recovery Systems. ", Third Semi-annual Report, Dec. University of Florida, Gainesville, Florida 32611, (1976).
87. Stenmark, R.S. et Wade. W.H., "Research on tertiary recovery. ", University of Texas at Austin, Texas 78712, Annual Report (1976).
88. Ruth, H., Attwood. D., Ktisis. D. and Taylor. C. J., Phase studies and particle size analysis of oil-in-water phospholipid microemulsions. Int J Pharm 116 (1995), 253-261.
89. Zecchino, J. R., Krishnaswamy, N., Clement, P. A., Vargas, A., "Oil-in-Water Emulsions Containing Polyethylene.", U.S. Patent 5,008,100, Elizabeth Arden Co., (April 1991).
90. El-Nokaly, M., Hiler, G., McGrady, J. , " Solubilization of Water and Water-Soluble Compounds in Triglycerides, in Microemulsions and Emulsions in Foods. ", (M. El-Nokaly, D. Cornell, Eds.), ACS Press, Washington, DC, (1991).
91. Friberg, S. et Prog, J., Coll. Polym. Sci, 63, 1, (1978)
92. Pavlov, B. et Terentiev, A., "Chimie organique.", édit Dunod, Paris (1977), 81 p.

93. Combustibles liquides “ Détermination du point d'aniline et d'aniline "en mélange" des produits pétroliers. ”, Norme française homologuée, NF M07-021 (MAI 1970).
94. Dermoune, F., “ Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions pétrolière lourdes ”, Thèse de magistère. Laboratoire de valorisation des énergies fossiles. Dpt de génie chimique, Ecole polytechnique (1991).
95. Rosen, M.J. , “Surfactants and interfacial phenomen”, 2nd ed, Wiley New york, (1989).
96. Correction des températures d'ASTM.IP « Petroleum measurement tables. » Metric édition TABLE53, london (1953).
97. Roux, F. , “ Lubrifiants. ”, Technique de l’ingénieur, B 591.(1986).
98. Gilbert, E., “Sulfonation and sulfatation. ”, Allied chemical corp.,19.
99. Kachmar, OS., Badan, A.N., Kachmar, B.V. and Kopchik, P.D., Khim Tekhnol Topl, Marsel; Chem abstr ; 101(1984) 174206.
100. Gilbert, E ., Veldhuis, B., “ Sulfonation with sulfur trioxyde, Petroleum Lubrifiant Raffinates. ”, Industrial and Engineering Chemistry,(1957).
101. SpectSuite(<http://gfev.univ-tln.fr/Spectro2/SpectroSuite.htm>) 01/2002
102. Spectroscopie infrarouge <http://www.chimie.umontreal.ca/CHM1312/partie2.pdf>
103. cadreIR http://www.ac-nancymetz.fr/enseign/physique/CHIM/Jumber/SPECTRO_IR/ IRCADR.htm
104. Fantanille, M., Gnanou, Y., 2^{eme} et 3^{em}e cycle. Ecole d’Ingénieurs chimie et physico-chimie des polymères, edit Dunod, Paris (2002).

105. EL Nagar, A., “ Influence des électrolytes et des alcools sur l’activité interfaciale des composés tensioactifs en vue d’application à la récupération assistée du pétrole. ”, Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie Paris VI (1978), 15 p.
106. Salager, J.L. et Antín, R., “ Ionic Microemulsions ”, Reprinted from Handbook of Microemulsion Science and Technology, P. Kumar and K. L. Mittal, eds., Dekker, M, New York (1999) Université de Los Andes, Mérida, Venezuela)
107. Abe, M., Schechter, D., Schechter, R.S., Wade, W. H., Weerasooriya.U., Yiv. S., “Microemulsion Formation with Branched Tail Polyoxyethylene Sulfonate Surfactants. ”, *J. Colloid Interface Sci.* 114, (1998), 342-356
108. Healy, R. N. et Reed, R. H., *Soc. Pet. Eng. J.*, 17, 129 (1977).
109. Salager, J. L., Morgan, J. C., Schechter, R. S., Wade, W. H., et Vasquez, E, *Soc. Petrol. Eng. J.*, 19, 107 (1979).
110. Clayden, G. , Warren , W., “ Chimie organique. ”, traduit de l’Anglais par André Pausse, édit De boeck (2003).
111. Salager, J.L., “ Physico-Chemical Properties of Surfactants Water-Oils-Mixtures Phase Behavior, Micoemulsion Formation and Interfacial Tension ”, thèse de doctorat, University of Texas at Austin,(1977).
112. Manferd, H., Herbert. M. , Bernd. Z., “ Méthodes spectroscopique pour la chimie organique. ”, traduction de l’alemand par Jocelyne Sfes, (1997), 27 p.
113. Yalda, R., Mohan Rao. DV., Ram Prasad. K. V. and Chetterji Prabha. R., Indian Institute of Chemical Technologi, Hyderabad 500 007 India “ Petroleum

- sulfonates- chemistry and application in EOR ”, Journal of Scientific& Industrial Research V. 49,5 June 1990), 283-287.
114. David, E., Baldwin, J.R., “ Water Soluble Sulfonic Acid Salt From Petroleum Fractions ”, Canadian Patent N°722.192, 5.(1975).
115. Tanford, C., "Micelle Shape and Size," J. Phys. Chem. 76, 3020-3024 ,(1972) .
116. Huibers, P., “Surfactant self-assembly, kinetics and thermodynamics of micellar and microemulsion system” thèse de doctorat (ph.D), University of Florida (1996).
117. Mazer, N.A., Caray, M.C. et Benadek, G.B. , J. ChimPhys, V. 1, (1977), 359 p.
118. Missel. P.J., Mazer. N.A., Caray. M.C. et Benadek. G.B., J.ChimPhys, V. 1, (1982), 373 p.
119. Puig. J.E., Scriven. L.E. et Davis. H.T., Departement of Chemical Engineering university of minnesota, “Fluid microstructures and enhanced oil recovery”, minneapolis, (1982)
120. JÖSSÖN. B.O., Lindman. B., Holmberg. K., Kronberg. B., “ Surfactants and Polymers in aqueous solution. ”, New York, (1999) , 33 p.
121. Gu. T., Sjöblom. J., “ Surfactant Structure and its Relation to the Krafft Point, Cloud Point and Micellization; Some Empirical Relationships, ”, Colloids Surf. 64, (1992), 39-46.
122. Matsuki. H., Ichikawa. R., Kaneshina. S., Kamaya. H., Ueda. I., “Differential Scanning Calorimetric Study on the Krafft Phenomenon of Local Anesthetics, ”, J. Colloid Interface Sci. 181, (1996), 362-369.
123. Pérez. M., Zambrano. N., Ramirez. M., Tyrode. E., and Salager. J.L., “Surfactant-Oil-Water Systems near the Affinity Inversion.”, XII. Emulsion Drop J. Dispersion Science and Technology, (2002) 23 (1-3), 55-63

124. Binks. B.P., a, Espert A. a, Fletcher. P.D.I. a, Soubiran. L, b “Surfactant and Colloid Group”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 212, (2003) 135- 145
125. Salager. J. L., Loaiza-Maldonado. I., Miñana-Pérez. M. and Silva. F., “Surfactant-oil-watersystems near the affinity inversion part I: Relationship between equilibrium phase behavior and emulsion type and stability.”, Disp. Sci.Tech, 3(3), (1982), 279-292.
126. Walter. W., Sandvik. E., “Tertiary Surfactant Flooding : Petroleum Sulfonate Composition-Efficacy Studies.”, SPE Minograph series, V. 1, (August 1973),191 p.
127. Treiner. C., “Composés tensioactifs en solution aqueuse : Notion sur le phénomène d’adsorption de la micellisation et de la solubilisation.”, par CNRS (1989).
128. Salager. J. L., M. Miñana-Pérez, J. M. Andérez, J. L. Grosso* and C. I. Rojas, “Surfactant –oil-water systemsnear the affinity inversion Part II : Viscosity of emulsion systems.”, Lab. FIRP, School of Chemical Engineering Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela J. Disp Sci.Tech, 4(2), (1983), 161-173
129. Nielloud. F., Gilberte. M . M., “ Pharmaceutical Emulsions and Suspensions.”, edite par Laboratoire de Technique Pharmaceutique Industrielle Université Montpellier I Montpellier, France Marcel Dekker, INC. NewYork – Basel (2000), 72-125
130. Wade W. H., Morgan J. C., Schechter R. S., Jacobson J. K. et Salager J. L., Soc. Pet. Eng. J., 18, (1978), 242p.
131. Extrait de Manuel de contrôle de qualité ; Entreprise Nationale des détergents et des produits d’entretien, siège sociale Sour el ghozlane, unité détergent Regaia (avril 1985).