

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
N° :



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Chimie
OPTION : Chimie Organique

*Mémoire présenté pour l'obtention
du diplôme de Master Académique*

Réalisé par:

Loughlalti Akram

Intitulé

RECUPERATION DU PETROLE PAR RUPTURE D'EMULSIONS

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Mr: Terchi Smail **Président** Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Mme: Melouki Azeddine **Examineur** Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Mr:Hadi Debih **Encadreur** Université Mohamed Boudiaf- M'sila

Année universitaire : 2020/2021

Remerciements

Dieu merci pour nous avoir aidés à réaliser ce modeste travail. Nous tenons à remercier vivement Dr. hadi debih notre promoteur qui a fourni des efforts énormes, par ses Informations ses conseils et ses encouragements.

Nous tenons également à remercier messieurs les membres de jury pour l'honneur à juger ce travail.

Nos remerciements vont aussi aux professeurs, enseignants et administrateurs du département de chimie

Nos plus chaleureux remerciements pour tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Avec l' aide de dieu tout puissant ,j'ai pu achever ce modeste travail

Je dédie ce travail a :

Mes très parent ,pour leur soutien et tout les efforts qu'ils m'ont donné le long de mon
parcours et Je leurs souhaite donne et longue vie

A mes frères et ma chère sœur

A toute les familles loughlalti (maman,papa ,mes frées)

A 'touts les amis : Amer. Lamro. Omar.AbdallahMS.Younes

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science et à tous ceux qui utilisent la
science

Pour le bien et la prospérité de l'humanité

Résumé

La production de pétrole s'accompagne quasiment systématiquement d'une production d'eau provenant du gisement. Lors du transport de la tête du puits aux installations de surface, ces deux fluides immiscibles traversent des zones d'agitation intense (pompes, vannes, coudes ...) qui conduisent souvent à la formation d'une émulsion eau-dans-huile (E/H). Selon le degré d'agitation et la nature de l'eau et de l'huile produites, les émulsions formées peuvent se séparer naturellement en quelques minutes. Toutefois, dans certains cas, leur séparation peut nécessiter plusieurs semaines si aucun traitement ne leur est appliqué. La présence d'émulsions stables engendre différents problèmes du point de vue de la production mais aussi lors des étapes de raffinage. En production, l'augmentation des coûts de production due aux installations et aux produits de traitement ou encore la baisse du rendement en raison de la durée des opérations de traitement peuvent être citées. Il est donc important pour les pétroliers et les raffineurs d'identifier les composés chimiques du brut responsables de la stabilité des émulsions E/H formées et de comprendre les mécanismes de formation et de stabilisation de ces émulsions.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres. **Le premier chapitre** traitera la partie production et récupération assisté du pétrole, les problèmes rencontrés par les pétroliers en production et en raffinage suite à la formation d'émulsions E/H stables. **Le second** évoquera les émulsions, leurs types, leurs formations et leurs stabilités.

Dans le troisième chapitre on parlera des ruptures des emulsions (mécanismes) en utilisant différentes méthodes parmi lesquelles la dispersion par injection de surfactants. On finira par une **conclusion et références bibliographiques**.

Table des matières

Remerciement	I
Dédicace	II
Résumé	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	IV
Introduction générale	01

Chapitre I : production et récupération assisté du pétrole	Page
I . récupération assistée du pétrole brut	03
I.1. La migration des hydrocarbures	03
I.2. La formation des gisements dans les roches réservoirs, sous la roche couvertur	04
I.3 Les propriétés pétrophysiques	07
I.4. Porosité.	08
Chapitre II : Nations et propréter des émulsiosn	
II.1.Micelles et émulsiosn.	11
II.2.Rétention.	11
II.3. Chimie de la dispersion	12
II.3.1. La dispersion liquide/liquide.	13
II. 2.1. La composition chimique des dispersants commerciaux.	14
II.4.Emulsions.	15
II.4.1.Généralités.	15
II.4.2. Composition	16
II.4.2.1. Phases lipophile et hydrophile.	16
II.4.2.2.Emulsifiants.	16
II.4.2.3. Les agents de récupération en surface.	17
II.4.3. Formulation de produit démulsonnants	19
II.5.Les divers types d'émulsions	19
II.5.1. émulsions simples.	19
II.5.2. émulsions multiples	20
II.5.3. Micro-émulsions ou émulsoides	20
Chapitre III :Exemples d'émulsions et leurs ruptures par les tensiactifs	
III.1. Exemple d'émulsions en pétrole.	23
III.2. Études des phénomènes lies à l'interface eau/pétrole.	26
III.3. Tensiactifs	30
II.4. Autres types de tensioactifs.	33
III.5. Modes d'action collectif des tensioactifs	36
Conclusion	40
BIBLIOGRAPHIE GENERALE	41

Liste des figures	Page
Figure. 1.1- Schéma d'un réservoir pétrolier	05
Figure . 1.2- récupération assistée du pétrole	06
Figure . 1.3- Schéma de porosité	08
Figure . 1.4- La porosité d'un substrat poreux et sa conductivité hydraulique K.	09
Figure .1.5- echelle du reservoir	10
Figure . 2.1- représentation des micelles au sein de l'huile	12
Figure . 2.2- Types piégeage. [Sorbie, 1991].	12
Figure . 2.3- émulsion 2 phase	15
Figure. 2.4- Schéma Les parties hydrophile et hydrophobe	17
Figure. 3.1 - Schéma de La molécule d'eau "H2O"	28
Figure. 3.2 - La molécule de triglycéride (huile)	28
Figure. 3.3 - Schéma simplifié d'un tensioactif	29
Figure. 3.4 - Schéma simplifié d'un tensioactif	29
Figure. 3.5 Emulsion eau/huile.	30
Figure . 3.6 - Structure d'un éther oléique polyoxyéthylé	30
Figure. 3.7 - Structure d'un nonylphénol polyoxyéthylé	31
Figure . 3.8 - Structure d'un ester de sorbitol polyoxyéthylé	31
Figure 3.9 : Structure d'un sorbitane polysubstitué par des groupes polyoxyéthyles et une chaîne alkyle	32
Figure. 3.10 - Structure du bis-(2-éthyl-exyl) sulfosuccinate de sodium	32
Figure . 3.11 - Structure du dodécylphényl sulfonate de sodium	33
Figure. 3.12 - Structure de divers tensioactifs à l'interface eau/pétrole (Brochu et al.1986)	38
Figure. 3.13 - Schéma de l'arrangement du mélange Span 80 + Tween 80 +AOT à l'interface eau/pétrole (tiré de Riehm et McCormick, 2014).	39

Liste des tableaux	Page
Tableau .2.1 - Classification des tensioactifs en fonction de leur HLB.	18
Tableau .2.2 - la Taille deux types d'émulsions	20

Introduction générale:

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures dont la composition hétérogène provient de la transformation de la matière organique fossile, animale ou végétale, accumulée au cours des temps géologiques. Cette matière accumulée (appelée kérogène) se mélange aux sédiments minéraux pour former la roche mère. Pendant des dizaines de millions d'années, de nouveaux sédiments s'accumulent et enfouissent la roche mère sous des profondeurs importantes. Lorsque celle-ci se trouve entre 2500 et 5000 m de profondeur, la température environnante permet alors le craquage thermique du kérogène en hydrocarbures pétroliers. Aux profondeurs plus importantes, les hydrocarbures peuvent être craqués en gaz. Les hydrocarbures remontent alors le long des roches poreuses dans lesquelles ils peuvent être confinés si une roche imperméable (roche piège ou roche de couverture) surplombe ces dernières; un gisement est formé. Dans le cas contraire, ils peuvent finir par suinter à la surface et former des mares pétrolières dont on peut trouver quelques exemples au Venezuela et au Moyen-Orient.

Problèmes rencontrés en production:

Lorsqu'un gisement est découvert, une étude poussée de la rentabilité du champ pétrolier est réalisée. Si les prévisions montrent que le champ sera économiquement rentable, son exploitation est entreprise. Le forage des différentes couches sédimentaires puis de la roche de couverture donne un accès direct au réservoir; la pression naturelle, due à la profondeur, permet alors l'écoulement du pétrole dans le puits de production; cette phase de production est appelée *récupération primaire*. La *récupération secondaire* du pétrole intervient lorsque la pression du réservoir n'est plus assez élevée pour acheminer les hydrocarbures dans le puits. Le pompage des hydrocarbures, et l'injection d'eau ou de gaz qui permet d'augmenter la pression du réservoir, sont utilisés pour extraire plus de pétrole du gisement. Enfin, des techniques de récupération améliorée du pétrole (EOR), dites *tertiaires*, permettent une extraction encore plus poussée du pétrole via principalement des méthodes chimiques ou thermiques.

Le présent travail a pour objectifs de donner un aperçu sur la récupération assistée du pétrole et ce du point de vue rupture des émulsions, phénomène souvent rencontré en forage.

Le premier chapitre traitera la partie production et récupération assisté du pétrole.

Le second évoquera les émulsions, leurs types, leurs formations et leurs stabilités.

Dans le troisième chapitre on parlera des ruptures des emulsions (mécanismes) en utilisant différentes méthodes parmi lesquelles la dispersion par injection de surfactants. On finira par une **conclusion et références bibliographiques**.

CHAPITRE I

production et récupération assisté du pétrole

I. Récupération assistée du pétrole brut:

La récupération assistée du pétrole (RAP) est l'ensemble des techniques destinées à accroître les quantités d'hydrocarbures extraites d'un gisement.

Il existe essentiellement quatre techniques différentes pour améliorer la récupération du pétrole et extraire 30 à 60 % du stock, au lieu des 20-40 % récupérables avec les méthodes conventionnelles.

1. Tout d'abord, il est possible d'injecter des gaz (gaz naturel, azote, CO₂) dans le puits pour augmenter la pression et, parfois, réduire la viscosité des hydrocarbures. Les gaz injectés demeurent piégés dans le puits. Cette technique peut donc associer récupération accrue de pétrole et stockage géologique de CO₂.
2. Des solutions chimiques de diluant ou de surfactant peuvent aussi être employées pour réduire les tensions de surface et la pression capillaire dans les puits de pétrole.
3. L'injection de microorganismes sélectionnés est un moyen de réduire la longueur des chaînes carbonées tout en générant in situ des surfactants et du CO₂ qui réduisent la viscosité du pétrole.
4. Enfin, l'injection de vapeur d'eau permet de réduire la viscosité et de vaporiser une fraction du pétrole.

Sans ces techniques, des centaines de milliards de mètres cubes de pétrole ne pourraient être extraits des réservoirs géologiques.

I.1. La migration des hydrocarbures:

A partir de la roche mère où elles sont nées, les molécules d'hydrocarbures, de par leur légèreté, entament un parcours ascendant vers la surface. Elles se concentrent dans les roches poreuses et sont bloquées par les roches imperméables. Ainsi se créent les gisements de pétrole et gisement de gaz.

Dans la roche mère, les hydrocarbures présentent un volume et une pression plus importants que le kérogène initial. Peu à peu, ils sont « expulsés » dans les couches

rocheuses imbibées d'eau qui jouxtent la roche mère. Plus légers que l'eau contenue dans ces roches, le gaz et l'huile se déplacent vers la surface en circulant entre les particules minérales des roches. Ce mouvement lent et continu est appelé migration. Cette migration est difficile. La vitesse dépend de la perméabilité de chaque roche qu'ils traversent et de la taille des molécules (les molécules de gaz ont une ascension plus rapide que les molécules de pétrole). En outre, une partie des hydrocarbures est stoppée, soit parce qu'ils se dissolvent dans l'eau contenue dans les roches traversées (cela affecte surtout le gaz), soit parce qu'ils adhèrent aux grains qui composent ces roches. Ce phénomène se nomme « pertes de migration ». Ces pertes peuvent être très importantes, surtout si l'huile et le gaz parcourent un long trajet au cours de leur progression.

I.2. La formation des gisements dans les roches réservoirs, sous la roche couverture:

La constitution d'un gisement d'hydrocarbures nécessite en premier lieu une roche réservoir. C'est dans ces roches poreuses et perméables que les molécules d'hydrocarbures sont susceptibles de s'accumuler en grandes quantités. Les roches sédimentaires sont formées de particules solides qui se sont déposées dans l'eau d'une mer, d'un océan, d'un lac ou d'une lagune. Selon la taille de ces particules, les roches ne présentent pas le même aspect : les grains très grossiers donnent des graviers, les grains plus petits donnent des sables, les grains les plus fins composent des argiles ou des boues. Au sein des roches, on trouve aussi des espaces vides qui définissent leur porosité : plus le pourcentage de vide est important au cœur d'une roche, plus celle-ci est poreuse, comme la pierre ponce par exemple qui peut contenir beaucoup de fluides (eau, pétrole ou gaz). Les espaces ou pores sont plus ou moins interconnectés entre eux – ce que l'on appelle la perméabilité, qui donne la capacité aux fluides de traverser la roche. L'association de ces deux qualités au sein d'une même roche n'est pas systématique. Les ingénieurs d'exploration pétrolière recherchent les roches réservoirs, appelées tout simplement « réservoirs », qui combinent ces deux qualités : avec une bonne porosité on peut obtenir une grande quantité d'hydrocarbures et avec une bonne perméabilité, l'exploitation sera plus aisée grâce à un déplacement facile des hydrocarbures dans la roche. Mais le gisement d'hydrocarbures ne se formera que si la roche réservoir est surmontée d'une couche de roches imperméables empêchant la remontée verticale du

pétrole et du gaz vers la surface, et qu'elle forme un volume fermé, empêchant leur remontée latérale. On appelle roche couverture cette roche qui fait office de barrière et piège les hydrocarbures. Si les argiles et les couches de sels (évaaporites) cristallisés forment les meilleures roches couvertures, toute roche suffisamment imperméable peut faire office de roche couverture, à l'instar de certains carbonates très compacts.

Une roche réservoir est une formation rocheuse dont la porosité permet l'accumulation de fluides. Cette porosité est naturellement occupée par de l'eau mais, dans des contextes structuraux ou stratigraphiques particuliers, l'eau peut être remplacée par du pétrole ou du gaz naturel.

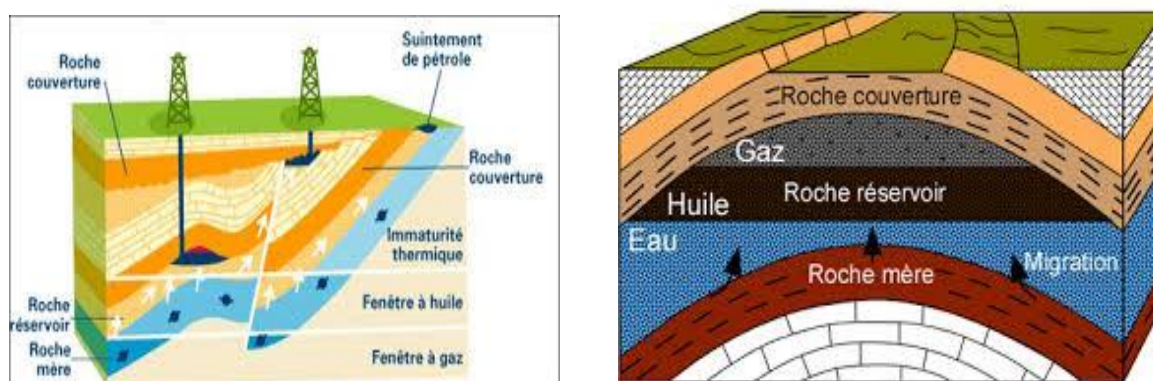


Figure 1.1 : Schéma d'un réservoir pétrolier.

En cas d'absence de roche couverture:

Si les molécules d'hydrocarbures ne sont pas stoppées dans leur ascension, elles transiteront par la roche réservoir et ne pourront pas s'y accumuler. Quand des hydrocarbures liquides ou gazeux parviennent à la surface terrestre au terme de leur migration, ils sont soumis à l'action des bactéries et de l'air ambiant. Cela déclenche des réactions chimiques complexes qui les transforment finalement en eau et en gaz carbonique. Toutefois, dans les cas où les arrivées d'hydrocarbures en surface sont très importantes et plus rapides que le processus de dégradation finale, les molécules d'hydrocarbures les plus lourdes peuvent persister dans le sol sous forme de bitumes très visqueux, presque solides, enfouis à quelques mètres de profondeur. Mais ces gisements de bitume disparaîtront rapidement quand les hydrocarbures cesseront d'arriver à la surface pour les alimenter.

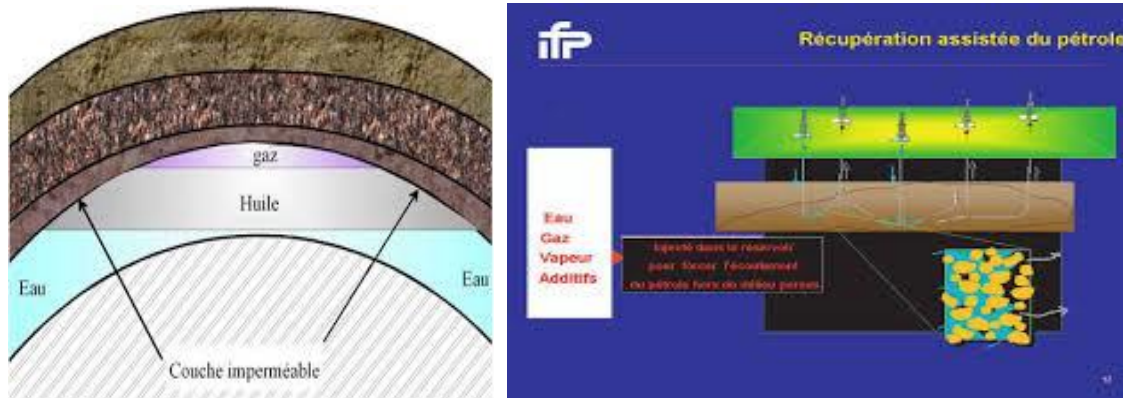


Figure 1.2 : récupération assistée du pétrole

Pour limiter la présence d'émulsions, les pétroliers placent des unités de séparation en amont de la chaîne de production et de transport des fluides, et quand cela est possible, dès la sortie des puits (figure 1.2). Les séparateurs sont des unités, pouvant mesurer plusieurs dizaines de mètres de long, capables de traiter plusieurs centaines de mètres cube de pétrole par jour. De manière à faciliter la séparation de l'eau de l'huile et éviter d'engorger les séparateurs par des émulsions trop stables, des produits chimiques formulés pour casser les émulsions sont injectés en tête de puits. Des unités de séparation, appelées *électro-coalesceurs*, dans lesquelles un champ électrique favorise la coalescence des gouttelettes sont également souvent utilisés pour affiner la séparation.

L'existence d'accumulation de pétrole dans un bassin sédimentaire dépend en premier lieu de l'existence de roches riches en matière organique susceptible de générer du pétrole en quantité importante, cette accumulation résulte d'un enchaînement de plusieurs phénomènes que l'on peut citer comme suit ;

- Dépôt d'une roche riche en matière organique à granulométrie fine et qui présente de bonnes conditions de préservation.
- Transformation partielle de la matière organique en pétrole et en gaz.
- L'expulsion des hydrocarbures de la roche mère, les hydrocarbures peuvent migrer jusqu'à des réservoirs ou ils peuvent se piéger dans des pièges constitués d'une roche perméable (roche réservoir) et ils sont arrêtés par une barrière (roche couverture).

- Roche mère :

Elle est définie comme étant une roche à texture fine d'origine marine, déposée en milieu réducteur renfermant une certaine proportion en matière organique, elle est peu perméable, elle le plus souvent formées par les argiles, marnes brunes à noirs. Dans le bassin d'Illizi les roches mères cambroordoviciennes essentielles sont les argiles microconglomératiques et les argiles de la zone des alternances représentées par des argiles de couleur gris foncé à noire riche en matière organique.

- Roche magasin ou roche réservoir :

On sous-entend par roche réservoir toute roche présentant de bonnes qualités pétrophysiques, (porosité, perméabilité) qui favorise l'accumulation des hydrocarbures.

- Roche couverture :

Toute roche imperméable surmonte un horizon poreux est susceptible de former une couverture pour les hydrocarbures dont le rôle serait l'empêchement de la dispersion des hydrocarbures, cette roche peut être de nature argileuse ou des marnes. Dans le Cambro-ordovicien du bassin d'Illizi la couverture est assurée par les argiles siluriennes et les argiles d'El Gassi et ceux de la zone des alternances.

I.3 Les propriétés pétrophysiques :

L'étude des propriétés pétrophysiques des roches gréseuses constitue un important objectif dans l'exploration et la production pétrolière du réservoir. En effet pour comprendre et prévoir les qualités de la production d'un réservoir, il est nécessaire de connaître les propriétés pétrophysiques (porosité et perméabilité), de repérer les discontinuités naturelles, et d'identifier les processus géologiques qui favorisent leur amélioration. Afin de les incorporer correctement dans des modèles de simulation diagénétique. La porosité et la perméabilité qui sont deux caractéristiques fondamentales d'un réservoir pétrolier, dépendent de toute l'histoire géologique du bassin contenant le réservoir, milieux de dépôt, nature des sédiments, diagenèse, tectonique, etc. c'est pourquoi ces deux variables pétrophysique ne sont pas corrélables.

- La porosité. Définition :

La porosité totale d'une roche se définit comme étant le pourcentage du volume des espaces vides (pores ou fissures) par rapport au volume total de la roche. En production pétrolière, on s'intéresse particulièrement à la porosité connectée, laquelle prend uniquement en compte les vides connectés entre eux et susceptible de contenir des fluides.

Le vide existant entre les grains et les différents ciments a permis de mettre en évidence quatre types de réseaux poreux :

- intergranulaire.

- de dissolution.

I.4. Porosité:

La porosité est l'ensemble des vides (pores) d'un matériau solide, ces vides sont remplis par des fluides (liquide ou gaz). C'est une grandeur physique comprise entre 0 et 1 (ou, en pourcentage, entre 0 et 100 %), qui conditionne les capacités d'écoulement et de rétention d'un substrat (Loi de Darcy). La porosité est aussi une valeur numérique définie..

La porosité est aussi une valeur numérique définie comme le rapport entre le volume des vides et le volume total d'un milieu poreux.

$$\phi = \frac{V_{pores}}{V_{total}}$$

avec :

- ϕ la porosité
- V_{pores} le volume des pores
- V_{total} le volume total du matériau, c'est-à-dire la somme du volume de solide et du volume des pores

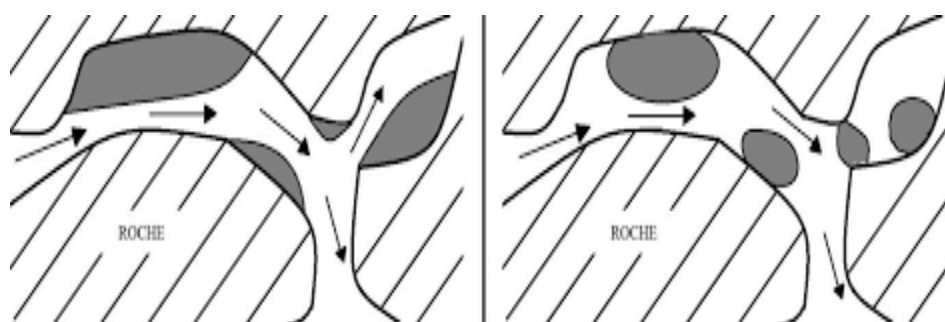


Figure 1.3 : Schéma sur la porosité.

Loi de Darcy:

La loi de Darcy telle qu'elle a été formulée par Henry Darcy en 1856 dans l'appendice D de son célèbre ouvrage Les fontaines publiques de la ville de Dijon, exprime le débit Q d'un fluide incompressible qui s'écoule en régime stationnaire au travers d'un milieu poreux de section A et de longueur L sous l'effet d'une différence de charge ΔH .

$$Q = KA \frac{\Delta H}{L}$$

avec : Q - le débit volumique (m^3/s) filtrant, K - la conductivité hydraulique ou « coefficient de perméabilité » du milieu poreux (m/s), qui dépend à la fois des propriétés du milieu poreux et de la viscosité du fluide, A - la surface de la section étudiée (m^2), $\Delta H/L$ - Le gradient hydraulique, où ΔH est la différence des hauteurs piézométriques en amont et en aval de l'échantillon, L est la longueur de l'échantillon



Figure 1.4: La porosité d'un substrat poreux et sa conductivité hydraulique K .

La porosité et sa conductivité sont notamment déterminées par la taille des grains et la taille des interstices entre ces grains, ainsi que par la communication entre ces interstices. Ici, un même fluide incompressible cheminera plus facilement et rapidement dans la situation 1 que dans la situation 2. En réalité, les pores peuvent aussi parfois se colmater (si le fluide est chargé), ou s'agrandir (si le fluide est solubilisant pour le matériau ; une eau acide dans un substrat calcaire par exemple).

La porosité est l'expression du rapport du Volume de vide (pores) sur le volume total du matériau considéré. Une perméabilité élevée exige une bonne porosité mais l'inverse n'est pas vrai. Une roche très poreuse peut avoir une perméabilité très faible (argiles par exemple). Ce genre de phénomènes trouve son explication au travers de l'équation de Kozeny-Carman. Cette dernière relie la perméabilité à la porosité du matériau au travers de grandeurs statistiques décrivant la géométrie et la répartition des pores

Au sein des roches, on trouve aussi des espaces vides qui définissent leur porosité : plus le pourcentage de vide est important au cœur d'une roche, plus celle-ci est poreuse, comme la pierre ponce par exemple qui peut contenir beaucoup de fluides (eau, pétrole ou gaz). Les espaces ou pores sont plus ou moins interconnectés entre eux ce que l'on appelle la perméabilité, qui donne la capacité aux fluides de traverser la roche.

Au sein des roches, on trouve aussi des espaces vides qui définissent leur porosité : plus le pourcentage de vide est important au cœur d'une roche, plus celle-ci est poreuse, comme la pierre ponce par exemple qui peut contenir beaucoup de fluides (eau, pétrole ou gaz). Les espaces ou pores sont plus ou moins interconnectés entre eux ce que l'on appelle la perméabilité, qui donne la capacité aux fluides de traverser la roche.

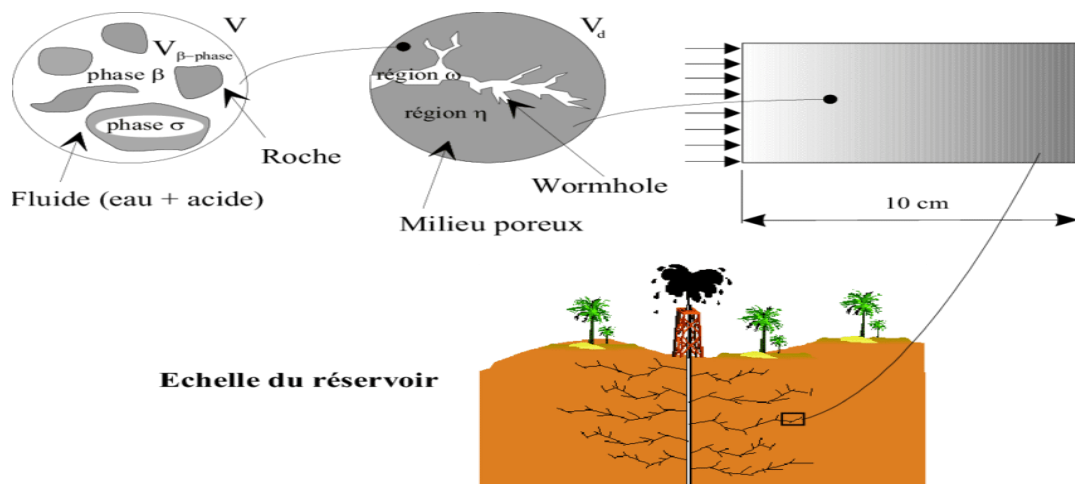


Figure 1.5: échelle du réservoir.

CHAPITRE II

Nations et propréter des émulsiosn

II.1.Micelles et émulsiosn:

Les asphaltènes sont de couleur noire et ils constituent les fractions les plus lourdes du pétrole. La théorie colloïdale considère que les asphaltènes sont dissous au sein du pétrole brut (solvant) avec une couche de résine autour d'eux. Cette résine se comporte comme un agent qui aide à la dispersion des molécules asphaltène dans le solvant, et évitent que les asphaltènes ne soient en contact entre elles et précipitent. Ces agrégats sont appelés micelles et le taux d'agrégation dépendra de la composition de l'huile brute et de son caractère aromatique. Les asphaltènes, constituent un matériau hétérogène en composition chimique et polydisperse en taille d'agrégats. (*Figure 2.1*)

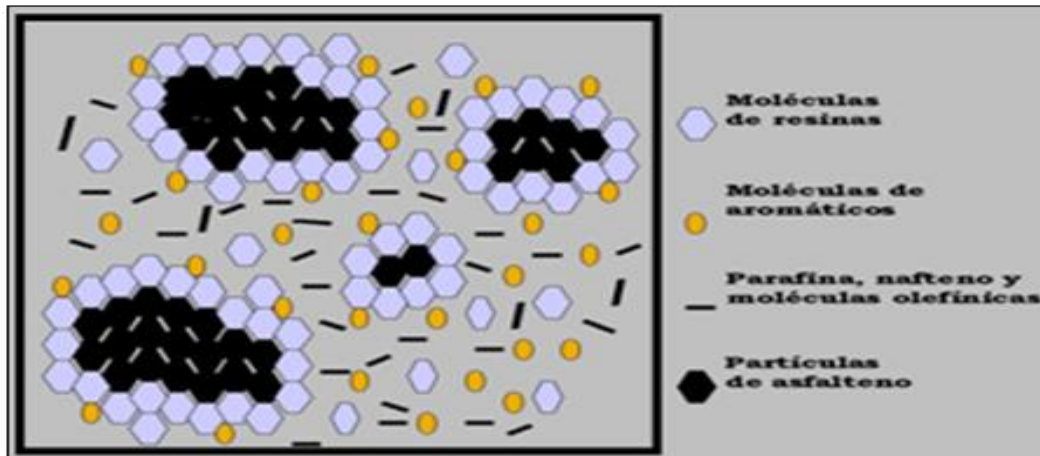


Figure 2.1: représentation des micelles au sein de l'huile.

II.2.Rétention.

La rétention d'un polymère:

La rétention hydrodynamique du polymère dans le milieu poreux est un des principaux facteurs qui détermine l'efficacité de l'injection de polymère. Elle dépend des caractéristiques du milieu poreux et de la concentration du polymère. La rétention correspond au piégeage des macromolécules dans les zones stagnantes du milieu poreux et les pores de faible diamètre. La rétention hydrodynamique est un processus réversible qui varie avec le débit d'injection. Cette rétention donne lieu à une forte augmentation de la pression lors de l'écoulement. Le degré de rétention d'un polymère est déterminé à travers des expériences d'écoulement, de dispersion et de

bilan matière. La figure 2.2.résume les différents mécanismes de rétention du polymère en milieux poreux.

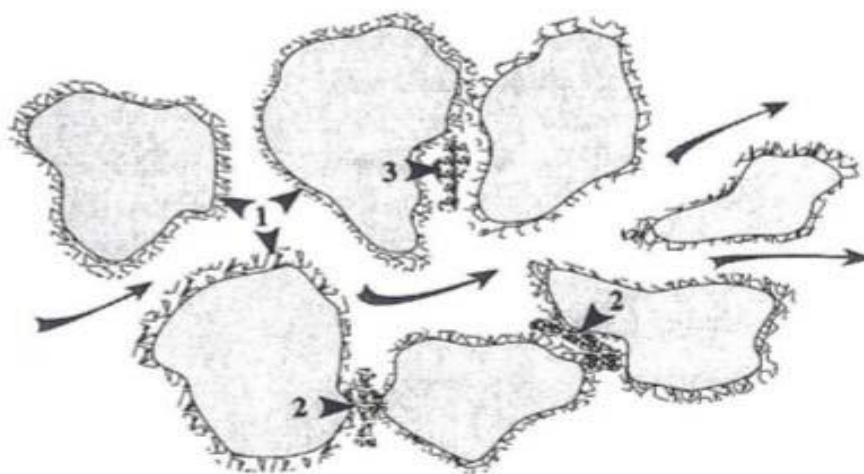


Figure 2.2: Types piégeage. [29].

Explications:

1. l'adsorption résulte d'une interaction entre les molécules de polymère et la surface solide par liaisons physiques (Van der Waals, liaisons hydrogènes) plutôt que de liaison chimiques .Cette interaction provoque une adhésion des molécules à la paroi qui finit par recouvrir la surface solide accessible

2. La rétention par piégeage mécanique a lieu lorsque les molécules de polymères de taille importante vont se loger dans des pores de petites tailles. La rétention conduit à une obstruction de certains pores et à une réduction de perméabilité qui peut être irréversible.

3. La rétention hydrodynamique est difficile à distinguer du piégeage mécanique et correspond au piégeage de macromolécules dans les points stagnants. Cette rétention est réversible et varie avec le débit d'injection.

II.3. Chimie de la dispersion:

La formulation chimique précise des dispersants commerciaux est gardée confidentielle par les fabricants, mais l'identité des différents ingrédients qui entrent dans cette formulation a été largement diffusée dans les travaux scientifiques entourant l'efficacité et la toxicité des dispersants. Dans cette section, nous abordons

les éléments de base et le mécanisme de la dispersion du pétrole dans l'eau ainsi que la nature des composés chimiques qui constituent un dispersant.

II.3.1. La dispersion liquide/liquide:

Quand deux liquides immiscibles sont mis en contact l'un avec l'autre, il y a formation d'une interface dont la structure et la stabilité sont expliquées par des forces de dispersion et des forces d'attraction qui s'exercent entre les molécules de part et d'autre de l'interface. À l'intérieur d'un liquide, chaque molécule est soumise aux interactions de ses voisines. À la surface du même liquide, chaque molécule est en interaction avec un nombre inférieur de molécules voisines. En première approximation, on peut dire qu'une molécule à la surface est liée avec seulement 75% de son énergie de liaison par rapport à une molécule qui se trouve à l'intérieur. L'énergie «dite libre» d'une molécule à la surface d'un liquide est donc plus grande que l'énergie de celles qui se trouvent à l'intérieur. Chaque molécule se trouvant en surface tente de quitter la surface pour réduire son énergie. Il s'ensuit deux phénomènes très importants pour comprendre le comportement de la surface d'un liquide avec l'air et aussi avec un autre liquide: les molécules vont toujours tendre à réduire au minimum la surface de contact du liquide.

- avec l'air ou un autre liquide pour réduire leur énergie; pour augmenter cette surface, c'est-à-dire amener des molécules de l'intérieur du liquid
- vers la surface, il faut fournir une certaine somme d'énergie.

Donc, pour accroître la surface d'un liquide (à température constante), il faut amener un plus grand nombre de molécules à la surface et celles-ci vont résister à un tel changement. Il faut appliquer une certaine force pour y parvenir et la force moléculaire qui s'oppose à celle-ci s'appelle la tension de surface. Par extension, on peut décrire la tension interfaciale comme la tension qui s'exerce à l'interface de deux liquides immiscibles et qui est reliée à la force qui s'oppose à l'accroissement de l'interface entre les deux liquides. À noter que la formation d'une sphère (gouttelettes d'un liquide dans l'air ou un autre liquide) est une façon de réduire la tension interfaciale. De façon quantitative, on peut exprimer l'énergie (ou le travail) nécessaire pour augmenter l'interface entre deux liquides comme suit :

$$W_K = \gamma_{o/w} \cdot A_{o/w}$$

W_K est l'énergie nécessaire pour mélanger les deux liquides (exprimée en ergs), $\gamma_{o/w}$ est la tension interfaciale entre l'huile et l'eau (exprimée en ergs/cm²) et $A_{o/w}$ est la surface de l'interface (exprimée en cm²). On voit que l'énergie est directement proportionnelle à la surface en gardant la tension interfaciale constante. Si on réduit $\gamma_{o/w}$, on observe qu'il faudra moins d'énergie pour atteindre la même surface.

II.3.2. La composition chimique des dispersants commerciaux:

La formulation chimique précise des dispersants commerciaux est rarement divulguée par les fabricants, mais la nature des composés qui entrent dans ces formulations est généralement bien connue. Seule la proportion relative de ces composés demeure inconnue. Tous les dispersants contiennent au moins un composé tensioactif (en anglais : surface-active agent, détergent ou surfactant) et un solvant pour réduire la viscosité du mélange et faciliter la dispersion. La science des dispersantes repose sur la connaissance du comportement des composés tensioactifs en milieu naturel et avec divers types de pétrole. L'idée centrale est de formuler un dispersant qui sera très efficace pour générer la dispersion de pétrole dans l'eau avec le minimum d'énergie disponible et qui pourra maintenir cette dispersion aussi longtemps que possible. C'est un problème de génie chimique qui est abordé à la fois sur le plan théorique (structure et comportement des molécules impliquées) et sur le plan pratique (essais-erreurs en laboratoire et en terrain). Les tensioactifs disponibles sur le marché se divisent en trois groupes chimiques:

1. Les composés anioniques :

des sels organiques portant une charge négative dont le plus connu est le dioctyl sulfosuccinate de sodium (nommé commercialement Aérosol OT ou simplement AOT).

2. Les composés cationiques :

des sels organiques portant une charge positive. Ce sont par exemple des sels quaternaires d'ammonium.

3. Les composés neutres:

des molécules organiques ne portant aucune charge, mais pouvant être plus ou moins polaires selon leur structure respective. Ce groupe comprend de nombreux composés commerciaux (glycols, esters, acides et alcools gras,...) couramment utilisés dans les savons à lessive et les produits de soins personnels. Le mode d'action d'un tensioactif est le même, quel que soit son groupe chimique. Tout tensioactif possède une partie hydrophile et une partie hydrophobe pour permettre à la molécule de se positionner juste à l'interface entre l'eau et le liquide organique immiscible. Son rôle est de réduire la tension interfaciale entre la phase aqueuse et la phase organique et ainsi réduire l'énergie nécessaire pour augmenter l'interface et provoquer la formation des gouttelettes de pétrole dans l'eau ou l'inverse. L'efficacité d'un composé tensioactif par rapport à un autre repose d'abord sur la capacité des molécules à «structurer l'interface» de façon à réduire l'énergie nécessaire pour amener des nouvelles molécules d'eau à l'interface. La deuxième qualité est de maintenir aussi longtemps que possible cette structure et donc de maintenir la dispersion et empêcher la coalescence, i.e. l'agglomération des gouttelettes dispersées. À l'échelle moléculaire, l'interface n'est pas stable, même si la dispersion le semble. De par son caractère amphiphilique (aimer à la fois l'eau et le pétrole), la molécule tensioactive va lentement glisser vers l'une ou l'autre des deux phases et perdre son effet structurant de l'interface. Ce processus est très important pour la formulation des dispersants.

II.4.Emulsions.

II.4.1.Généralités:

Une émulsion est une dispersion d'un liquide en fines gouttelettes dans un autre liquide, les deux liquides étant non miscibles : - le liquide sous forme de gouttelettes est qualifié de phase dispersée, phase discontinue ou phase interne ; - l'autre liquide est appelé phase dispersante, phase continue ou phase externe (figure 2.3). Les émulsions appartiennent donc aux systèmes dispersés. Les émulsions sont constamment présentes dans notre quotidien et les domaines où on les rencontre sont très nombreux. Il est possible de les retrouver à l'état naturel (lait, latex d'hévéa), comme produit temporaire de certains procédés industriels (polymérisation en émulsion), comme produit indésirable (exploitation des gisements pétroliers), ou enfin

comme produits finis ou d'usage courant (vinaigrette, mayonnaise, crèmes, shampoings, peintures, bitumes).

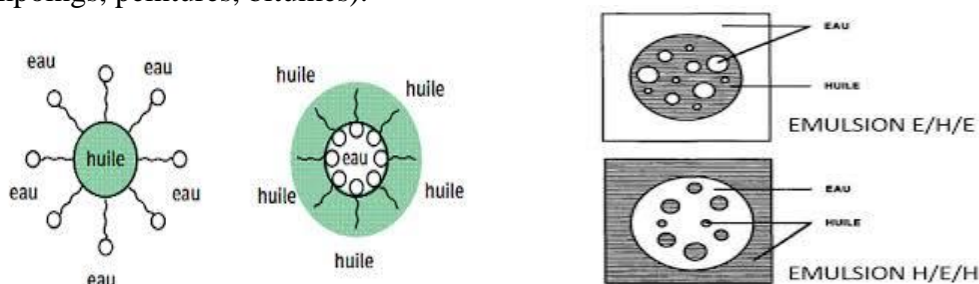


Figure 2.3: émulsion en 2 phases

La définition traditionnelle de l'émulsion comme dispersion liquide/liquide a été modifiée par l'IUPAC pour y inclure les cristaux liquides (le cristal liquide désignant un état combinant les propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé). Une émulsion est donc une dispersion liquide/liquide ou cristal liquide/liquide. Cette modification se justifie par le fait que de nombreuses émulsions commerciales, dans toutes les bio-industries, contiennent de telles structures. Les deux phases non miscibles de l'émulsion n'ont pas la même solubilité. L'une est hydrophobe ou lipophile. On parle couramment de phase huileuse (mais elle n'est pas forcément lipidique). L'autre est hydrophile. On parle aussi de phase aqueuse.

II.4.2. Composition:

II.4.2.1. Phases lipophile et hydrophile:

La phase huileuse, appelée également phase grasse, phase lipophile ou phase organique, comporte des huiles, des cires et des graisses (respectivement liquides, solides ou semi-solides à température ambiante) d'origine végétale, animale ou minérale. Des substances synthétiques dérivées ou non de substances naturelles sont aussi utilisées. La phase huileuse d'une émulsion est généralement composée d'un mélange d'ingrédients. La phase aqueuse ou phase hydrophile contient l'eau et divers composants hydrosolubles. Les solutés de la phase aqueuse sont de nature diverse: ions minéraux, acides, bases, vitamines, glucides, protéines, etc. En fonction du type d'émulsion (alimentaire, cosmétique, pharmaceutique) des substances peuvent être ajoutées à l'une ou l'autre phase pour conférer au produit diverses propriétés (augmentation de la durée de conservation, modification du goût, de la texture, de l'aspect, maintien de l'humidité, etc). Les additifs utilisés sont très variés. Ils se distribuent entre phase aqueuse et phase grasse suivant leur solubilité. Leur utilisation

est soumise à une réglementation qui dépend du secteur industriel considéré. Les produits pharmaceutiques et les produits cosmétiques de soin comportent d'autre part au moins un principe actif (appelé actif ou ingrédient actif pour les cosmétiques) dans l'une ou l'autre phase de l'émulsion.

II.4.2.2.Emulsifiants:

Les émulsions conventionnelles sont des systèmes thermodynamiquement instables qui se séparent, plus ou moins rapidement, en deux phases. On parle de systèmes hors équilibre. En raison de cette instabilité les émulsions industrielles comportent toujours des émulsifiants, ou émulsionnants, formant un film interfacial, ou film mince, ou membrane interfaciale, autour des globules de phase dispersée (*Figure 2.4*).

Les biopolymères tels que les protéines et les polysaccharides sont des exemples d'émulsifiants et stabilisants naturels couramment utilisés dans la formulation d'émulsions alimentaires pour contrôler la structure, la texture et la stabilité des produits grâce, entre autres, à leur propriétés de surface et de gélification. De nombreuses protéines peuvent agir comme émulsifiants en raison de leur capacité à s'adsorber à l'interface huile-eau.

Il s'agit le plus souvent de petites molécules amphiphiles appelées tensioactifs, surfactifs, surfactants ou agents de surface. La schématisation classique des tensioactifs met en évidence un pôle hydrophile et un pôle hydrophobe.

Les parties hydrophile et hydrophobe ont de l'affinité respectivement pour la phase hydrophile et hydrophobe de l'émulsion. C'est cette polarisation fonctionnelle qui détermine l'organisation des tensioactifs dans l'émulsion. Même si elles sont thermodynamiquement instables, les émulsions industrielles peuvent donc présenter une stabilité dans le temps (stabilité cinétique) très importante.

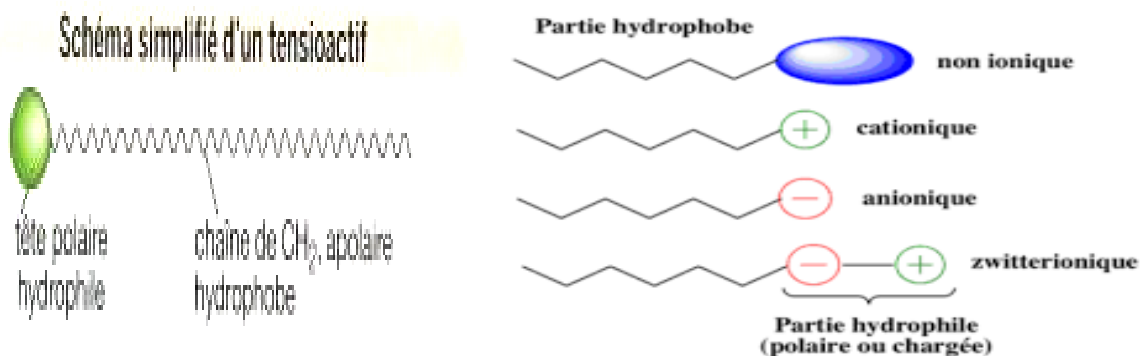


Figure 2.4: Les parties hydrophile et hydrophobe.

II.4.2.3. Les agents de récupération en surface:

Il existe sur le marché des produits capables de réduire la surface d'une tache de pétrole pour ensuite en faciliter le ramassage ou encore le brûlage in situ. Ces produits «bergers» (herding agents) sont de deux catégories bien distinctes:

- produits à base de tensioactifs dans un solvant hydrosoluble;
- produits à base de polymères de silicone.
- La plupart des travaux récents dans ce secteur ont été réalisés par la firme S.L. Ross Environmental Research Ltd en collaboration avec ExxonMobil dans certains cas [12]. Le plus simple herder est constitué du Span-20 (65%) et du 2-éthyl-butanol (35%) ou encore du Span-80 (75%) dans le 2-éthyl-butanol (25%).

Il s'agit de deux tensioactifs à faible HLB (tableau 2.1), peu solubles dans l'eau mais bien solubles dans l'éthylbutanol, un solvant couramment utilisé dans les dispersants.

Tensioactifs	HLB
Antimousse	0 à 3
émulsion eau dans huile	4 à 6
Mouillant	7 à 9
émulsion huile dans eau	8 à 20
Détergents	13 à 15
solubilisant.	10 à 20

Tableau 2.1: Classification des tensioactifs en fonction de leur HLB.

. Le tensioactif avec son solvant sont appliqués à la surface de l'eau à proximité de la nappe de pétrole. Comme le solvant éthylbutanol est soluble dans l'eau, le tensioactif peu soluble a tendance à couvrir un maximum de surface pour réduire son énergie et, comme il est peu soluble dans le pétrole, il tend à repousser au loin le pétrole et donc à produire cet effet de regroupement des hydrocarbures déjà étalés en une couche mince. L'effet est d'épaissir la nappe en réduisant sa surface et faciliter son ramassage ou son ignition, si l'intention est de tenter une combustion in situ. L'effet se produit aussi à basse température, ce qui permet de rassembler du pétrole étendu à travers la glace flottante [11]. L'effet est cependant de durée limitée (une heure) parce que le tensioactif se dissoudra lentement dans l'eau, se fragmentera et perdra sa cohésion en surface. Aussi, l'efficacité est bien meilleure avec une surface calme qui favorise l'étalement qu'une surface agitée qui morcelle la couche monomoléculaire du tensioactif.

II.4.3. Formulation de produit démulsiants:

Il s'agit de mettre au point des formulations (mélanges de tensioactifs) de casseurs d'émulsions. Le film interfacial entre eau et huile est destabilisé par ces additifs. Ces produits doivent être efficaces rapidement, non écotoxiques et rentables économiquement. Suivant la nature de la tête polaire, un tensioactif peut être :

- **anionique**; il s'ionise négativement en phase aqueuse (par exemple $R-COO^-$),
- **cationique**; il s'ionise positivement en phase aqueuse (par exemple $R-NH^{3+}$),
- **amphotère (ou zwitterionique)**; il possède alors les deux types de charges (par exemple un groupement carboxylate et un ammonium quaternaire $NH^{3+}-R-R'-COO^-$),
- ou non ionique; il ne se dissocie pas en phase aqueuse (par exemple $R-OH$, R étant un groupe alkyle).

L'affinité relative d'un tensioactif pour l'eau et l'huile est souvent caractérisée par un nombre sans dimension, appelé HLB (hydrophilic lipophilic balance), dont la valeur est comprise entre 1 et 40. Un tensioactif de HLB inférieur à 10 est en principe plus soluble dans l'huile que dans l'eau. A contrario, un tensioactif de HLB supérieur à 10 est généralement plus soluble dans l'eau que dans l'huile.

Il est intéressant de noter que le caractère lipophile ou hydrophile d'un tensioactif aide à anticiper le type d'émulsion (E/H ou H/E) qu'il formera puisque, selon la règle de

Bancroft la phase continue d'une émulsion est la phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble¹⁵. Ainsi, les tensioactifs de HLB inférieur à 10 auront tendance à former majoritairement des émulsions E/H, alors que ceux de HLB supérieur à 10 formeront plutôt des émulsions H/E.

II.5. Les divers types d'émulsions.

II.5.1. émulsions simples:

Elles sont composées d'une phase lipophile, d'une phase hydrophile et d'un émulsifiant. Suivant que la phase continue est lipophile ou hydrophile, on définit deux types d'émulsions (tableau 2.1). Les symboles utilisés désignent toujours la phase dispersée en premier. Les émulsions de type huileux étant les moins courantes, elles sont parfois appelées émulsions inverses. Le tableau ci-après décrit les deux types d'émulsions. En fonction de la taille moyenne des gouttelettes on distingue des émulsions plutôt grossières, appelées émulsions ou macroémulsions et des émulsions plus fines, submicroniques, appelées mini ou nanoémulsions.

Taille (µm)	Désignation
1 à 10	Macroémulsions ou émulsions
0,1 à 1	Miniémulsions ou nanoémulsions

Tableau 2.2 : la Taille deux types d'émulsions

Les émulsions conventionnelles ont donc une granulométrie de l'ordre de 1 µm. De nombreux auteurs les classent cependant dans les émulsions conventionnelles mais en mentionnant une taille inférieure (de 10 à 100 nm).

II.5.2. émulsions multiples:

Il s'agit d'émulsions d'émulsions ou de dispersion d'une émulsion dans une phase dispersante : - la dispersion d'une émulsion H/L dans une phase aqueuse (H) donne une émulsion H/L/H (ou E/H/E ou W/O/W) ; - à l'inverse, la dispersion d'une émulsion L/H dans une phase huileuse (L) donne une émulsion L/H/L. Ces deux exemples correspondent au cas le plus simple d'émulsions multiples : les émulsions doubles. On y distingue trois phases: interne / intermédiaire/ externe. Les sphères formées par la phase intermédiaire sont généralement qualifiées de globules, dispersés

dans la phase externe, et les sphères de phase interne sont appelées gouttelettes. Cette distinction n'existe pas pour les émulsions simples pour lesquelles les sphères de phase dispersée sont appelées indifféremment gouttelettes ou globules. Ce type d'émulsion permet aussi de protéger un principe actif contenu dans l'eau interne ou l'huile interne ou, plus généralement, de séparer des ingrédients solubles mais ne devant pas être en contact dans la même phase. Les émulsions multiples sont surtout utilisées en pharmacie et en cosmétique. Leur formulation est plus complexe que celle des émulsions simples.

II.5.3. Micro-émulsions ou émulsioïdes:

Le terme de micro-émulsion a été introduit en 1959 par Schulman pour décrire des émulsions transparentes. Le plus souvent, les micro-émulsions sont décrites comme des systèmes biphasiques composés de gouttelettes très fines (10-200 nm), d'où leur aspect (lié au fait que les diamètres des gouttelettes sont inférieurs aux longueurs d'onde de la lumière visible). Mais une autre description en a été faite comme systèmes monophasiques obtenus grâce à un émulsifiant permettant la coexistence des molécules de la phase aqueuse et de la phase huileuse sous forme de microdomaines d'une dizaine de nanomètres : « Les micro-émulsions sont des mélanges d'eau, d'huile et d'amphiphile qui forment une phase unique à l'équilibre thermodynamique, au lieu de se séparer en une phase aqueuse et une phase huileuse ». La description la plus satisfaisante admet plusieurs structures en équilibre : une structure de type biphasique, avec des microgouttelettes dispersées, et une structure dite bicontinue. Les micro-émulsions sont parfois encore décrites comme des micelles gonflées (swollen micelles), et plutôt qu'une dispersion, la micro-émulsion est conçue comme une solubilisation : - dans une micro-émulsion O/W les molécules lipidiques sont solubilisées dans les micelles ; - dans une micro-émulsion W/O les molécules d'eau sont solubilisées dans les micelles inverses. La figure 10 compare la structure d'une micro-émulsion à celle d'une émulsion conventionnelle et d'une solution micellaire. Les micro-émulsions peuvent donc être considérées comme des intermédiaires entre les solutions micellaires et les émulsions simples.

Quelle que soit la description retenue, la distinction entre micro-émulsions et émulsions simples (macro-émulsions) est incontournable sur une base thermodynamique. En effet, contrairement aux émulsions conventionnelles, les micro-émulsions sont thermodynamiquement stables : ce sont des systèmes à l'équilibre.

Cette distinction se retrouve dans le mode de préparation. Par opposition aux systèmes sous agitation, les micro-émulsions se forment spontanément si la formulation est optimale. La préparation d'une micro-émulsion nécessite une quantité de tensioactifs beaucoup plus importante que les émulsions conventionnelles. D'autre part l'utilisation de deux types de tensioactifs est nécessaire, l'un étant appelé co-tensioactif. Les micro-émulsions sont très étudiées en raison de leurs propriétés originales : à composition équivalente elles sont moins visqueuses que les émulsions conventionnelles, et elles sont d'aspect transparent. Même si elles sont encore rares dans les bio-industries, les micro-émulsions ont connu un développement très important durant les dernières décennies et se rencontrent de plus en plus dans les secteurs cosmétique et pharmaceutique. On les trouve parfois en cosmétique sous la forme de crèmes et lotions, peu visqueuses malgré des fractions volumiques de phase dispersée élevées (20 à 40 %). Dans le domaine pharmaceutique les micro-émulsions présentent plusieurs avantages. Elles servent de support pour des principes actifs insolubles dans l'eau et dans la phase huileuse. Dans ce contexte, elles sont considérées comme des supersolvants. D'autre part et surtout, d'importantes recherches sont menées pour améliorer la libération des principes actifs. Des études ont mis en évidence une augmentation de la vitesse de pénétration d'un principe actif en application topique sous forme de micro-émulsion.

CHAPITRE III

Exemple d'émulsions et leurs ruptures par Généralités les Tensioactifs

III.1. Exemple d'émulsions en pétrole:

Lors de sa production, le pétrole est toujours lié à de l'eau présente dans le gisement. Il se crée alors des émulsions. Il s'agit de dispersion de gouttes d'eau dans le pétrole. Cette quantité d'eau peut varier de 1 à 95 %. L'huile (pétrole) et l'eau doivent être séparées rapidement sur le site de production de façon à acheminer un pétrole sans eau vers la raffinerie. Des méthodes physiques (séparateur) ou chimiques (désémulsifiants) sont utilisées pour "casser" ces émulsions.

a) Rupture et coalescence de l'émulsion:

- Interaction granulats/émulsion rupture par diminution du pouvoir tensioactif
Augmentation du pH due aux granulats entraîne une déprotonation des ions ammoniums et donc une désactivation 3 4 des propriétés tensioactives des TA, qui précipitent sous forme de sels insolubles, ce qui fait rompre les émulsions :

-diminution des répulsions électrostatiques;

-neutralisation des charges à la surface;

-si les molécules de TA (tensioactif) issues de la surface des gouttes viennent préférentiellement, il y a appauvrissement de la charge des particules de bitume qui auront tendance à coalescer;

-en interaction granulats / émulsion;

- rupture par adsorption des particules de bitume qui auront tendance à coalescer. En parallèle, la surface du granulat devient hydrophobe par recouvrement d'une couche de TA, ce qui attire le bitume;

-interaction granulats/emulsion;

-rupture par adsorption;

-adsorption de l'émulsifiant à l'interface solide/liquide (interaction électrostatique)
Compétition entre les émulsifiants libres et les gouttes de bitume.

- charges négatives à la surface des granulats;
- charges négatives à la surface des granulats;
- charges positives à la surface des gouttes.

Effet du matériau:

Avec le matériau basique, le pH remonte beaucoup, les charges positives à la surface des gouttes sont neutralisées et le rapprochement des gouttes de bitume est favorisé. D'autre part, le TA sous forme non ionique est plus facilement adsorbé à la surface du minéral et la phase aqueuse est appauvrie en TA. Cela a un effet sur la vitesse de rupture de l'émulsion. La rupture d'une émulsion n'est pas un phénomène unique mais implique plusieurs interactions:

-si les gouttes de bitume sont trop stables (trop chargées), la coalescence gouttes/gouttes n'a pas lieu et la formation du film de bitume est compromise.

-si les gouttes sont peu chargées et qu'il y a beaucoup de TA dans la phase aqueuse, celui-ci se répartit à la surface des granulats pour former plus ou moins aqueuse, celui-ci se répartit à la surface des granulats pour former plus ou moins rapidement une double couche qui va le rendre hydrophile et donc répulsif vis à vis du bitume. On peut penser que la coalescence ultime n'est pas atteinte dans un délai suffisamment court et que l'enrobé résultants sera sensible au désenrobage.

b) Exemples du bitume. Rupture et coalescence de l'émulsion.

-interaction granulats / emulsion.

-interactions physiques:

1. surface spécifique des granulats (teneur en fines)
2. état de surface des granulats: (- microtexture, - microporosité,

Interactions chimiques.

1. adsorption de l'émulsifiant à l'interface solide /liquide);
- 2.augmentation du pH due aux granulats;

3. désorption de l'interface bitume / phase aqueuse;

4. perte en eau.

c) Mécanismes de rupture des émulsions:

Des mécanismes physico-chimiques très complexes ont lieu pendant la rupture de l'émulsion à travers le contact avec les agrégats minéraux.

Les trois principaux mécanismes de la rupture des émulsions cationiques, qui sont les plus largement utilisées pour, par exemple, le pavage de la route:

- l'adsorption sur la surface minérale,
- l'augmentation du pH du fait de l'agrégat,
- l'élimination de l'eau.

Ces mécanismes sont indépendamment et quantitativement étudiés, et leurs conditions d'opérabilité sont analysées.

La nature minéralogique des granulats est très importante et chaque formulation doit être adaptée en conséquence. Même si les comportements généraux sont les mêmes, les points critiques interviennent à des dosages en TA différents en fonction de l'origine du minéral et du type de TA.

Effet de l'eau:

nécessaire mais gênante. La présence de l'eau résiduelle a une importante influence sur l'évolution des propriétés des enrobés.

Aspect positif de l'eau:

L'eau est essentielle pour la fabrication des émulsions de bitume, permet d'ioniser le milieu et d'obtenir la coalescence et la rupture, permet de lubrifier les granulats et facilite le compactage.

Aspect nuisible de l'eau:

Tant qu'il reste de l'eau, la consolidation n'est pas terminée, la cohésion reste faible. De même, tant que le film de bitume n'a pas atteint son état final (film

continu), une augmentation de la teneur en eau (humidité) peut induire une chute de la cohésion et avoir des conséquences dramatiques sur la performance.

Alors, la connaissance de ces mécanismes, si elle permet à postériori le choix de telle ou telle formulation, ne peut pas permettre de formuler à priori.

Les grandes variables encore mal connues:

la taille des gouttes et la nature du bitume.

Exemple. Propriétés acido-basiques des bitumes:

- bitume. C'est un mélange d'hydrocarbures contenant des composés polaires (acides carboxyliques / composés aminés):

- à pH acide, différence de tension interfaciale entre les 2 bitumes: $\Delta W = \gamma \cdot \Delta A$;

- ionisation des acides carboxyliques quand le pH augmente (charges négatives);

- diminution de la tension interfaciale.

Mise en évidence des composés acides des bitumes:

Par un dosage acide-base, on peut mettre en évidence la présence des acides carboxyliques des bitumes.

Le comportement des composés polaires diffère selon le pH.

La tension interfaciale influence : • la taille des gouttes • les cinétiques de rupture

Les emulsions de bitume: Caractéristiques fondamentales à contrôler:

1. La viscosité : intérêt à l'usage lors des transferts dans les canalisations pompage répanchage lors de l'utilisation sur chantier émulsion de répanchage plus visqueuse émulsion d'enrobage ou d'imprégnation

2. Étude de la stabilité des emulsions: On note en fonction du temps la quantité d'eau séparée (dite libre) apparue. On détermine ainsi si le cassage est total et s'il est rapide.

3. Observation au microscope:

Le processus d'émulsification nécessite de l'énergie (agitation, flux turbulents, perte de charge). La taille des gouttes d'eau dépend principalement de l'énergie mise en jeu. La stabilité des émulsions est liée à la taille des gouttes. Plus les gouttes sont petites plus l'émulsion est stable.

III.2. Études des phénomènes liés à l'interface eau/pétrole:

La stabilité des émulsions pétrolières est due à la présence de molécules tensioactives naturellement présentes dans le pétrole (asphaltènes, résines). Ces molécules ont une partie hydrophile (aimant l'eau) et une partie hydrophobe (aimant l'huile). Elles se mettent à l'interface eau/ pétrole, créant un film qui stabilise les gouttes. La tensiométrie permet de mesurer les forces d'interactions entre 2 phases.

Dès la sortie de puits, le mélange pétrole/eau passe dans un séparateur. Le séparateur est un gros réservoir dans lequel l'émulsion séjourne quelques minutes, ce qui va permettre la séparation par simple décantation de la majeure partie de l'eau...L'électrocoalesceur permet de séparer l'eau résiduelle (quelques pourcents) encore présente dans le pétrole après décantation dans le séparateur. Le flux de pétrole est soumis à un champ électrique qui va permettre aux gouttes d'eau de se rencontrer et s'unir pour en former de plus grosses (= coalescence) et ainsi créer une phase d'eau libre séparée du pétrole.

a) Effet de la formulation des émulsions:

.La concentration en ta a un rôle important sur la vitesse de rupture. Plus le dosage est faible et plus la rupture est rapide. Une quantité forte en TA permet d'atteindre plus rapidement le niveau de mouillabilité et de forte hydrophilie des granulats et entraîne une mouillabilité et de forte hydrophilie des granulats et entraîne une mauvaise filmification du bitume qui est lui hydrophobe.

b) La Mayonnaise, une émulsion huile/eau:

Une émulsion est un mélange plus ou moins stable entre deux liquides qui ne se mélangent normalement pas. Dans le cas de la mayonnaise, les liquides non miscibles sont l'huile et l'eau. Quand les gouttelettes d'huile se retrouvaient en suspension par rapport aux gouttelettes d'eau, on dit alors que l'émulsion n'est pas stable, de ce fait il

faut stabiliser l'émulsion. La stabilisation d'une émulsion est un processus qui permet d'éviter la séparation de l'huile et l'eau (dans le cas de la mayonnaise). Pour cela, il faut rajouter des molécules (un émulsifiant) présentant une affinité entre les deux liquides: ce sont des composés tensioactifs. La mayonnaise est une émulsion huile/eau, c'est-à-dire que des gouttelettes d'huile sont introduites dans l'eau. Si on inverse le processus on obtient alors une émulsion eau/huile qui ne donne pas du tout une mayonnaise.

La molécule d'eau "H₂O" est électriquement neutre. En effet, cette molécule est composée d'un atome d'oxygène, chargé négativement, et deux atomes d'hydrogène, chargés positivement.

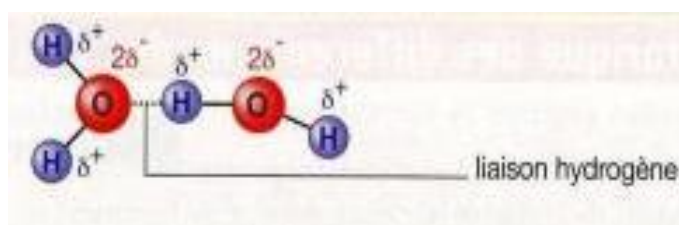


Figure 3.1 : La molécule d'eau "H₂O"

c) La molécule de triglycéride (huile):

est composée de trois longues chaînes carbonées issues des acides gras, reliées par une molécule de glycérol. Les triglycérides constituent la majeure partie des lipides alimentaires. Cette molécule est définie par son insolubilité dans l'eau et son apolarité.

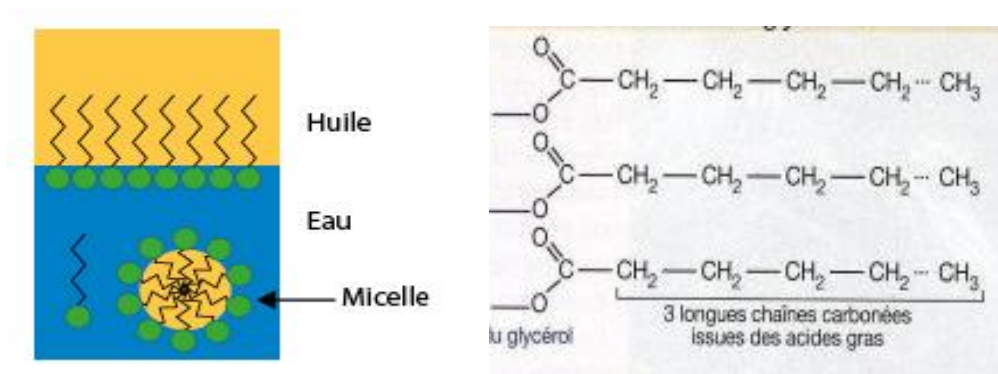


Figure 3.2 : La molécule de triglycéride (huile)

Pour pouvoir lier les molécules d'eau à celle de triglycéride, il faut introduire des molécules "entremetteuses", ayant une affinité pour l'huile et l'eau. Ces molécules

sont appelées molécules tensioactives. Elles sont amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles sont composées d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe. La tête hydrophile de la molécule tensioactive est attirée par l'eau. En revanche, la partie hydrophobe, est attirée par l'huile, d'où le terme la qualifiant de lipophile. On peut remarquer que la tête des molécules est dite polaire comme la molécule d'eau. La queue de la molécule tensioactive est apolaire comme la molécule de triglycéride. C'est grâce à cette polarité et apolarité que les molécules tensioactives se lient avec l'eau et l'huile, et peuvent établir une liaison hydrogène avec une molécule d'eau. Quant à la partie hydrophobe, elle a pour propriété de ne pas être liée à l'eau, permettant ainsi de rassembler les deux phases non miscibles.

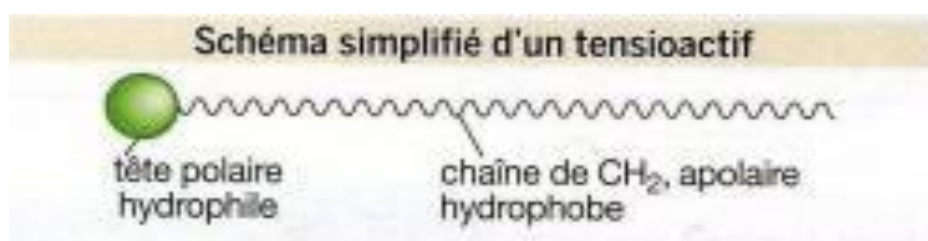


Figure 3.3 : Schéma simplifié d'un tensioactif

On constate aussi que les molécules tensioactives sont contenues dans le savon, la lessive ou le produit vaisselle. Ils ont aussi pour propriété de modifier la tension superficielle entre deux surfaces. Pour ce faire nous avons réalisé une expérience en prenant comme composé tensioactifs le produit vaisselle.

Lorsque l'on met des composés tensioactifs dans l'eau, ils ont tendance à regrouper leur extrémité lipophile (donc hydrophobe) vers l'extérieur et leur partie hydrophile dans l'eau. Cela forme une micelle directe. En effet, une micelle est un agrégat (rassemblement) de molécules. Comme on peut le voir sur cette image, la tête (ronds verts) des molécules tensioactives est dirigée vers les molécules d'eau (ronds bleus) alors que la queue est plongée dans l'huile (ronds jaunes). C'est grâce à ce phénomène que les molécules d'huile et d'eau se lient pour stabiliser l'émulsion.

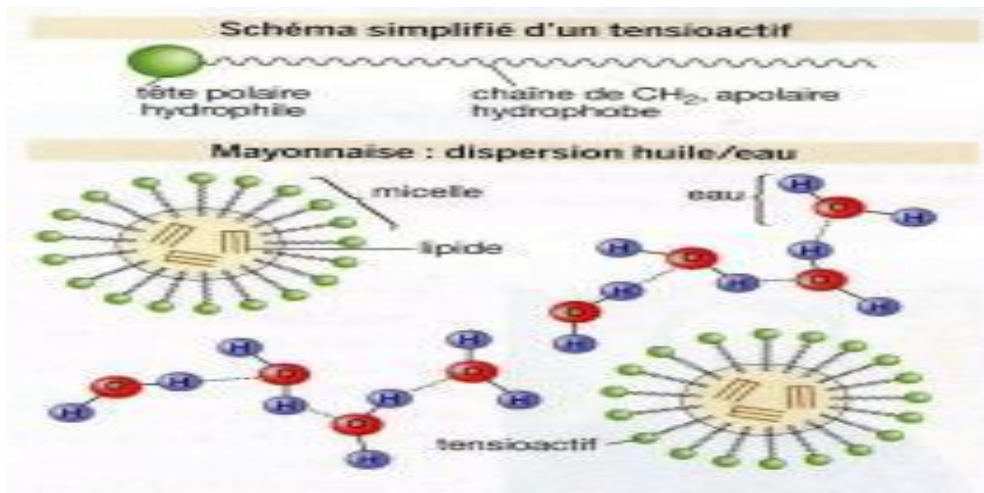


Figure 3.4 : Schéma simplifié d'un tensioactif

Remarque sur les micelles :

l'émulsion eau/huile forme une micelle qui est dite indirecte, la partie hydrophile est située à l'intérieur de la gouttelette d'huile.

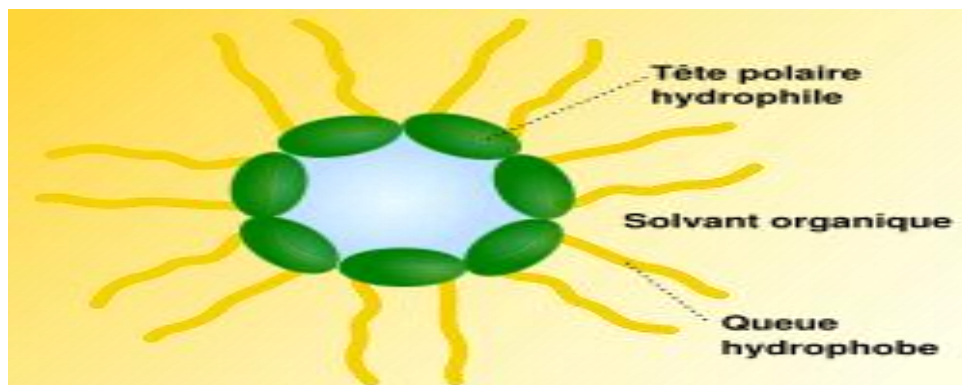


Figure 3.5 : Emulsion eau/huile.

III.3. Tensiactifs:

Parmi les familles décrites, on retrouve les éthers oléiques polyoxyéthylés (polyéthylène glycol monooleyléther) qui sont composés d'une longue chaîne de 18 atomes de carbone à laquelle se greffe un certain nombre de groupes d'oxyéthyles à la suite l'un de l'autre. Plus le nombre de groupes d'oxyéthyles augmente plus la molécule devient hydrophile et sa HLB augmente.

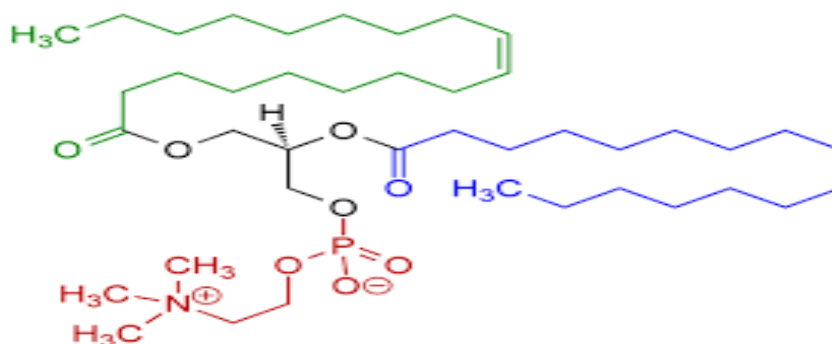


Figure 3.6: Structure d'un éther oléique polyoxyéthylé

Le deuxième groupe est celui des nonylphénols polyoxyéthylés, assez similaire au groupe précédent, avec une longue chaîne carbonée (9 atomes) attachée à un groupement phényle, lui-même relié à des groupes d'oxyéthylènes à la suite l'un de l'autre. De nouveau, il s'agit d'une molécule linéaire dont la HLB est fonction du nombre de groupes d'oxyéthyles. À noter que cette famille contient un groupement d'hydrocarbure aromatique, considéré comme plus toxique que les chaînes alkyles.

Structure d'un nonylphénol polyoxyéthylé:

La famille des sorbitols est très diversifiée et compte trois sous-familles. Au départ, le sorbitol est un sucre naturel provenant de certains fruits qui compte 6 atomes de carbone et 6 groupements hydroxyles (-OH), ce qui lui fournit une riche chimie de substitution des groupements -OH par des éthers ou des esters. L'estérification des groupements -OH conduit à des structures complexes et variées dont la HLB varie en fonction de la longueur des chaînes alkyles et du nombre de groupes oxyéthyles [9].

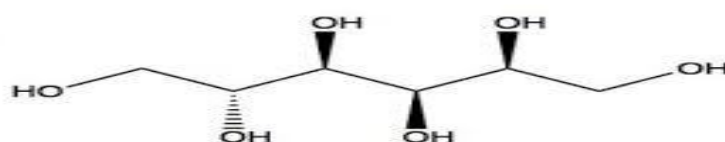


Figure 3.7 : Structure d'un nonylphénol polyoxyéthylé

Structure d'un ester de sorbitol polyoxyéthylé:

On peut aussi cycliser le sorbitol par une réaction de déshydratation pour donner un sorbitane qui peut aussi porté des groupements polyoxyéthyles et des chaînes carbonées. L'intérêt des sorbitanes (Span et Tween) est que les molécules tensioactives sont tridimensionnelles et couvrent donc plus d'espace quand elles se déploient à l'interface eau/pétrole. Ce type de

structure donne une HLB relativement faible, donc surtout soluble dans la phase organique.

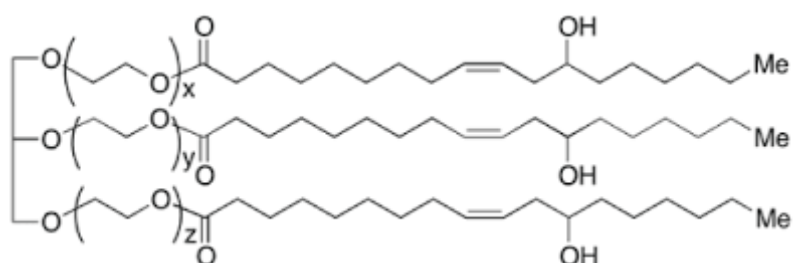


Figure 3.8 : Structure d'un ester de sorbitol polyoxyéthylé

Structure d'un ester de sorbitane lié à acide gras:

La substitution de plusieurs groupes –OH du sorbitane peut conduire à une chimie beaucoup plus complexe et à une grande diversité de tensioactifs très répandus dans l'industrie (commerciallement connus comme les Tween).



Figure 3.9 : Structure d'un sorbitane polysubstitué par des groupes polyoxyéthyles et une chaîne alkyle

La famille des sulfosuccinates est très différente des précédentes, puisqu'il s'agit de tensioactifs anioniques (une charge négative sur la fonction sulfone) avec deux chaînes de 8 atomes de carbone et plus qui sont rattachées à la structure succinate par

un groupement ester. Le plus connu de cette famille est le dioctyl sulfosuccinate de sodium, vendu sous le nom d'Aerosol OT ou AOT : ce tensioactif a été et reste largement utilisé dans les dispersants destinés au milieu marin, car l'AOT stabilise et améliore la performance des tensioactifs neutres (Brochu et al., 1986).

Ce composé est aussi appelé bis-(2-éthyl-hexyl) sulfosuccinate (DOSS) dans la littérature scientifique récente mais il existe une certaine confusion avec les sulfonates

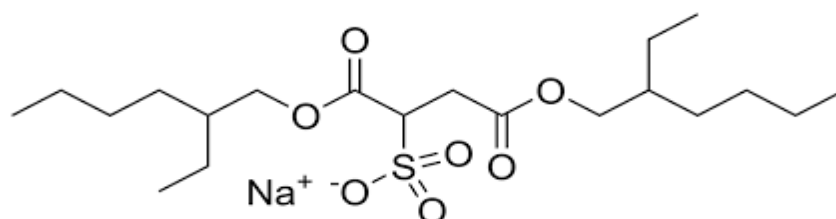


Figure 3.10 : Structure du bis-(2-éthyl-hexyl) sulfosuccinate de sodium.

L'autre famille proche de la précédente est celle des phényles sulfonates qui sont constitués d'un groupement sulfonique auquel est attaché un groupe phényle suivi d'une chaîne linéaire de carbones de longueur variable. Ce type de produit est très utilisé dans les détergents à lessive. Il existe de multiples variantes à partir de la même structure de base.

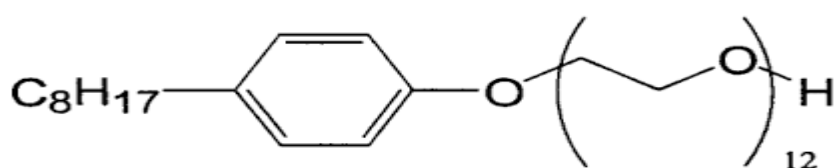
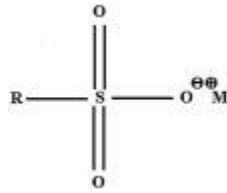
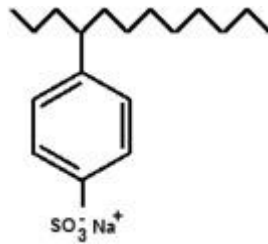


Figure 3.11: Structure du dodécylphényl sulfonate de sodium

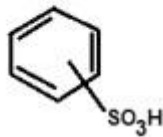
III.4. Autres types de tensioactifs.



Alkyl sulfate (AS) , **sodium lauryl sulfate**, **sodium dodécyl sulfate** et **sodium octylsulfate**



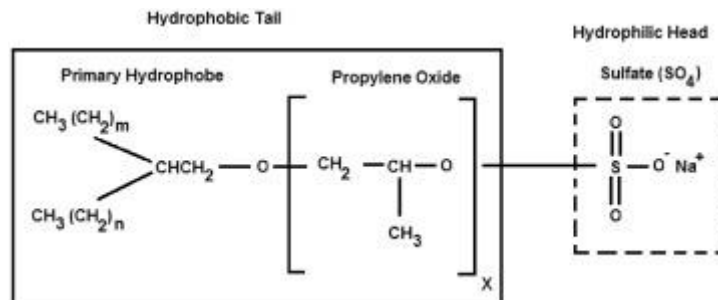
Alkyl benzene sulfonate (linéaire) **Alkyl Benzene Sulfonate**



Alkyl aryl sulfonates



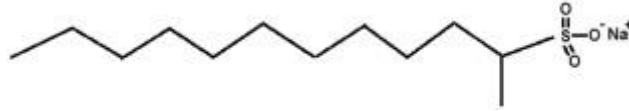
Sodium dodecyl sulfate (SDS)



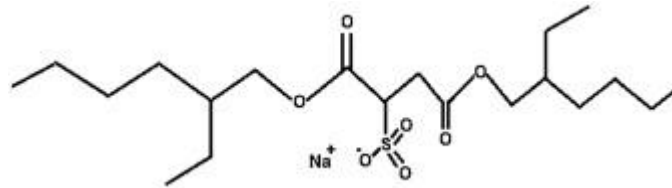
Alcohol Propoxy Sulfate (APS)



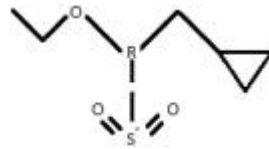
Alkyl (or alcohol) Ethoxy Sulfate (AES)



Alpha-Olefin Sulfonate (AOS)



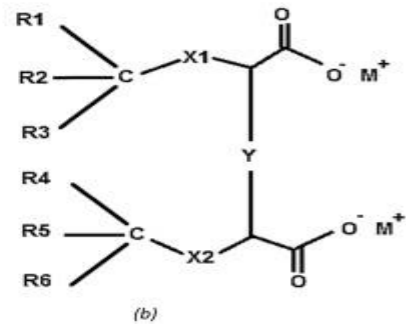
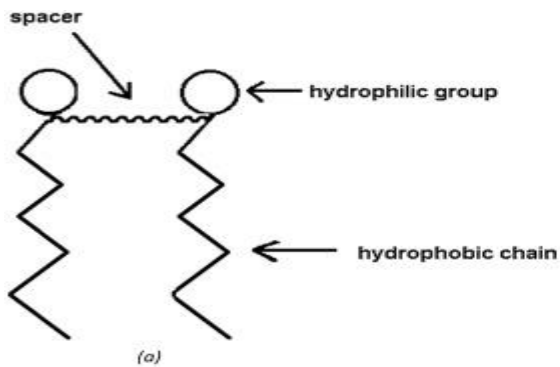
Docusate sodium



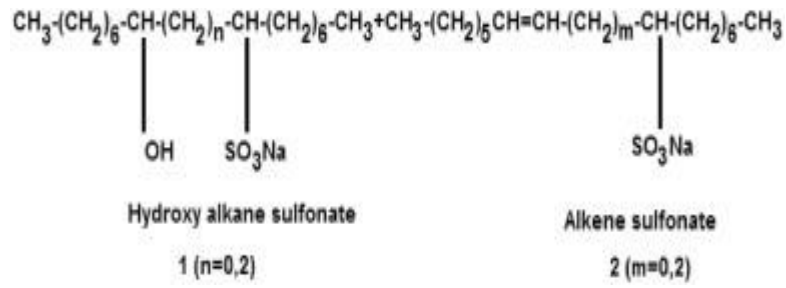
Ethoxy or propoxy glycidyl sulfonates



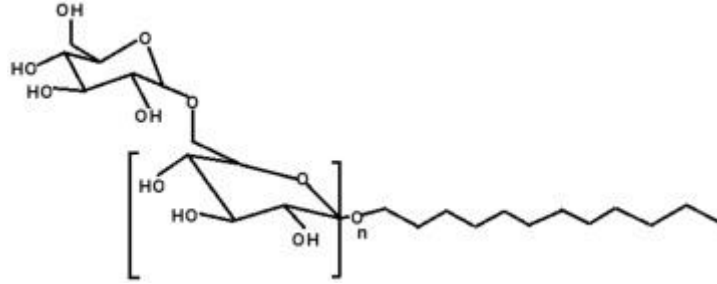
Alkyl ether sulfates



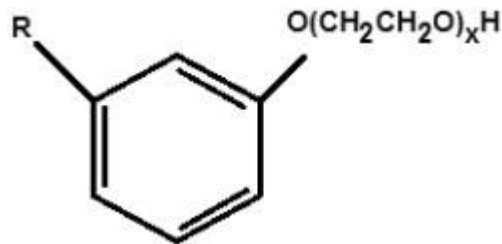
(a) Molecular Structure of a Anionic Surfactant, (b) -Molecular Structure one Anionic Surfactant



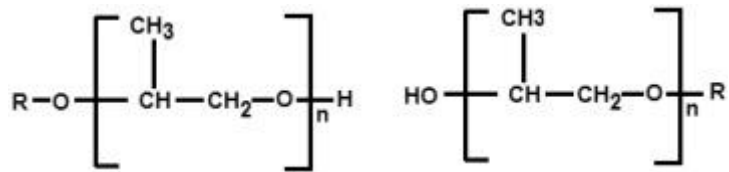
Molecular structure of an internal olefin sulfonate



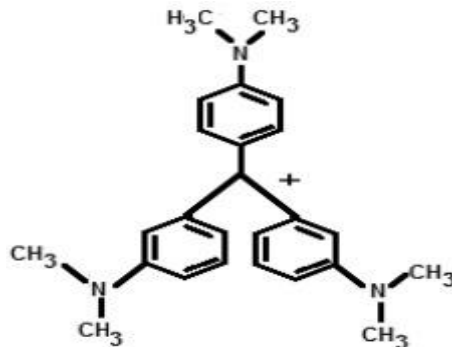
Alkyl Polyglycoside (APG)



Polyethoxylated alkyl phenols



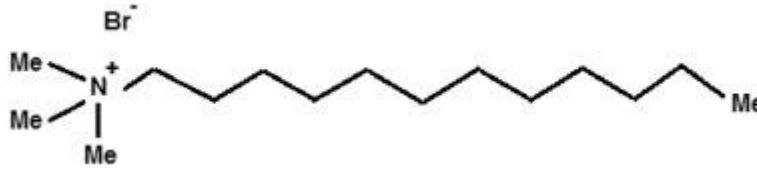
Poly (Ethylene/Propylene) glycol ether



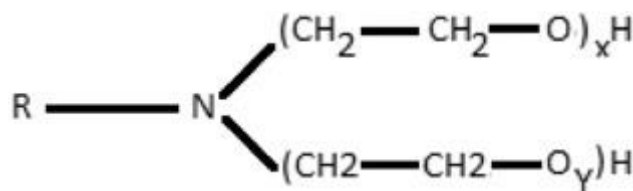
Stearyl Trimethyl Ammonium Chloride



Triphenylmethane (TPM)



Dodecyl Trimethyl Ammonium bromide (DTAB)



Ethoxylated alkyl amine

II.5. Modes d'action collective des tensioactifs:

Avant d'aborder la description de certains dispersants commerciaux, il est important d'examiner le comportement chimique de mélanges de plusieurs tensioactifs à l'interface eau-pétrole. Les travaux dans ce domaine ont été publiés il y a presque 30 ans [30] et peu de travaux du même type ont été rapportés dans la littérature ouverte [13] en bonne partie parce que de tels travaux sont faits par les entreprises privées qui ne publient pas leurs résultats. Par contre, une publication très récente [7] reprend l'idée des mélanges ternaires et de la représentation triangulaire pour identifier les mélanges les plus efficaces.

La figure 1 illustre de façon simplifiée et en deux dimensions comment les divers tensioactifs peuvent se déployer à l'interface eau/pétrole et aussi structurer plus ou moins efficacement l'interface. En haut et à gauche, on voit comment trois sorbitanes peuvent s'encaster les uns aux autres et bien se déployer dans la phase aqueuse comme dans la phase pétrole. Un tel mélange réussit à réduire la tension interfaciale et augmenter la viscosité de surface parce que les longues chaînes accroissent la rigidité de l'interface à l'échelle moléculaire en formant un gel micrométrique à la surface de chaque gouttelette de pétrole dans l'eau. Cependant, cette dispersion à trois

sorbitanes n'est pas très stable à moyen terme (quelques heures) parce que le Tween 80 a une HLB élevée et est lentement entraîné dans la phase aqueuse ce qui réduit l'efficacité de la structure. La structure et le positionnement du sulfosuccinate AOT sont montrés en haut et à droite de (**Figure 3.12**)

1. L'AOT est presque entièrement dans la phase organique, sauf le groupement SO^{3-} qui reste toujours dans la phase aqueuse où il y a abondance d'anions comme Na^+ et K^+ , surtout en eau de mer.

On voit dans les 2^{èmes} et 3^{èmes} rangées de structures de la figure 3.11 que l'AOT peut s'associer avec plusieurs tensioactifs neutres et fournir de très bons résultats de dispersion [30]. La combinaison gagnante est celle du centre de la 3^{ème} rangée avec deux sorbitanes (Span80 et Tween 80) et l'AOT qui fournit une efficacité de dispersion équivalente au Corexit 9527. Il semble que l'avantage d'ajouter de l'AOT aux tensioactifs neutres réside d'une part dans la forte interaction des chaînes branchées de l'AOT avec les chaînes linéaires des sorbitanes dans la phase pétrole. D'autre part, la combinaison de courtes chaînes (Span 80) et de longues chaînes (Tween 80) hydrophiles avec un groupe ionique (AOT) semble produire une géométrie particulièrement efficace à la formation d'une surface plus rigide du côté aqueux de l'interface. La structuration de l'interface est donc très favorable à la fois dans la phase hydrophobe et la phase hydrophile et explique l'efficacité et la stabilité d'une telle combinaison [30].

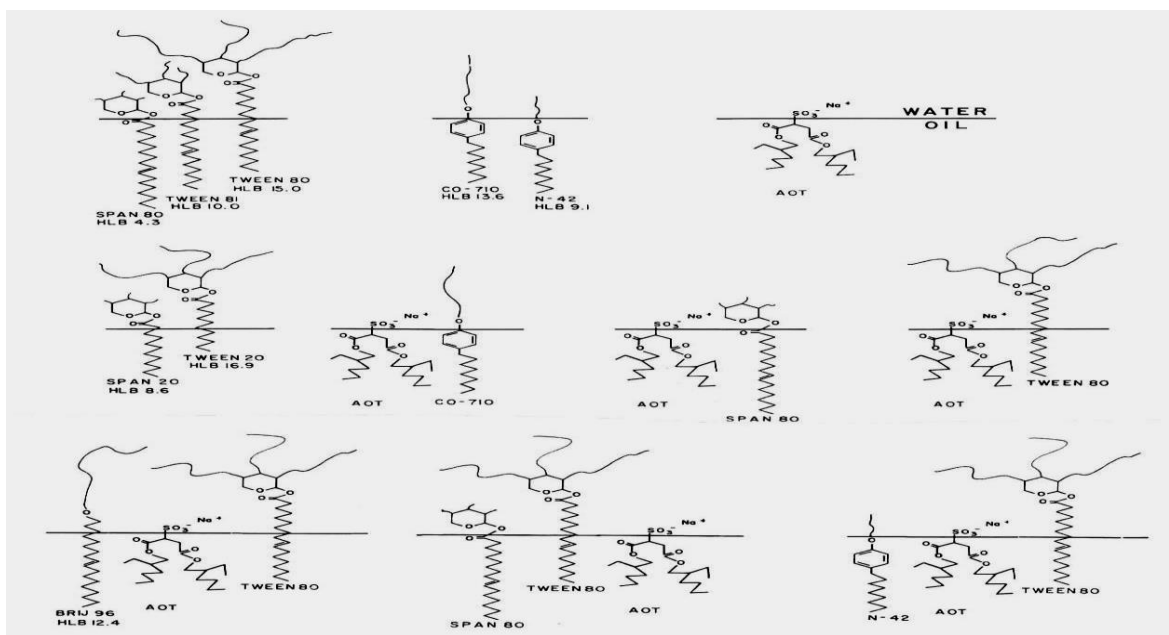


Figure 3.12: Structure de divers tensioactifs à l'interface eau/pétrole.

Comme ce mélange est tout à fait classique des dispersants commerciaux, les auteurs ont étudié l'efficacité de dispersion en fonction des proportions relatives de chacun des trois composés dans le mélange. Un solvant commercial (Isopar M) contenant des hydrocarbures aliphatiques linéaires et branchés a été utilisé pour dissoudre et mélanger les tensioactifs. Le pétrole utilisé était un brut léger (densité $0,842 \text{ g/cm}^3$ et viscosité 10 cSt) de la Louisiane du sud (similaire à celui déversé lors de l'accident de *Deepwater Horizon* en 2010). Les auteurs ont observé que trois phénomènes interfaciaux ont une influence déterminante sur l'efficacité du trio de tensioactifs :

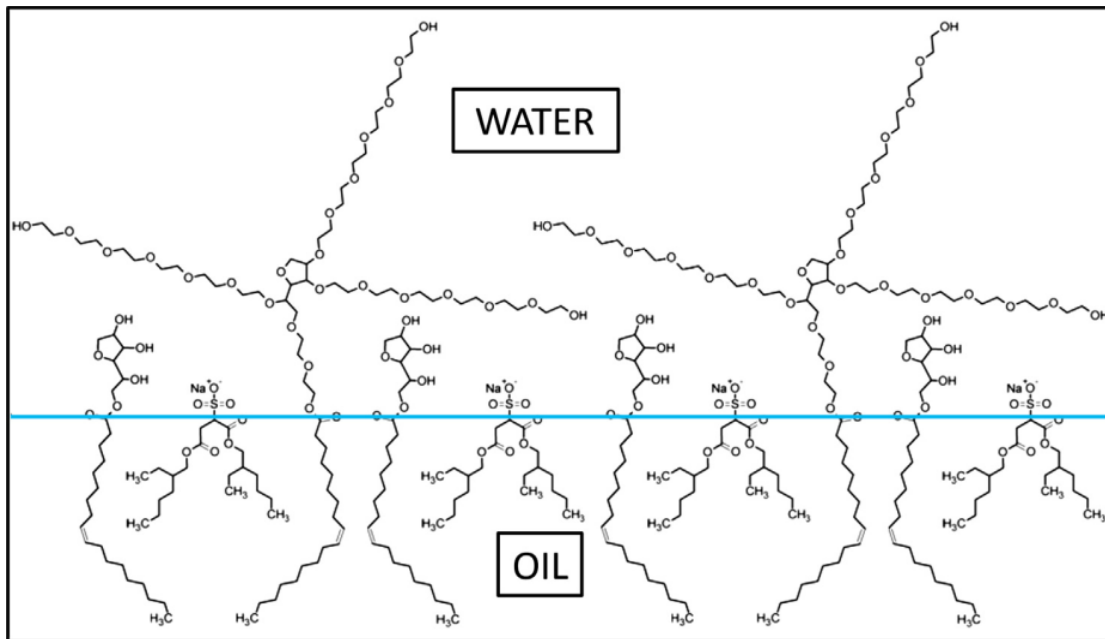


Figure 3.13 : Schéma de l'arrangement du mélange Span 80 + Tween 80 + AOT à l'interface eau/pétrole [7].

- a) La valeur de la tension interfaciale obtenue dès le début de la dispersion;
- b) La vitesse et la direction (augmentation ou diminution) du changement de la tension interfaciale à mesure que le composé AOT est perdu dans la phase aqueuse;
- c) La vitesse de migration et d'adsorption du Span 80 à l'interface en fonction du ratio Span/AOT.

En somme, pour obtenir une dispersion stable à long terme, il faut obtenir une action rapide du dispersant sur la couche d'huile, ralentir le plus possible la migration de l'AOT vers la phase aqueuse et utiliser un ratio Span/AOT qui favorise la lente migration du Span vers l'interface. La meilleure combinaison trouvée par Riehm et McCormick (2014) était comprise entre les valeurs suivantes : 20-30% Span 80, 20-40% Tween 80 et 40-60% AOT. Cette formulation est plus riche en AOT que celle proposée par Brochu et al (1986) (40 :40 :20 Span 80 : Tween 80 : AOT), ce qui a pu être causé par l'utilisation d'un solvant plus polaire, le cyclohexanone, qui favorise mieux la structuration de l'interface avec moins d'AOT. La question de l'AOT (ou DOSS) est centrale pour l'efficacité de ce type de dispersant et est sujette à controverse puisque ce composé se retrouve dans l'eau un certain temps après son utilisation.

Conclusion:

Dans le présent travail nous avons présenté les problèmes rencontrés au niveau des puits de production. Selon le degré d'agitation et la nature de l'eau et de l'huile produites, les émulsions formées peuvent se séparer naturellement en quelques minutes. Toutefois, dans certains cas, leur séparation peut nécessiter plusieurs semaines si aucun traitement ne leur est appliqué. La présence d'émulsions stables engendre différents problèmes du point de vue de la production mais aussi lors des étapes de raffinage. En production, l'augmentation des coûts de production due aux installations et aux produits de traitement ou encore la baisse du rendement en raison de la durée des opérations de traitement peuvent être citées. Nous avons présenté l'essentiel des travaux effectués sur l'action des tensioactifs, ces substances ayant tendances à se placer à l'interface eau/huile permettant la séparation des phases. L'étude est purement théorique pour des raisons du Covid 19 alors qu'au départ on s'est fixé un stage au niveau du champ de Hassi Messaoud.

Nous nous sommes familiariser avec les composés organiques utilisés dans ce domaine et avoir une idée sur le rôle des groupements chimiques et leurs actions dans un milieu contenant huile, eau, sels, sable, etc.

BIBLIOGRAPHIE GENERALE .

1. Abdelrahim, M. (2012). Measurement of interfacial tension in hydrocarbon/water/dispersant systems at deepwater conditions. Thèse de maîtrise, Louisiana State University, 88 pp.
2. Adams, J., M. Swezey and P. V. Hodson (2014). Oil and oil dispersant do not cause synergistic toxicity to fish embryos. *Environ. Toxicol. Chem.* 33: 107-114.
3. Aina, R., L. Palin and S. Citterio (2006). Molecular evidence for benzo[a]pyrene and naphthalene genotoxicity in *Trifolium repens* L. *Chemosphere* 65: 666-673. Ajilolaiya, L. O.,
4. P. S. Hill, A. Khelifa, R. M. Islam and K. Lee (2006). Laboratory investigation of the effects of mineral size and concentration on the formation of oil-mineral aggregates. *Mar. Pollut. Bull.* 52: 920-927.
5. Almeda, R., S. Baca, C. Hyatt and E. J. Buskey (2014). Ingestion and sublethal effects of physically and chemically dispersed crude oil on marine planktonic copepods. *Ecotoxicology* 23: 988-1003.
6. Almeda, R., S. Bona, C. R. Foster and E. J. Buskey (2014). Dispersant Corexit 9500A and chemically dispersed crude oil decreases the growth rates of meroplanktonic barnacle nauplii (*Amphibalanus improvisus*) and tornaria larvae (*Schizocardium* sp.). *Mar. Environ. Res.* 99: 212-217.
7. Almeda, R., C. Hyatt and E. J. Buskey (2014). Toxicity of dispersant Corexit 9500A and crude oil to marine microzooplankton. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 106: 76-85. Al-Sabagh,
8. A.M., A.J. Atta (1999). Water-based non-ionic polymeric surfactants as oil spill dispersants. *Chem. Technol. Biotechnol.*, 74: 1075-1081.
9. Al-Sabagh, A.M., S.H. El-Hamouly, A.M. Atta, M.R. noor El-Din, and M.M. Gabr (2007). Synthesis of some oil spill dispersants based on sorbitol esters and their capability to disperse crude oil on seawater to alleviate its accumulation and environmental impact. *J. Dispers. Sci. Technol.*, 28: 661- 670.
10. Belore, R., K. Trudel, J.V. Mullin and A. Guaring (2009). Large-scale cold water dispersant effectiveness experiments with Alaskan crude oils and Corexit 9500 and 9527 dispersants. *Mar. Pollut. Bull.*, 58:118-128.
11. Buist, I., S. Potter and S.E. Sorstrom (2010). Barents Sea field test of herder to thicken oil for insitu burning in drift ice. *AMOP*, 725-742.
12. Buist, I., S. Potter, T. Nedwed and J. Mullin (2011). Herding surfactants to contract and chicken oil spills in pack ice for In-situ burning, *Cold Reg. Sci. Technol.* 67: p. 3-23
13. Brandvik, P.J. and P.S. Daling (1998). Optimisation of oil dispersant composition by mixture design and response surface methods. *Chemomet. Intel. Lab. Sys.*, 42: 63-72.
14. Campo, P., A. D. Venosa and M. T. Suidan (2013). Biodegradability of Corexit 9500 and dispersed South Louisiana crude oil at 5 and 25 degrees C. *Environ. Sci. Technol.* 47: 1960-1967.

15. Canevari, G.P., 1969. The role of chemical dispersants in oil cleanup. In: Oil on the sea (D. P. Hoult, éd.), p. 29-62.
16. Plenum Press, New-York, 114 pp. CEDRE <http://www.cedre.fr/en/spill/ixtoc/ixtoc.php>
Chandrasekar, S., G. A. Sorial and J. W. Weaver (2006). Dispersant effectiveness on oil spills e impact of salinity. ICES J. Mar. Sci., 63: 1418-1430.
17. Chapman, H., K. Purnell, R. J. Law and M.F. Kirby (2007). The use of chemical dispersants to combat oil spills at sea: A review of practice and research needs in Europe. Mar. Pollut. Bull., 54:827-838.
18. Chianelli, R. R.; M. Siadati, A. Mehta, J. Pople, O.L. Carbognani and L.Y. Chiang (2007). Selfassembly of asphaltene aggregates: synchrotron, simulation and chemical modelling techniques applied to problems in the structure and reactivity of asphaltenes. In: Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, Mullins, O. C.; Sheu, E. Y.; Hammami, A.; Marshall, A. G., Eds. Springer: New York, 2007;
19. Clayton, J. R. (1992). Oil spill dispersants: mechanisms of action and laboratory tests. C K Smoley & Sons. pp. 9–23. ISBN 0-87371-946-8.
20. Daling, P.S., D. Mackay, N. Mackay, and J.P. Brandvik (1990). Droplet size distributions in chemical dispersant of oil spills: towards a mathematical model. Oil Chem. Pollut., 7; 173-198.
21. Delille, D., F. Coulon and É. Pelletier (2007). Long term changes of bacterial abundance, hydrocarbon concentration and toxicity during a biostimulation treatment of oil-amended organic and mineral sub-Antarctic soils. Polar Biol: 30: 925-933
22. Delille, D., É. Pelletier, A.R. Blanco and J.-F. Ghiglione (2009). Effects of nutrient and temperature on degradation of petroleum hydrocarbons in sub-Antarctic coastal seawater. Polar Biol., 32 :1521-1528.
23. Delvigne, G.A.L., and C.E. Sweeney (1988). Natural dispersion of oil. Oil Chem. Pollut., 3 : 281-310.
24. Dussauze, M., K. Pichavant-Rafini, S. Le Floch, P. Lemaire and M. Theron (2015). Acute toxicity of chemically and mechanically dispersed crude oil on juvenile sea bass (*Dicentrarchus labrax*): Absence of synergistic effects between oil and dispersants. Environ Toxicol Chem. In press.
25. Environment Canada (Environmental Protection Service) (1980). A selected bibliography on the fate and effects of oil pollution relevant to the Canadian marine environment. 2nd Edition. Environmental Impact Control Directorate, report EPS 3-EC-80-5, 191 pp. Ottawa, Canada.
26. Techniques d'exploitation pétrolière: Le Gisement De R. Cossé
27. Récupération assistée du pétrole par injection de polymers hydrosolubles: nouvelle approche Jose Luis Juarez Morejon Hal archives-ouvertes.fr

28. Émilien Pelletier, professeur associé Institut des sciences de la mer de Rimouski (UQAR) Université du Québec à Rimouski 2015
29. K. S. Sorbie, Polymer-improved oil recovery. Book, 1991.
30. Dispersion of crude oil in seawater: The role of synthetic surfactants Charles, Brochu. Emilien, Pelletier . Gaston, Caron. Jacques , E.Desnoyers. Oil and Chemical Pollution, Volume 3, Issue 4, 1986-1987, Pages 257-279.