

14/98

REBUPLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en génie chimique

THEME

**VALORISATION DES ACIDES GRAS DANS
LE DOMAINE DES FLUIDES DE FORAGE**

Proposé par

M. KHODJA(CRD)

Etudié par

KARIM AHMED

Promoteurs

MR. T. AHMED ZAID
&
MR. M. KHODJA

PROMOTION 1998



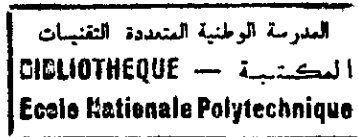
Dédicaces

« Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, sans leur précieuse aide mes projets n'auraient jamais abouti.

A mes frères KARIM, AZZEDDINE et leurs petites familles.

A mes soeurs BAHIA, HAFIDA, FATMA et son mari MOHAMED.

A tous mes amis et à ceux qui me sont chers. »



Remerciements

« Nous remercions dieu pour nous avoir illuminé par la science ».

Qu'il me soit permis de traduire la reconnaissance que j'éprouve à mes parents pour les sacrifices, la compréhension et le soutien qu'ils m'ont manifestés.

Je remercie mes promoteurs Mr. M. KHODJA et Mr. A. ZAID pour m'avoir conseillé, guidé et aidé afin que je puisse mener à terme mon travail.

Je tiens également à exprimer mes profonds respects et gratitude à madame CHARCHARI chargé de cours à l'ENP, pour avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Que madame HADOUM, maître assistant à l'ENP et madame MEFTI, chargé de cours à l'ENP, trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie spécialement BRAHIM pour m'avoir sauvé, ainsi que toute la famille LAOUN.

Je remercie ma sœur FATMA pour son soutien morale, ainsi que REDA et KENZA qui m'ont beaucoup aidé, également tout l'ensemble du centre de recherche et de développement (C.R.D) et aux personnes qui m'ont aidé de loin ou de près.

Sommaire.

Introduction générale.

Partie théorique.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Chapitre I

I. LES CORPS ET LES ACIDES GRAS	2
I.1 Définition et origine des corps gras	2
I.1.1 Définition	2
I.1.2 Origine	2
I.2 Principaux composants chimiques des corps gras	2
I.2.1 Acides gras	2
I.2.2 Glycérides	2
I.2.3 Constituants mineurs	2
I.2.3 Constituants mineurs	3
I.3 généralités sur les acides gras	3
I.3.1 Propriétés physiques	4
I.3.2 Propriétés chimiques	4
I.3.2.1 Propriétés du groupe carboxyle	4
I.3.2.1.a Estérification	4
I.3.2.1.b Salification	4
I.3.2.1.c Formation des dérivés azotés	4
I.3.2.1.d Formation des chlorures d'acides	5
I.3.2.2 Propriétés de la chaîne hydrocarbonée	5
I.3.2.2.a Réactions de la chaîne saturée	5
I.3.2.2.b Réaction d'isomérisation	5
I.3.2.2.c Autres réactions	5
I.4 Production des acides gras naturels	5
I.4.1 Décomposition de corps gras	5
I.4.2 Séparation des acides gras	6
I.4.3 Modification des acides gras	6
I.5 Production des acides gras synthétiques	6
I.5.1 Oxydation des alcanes	6
I.5.2 Hydroformylation	6
I.5.4 Autres méthodes	6
I.6 Domaines d'utilisation	7
I.7 Biodégradabilité des acides gras	7

Chapitre II

II. LES TENSIOACTIFS	8
II.1 Définition	8
II.2 Classification des tensioactifs	8

II.3 Propriétés des agents tensioactifs	11
II.3.1 Adsorption aux interfaces	11
II.3.1.1 La tension superficielle	11
II.3.1.2 Tension interfaciale	11
II.3.2 Auto agrégation ou micellisation	13
II.3.2.1 La concentration critique MICELLAIRE (C.C.M)	14
II.3.2.2 Méthodes de détermination de la CCM	14
II.3.3 Solubilité	15
II.4 Caractéristiques des tensioactifs	16
II.4.1 Le pouvoir mouillant	16
II.4.2 Le pouvoir émulsionnant	16
II.4.3 Le pouvoir moussant	17
II.4.4 Le pouvoir solubilisant	17
II.4.5 Le pouvoir dispersant	18
II.4.6 Le pouvoir détergents	18
II.5 Les applications des tensioactifs	18
II.6 Biodégradabilité des tensioactifs	20
Chapitre III	
III. LES SAVONS (SELS D'ACIDES GRAS)	21
III.1 Définition de la saponification	21
III.2 Les sels d'acides gras	21
III.2.1 Savons alcalins(sels alcalins d'acides gras)	21
III.2.2 Savons de base faible(sels de base organiques et d'acides gras)	22
III.2.3 Savons métalliques(sels métalliques d'acides gras)	22
III.2.3.1 Procédés de fabrication	22
Chapitre IV	
IV. LES ÉMULSIONS ET LES MICROEMULSIONS	23
IV.1 Les émulsions	23
IV.1.1 Définition	23
IV.1.2 Classification des différents types d'émulsion	23
IV.1.3 Formation des émulsions	25
IV.2 Les micro émulsions	25
IV.2.1 Distinction entre émulsions et micro émulsions	25
IV.3 Stabilité des émulsions	26
IV.3.1 L'instabilité des émulsions	26
IV.3 Diagramme des phases des émulsions et micro émulsions	28
Chapitre V	
V. LE FORAGE ET LES BOUES DE FORAGE	30
V.1 Le forage	30
V.1.1 Généralités	30

V.1.2 Circulation de la boue de forage	31
V.2 Les fluides de forage	32
V.2.1 Historique des fluides de forage	33
V.2.2 Généralités sur les boues de forage	33
V.2.3 Les différents types des boues de forage	34
V.2.3.1 les boues de forage à base d'eau	34
V.2.3.2 Les boues de forage à base d'huile	35
V.2.4 Les principales fonctions des boues de forage	35
V.2.5 Caractéristiques physiques des boues de forage	36
V.2.5.1 Densité	37
V.2.5.2 Caractéristiques rhéologiques des boues de forage	37

Partie expérimentale.

Chapitre VI.

IV. CARACTERISATION DES SELS D'ACIDE GRAS.	39
VI.1 Analyse et caractérisation de la charge	42
VI.1.1 La chromatographie en phase gazeuse	42
VI.2. Préparation des sels d'acide gras	43
VI.3 Caractérisation des sels d'acide gras	46
VI.3.1 Test de solubilité	47
VI.3.2 Détermination de la CCM	47
VI.3.2.2 Interprétation des résultats	48
VI.3.3 Analyse thermique	52
VI.3.3.1 Analyse calorimétrique différentielle DSC	52
VI.4 étude de pouvoir émulsionnant des sels d'acides gras	52
VI.4.1 préparation des émulsions à base des sels d'acide gras	58
VI.4.2 Mesure de la conductivité électrique des émulsions	58
VI.4.3 Mesure de la stabilité électrique	62
VI.4.4 Granulométrie laser	62
VI.5 conclusion	63

Chapitre VII

VII. ETABLISSEMENT EXPERIMENTALE DES DIFFERENTES PHASES D'EMULSIONS PREPAREES A L'AIDE DES MELANGES DE TENSIOACTIFS	75
VII.1 présentation du tensioactif non ionique	75
VII.2 Préparation des émulsions à base d'un mélange de tensioactifs (anionique + non ionique)	76
VII.3 Etablissement de diagramme des phases.	77
VII.3 Conclusion	83

Chapitre VIII.

VIII. ESSAI DE SUBSTITUTION DES EMULSIFIANTS CONVENTIONNELS PAR LE MELANGE (SEL D'ACIDE GRAS + C14(OE)7) DANS LES BOUES DE FORAGE A EMULSION INVERSE.	84
VIII.1 Appareillage utilisée.	84
VIII.1.1 Le densimètre.	84
VIII.1.2 Le rhéomètre Fann.	85
VIII.1.3 Filtre presse Haute pression /Haute Température(HP/HT).	87
VIII.1.4 Distillateur à boue.	89
VIII.1.5 Appareil de mesure de la stabilité électrique.	89
VIII.1.6 Malaxeurs.	90
VIII.1.7 Cellule haute température et étuve rotative.	90
VIII.2 Etude des systèmes conventionnels de boues émulsionnées inverse.	90
VIII.2.1 Présentation des émulsifiants conventionnels.	91
VIII.2.2 Composition des systèmes conventionnels	91
VIII.2.3 Caractéristiques des systèmes conventionnels.	93
VIII.3 Essais de substitution du mélange (sel d'acide gras + T.A non ionique)	94
Dans les système conventionnels	
VIII.3.1 Essai de substitution des émulsifiants conventionnels par les mélange des tensioactifs (anionique + non ioniques)	94
VIII.3.1.1 Substitution des émulsifiants conventionnels par « Emulsifiant I »	95
VIII.3.1.2 Substitution des émulsifiants conventionnels avec « Emulsifiant II »	97
VIII.3.1.3. Influence de l'augmentation de la concentration en « Emulsifiant II »	99
VIII.3.1.4. Influence de la température sur la boue Versadrill 50/50 substitué par « Emulsifiant II »	101
VIII.3.1.5 Contrôle de la stabilité de l'émulsions par le teste de charge a la bentonite.	102
VIII.4 Conclusion	103

عملنا هذا يتمثل في استغلال الأحماض الدسمة من اصل نباتي في ميدان سوائل الحفر هذا العمل بدأ بتحضير أملاح الأحماض الدسمة. هذه الأخيرة تم تمييزها بعدة عمليات فيزيوكيميائية. بعد ما تم استبدالها في سوائل الحفر لصنع مستحلبات تستعمل في سوائل الحفر المستحلبة عكسيا.

Résumé :

Notre travail consiste à la valorisation d'une coupe d'acide gras d'origine végétale dans le domaine des fluides de forage. Cette valorisation s'effectue en préparant des sels d'acide gras, qui sont par suite caractérisés par différentes méthodes et enfin, ils sont substitués comme agents émulsifiants dans les fluides de forage à émulsion inverse.

Introduction générale.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction générale

L'Algérie possède un riche potentiel pétrolier et gazier qui génère par son exploitation des entrées en devises et des milliers d'emplois.

Son développement économique et social peut se fonder sur l'importance de ses richesses.

Les réserves en hydrocarbures déjà importantes ne cessent d'être remises à jour.

En effet le gisement de Hassi Messoud révèle encore aujourd'hui d'importantes réserves non exploitées.

Les fluides de forage à émulsion inverse actuellement utilisés en Algérie sont composés d'un ensemble d'additifs importés. Les émulsifiants, font partie de ces additifs.

L'étude de la valorisation d'une coupe d'acides gras dans le domaine des fluides de forage, est un sujet de recherche qui nous a été proposé par le centre de recherche et de développement (C.R.D Sonatrach).

La coupe d'acide gras faisant l'objet de cette étude est issue du raffinage de l'huile de tournesol dans les unités UP1, UP5 et UP6 de l'Entreprise Nationale des Corps gras(ENCG).

Le présent travail consiste en premier lieu à préparer des savons(sels d'acide gras), en neutralisant ces acides avec différentes bases, puis à caractériser ces sels en abordant l'étude de leurs pouvoirs émulsifiants.

La deuxième partie a porté sur l'établissement expérimentale des différentes phases d'émulsions préparées à base de mélange des tensioactifs anioniques et non ioniques, et la détermination de la concentration optimale donnant l'émulsion la plus stable.

Enfin, des essais de substitutions des émulsifiants conventionnels importés par nos émulsifiants synthétisés, dans les boues de forage à émulsion inverse seront menés.

Partie théorique.

Chapitre I.
Les corps et les acides gras.

I. LES CORPS ET LES ACIDES GRAS

I.1 Définition et origine des corps gras

I.1.1 Définition

Les corps gras sont définis comme étant un mélange complexe de triesters mixtes d'acides gras et de glycérol[1].

I.1.2 Origine

La chimie des corps gras ne saurait être exposée sans situer au préalable les origines[2, 3], la classification et l'importance de ces matières qui sont à la base des industries mondiales les plus importantes.

La production se répartit en deux groupes :

- Les corps gras d'origine végétale
Graines oléagineuses (arachides, colza, maïs, coton, etc.), pulpes de certains fruits oléagineux (fruits de palme, olive, etc.).
- Les corps gras d'origine animale (suif et saindoux)

Remarque

Les corps gras d'origine végétale peuvent être classés de deux manières

- Ceux qui sont comestibles
- Ceux qui sont à usage industriel

I.2 Principaux composants chimiques des corps gras

I.2.1 Acides gras

Les acides gras sont des composants pondéralement majoritaire des triglycérides, les plus connus sont extrêmement nombreux, en particulier dans le règne végétal.

Plusieurs acides gras différents sont présents dans un même corps gras ; et des acides identiques se retrouvent dans de nombreux corps gras[2, 3].

I.2.2 Glycérides

Les corps gras ne sont pas constitués par des mélanges d'acide gras, mais par des mélanges de triesters entre ceux ci et le glycérol. Le nombre élevé des acides gras présents dans chaque corps gras, les multiples possibilités de leurs combinaisons avec les molécules de glycérol font que le corps gras sont des mélanges très complexes de composés dont les structures et les propriétés varient de façon minime d'un terme à son homologue le plus proche.

I.2.3 Constituants mineurs

Les huiles renferment à côté des triglycérides qui en sont les constituants largement majoritaires, des quantités parfois importante de différentes composés. Ceux ci sont principalement des constituants lipidiques des cellules, libérés et entraînés avec les graisses neutres par les processus d'obtention des

corps ; on trouve également parmi ces produits mineurs des composés qui sont la conséquence des phénomènes de dégradation, subis par les triglycérides durant le stockage des matières ou celui des huiles brutes elles-mêmes.

1.3 généralités sur les acides gras

Les acides gras font partie de la grande famille des corps gras. Ces derniers sont très utilisés dans l'industrie alimentaire ainsi que pour la synthèse des agents de surface, ils sont composés d'acides différenciés entre eux, d'une part par le nombre d'atome de carbone de leur chaîne et par leur degré d'insaturation d'autre part.

Il existe plus de 70 acides gras connus à l'état naturel à chaînes normales saturées, mono ou polyinsaturées ou possèdent des fonctions autres que la fonction carboxylique, l'apparition de doubles liaisons sur les chaînes peut donner naissance à une série d'isomères. la structure hydrocarbonée est linéaire et comporte le plus souvent un nombre pair d'atome de carbone, en raison des règles de la biosynthèse[4]

1.3.1 Propriétés physiques

Les applications et l'utilisation industrielle des acides gras nécessitent une bonne connaissance de leurs propriétés physiques et chimiques. Les propriétés physiques des acides gras varient dans le même sens que celles des triglycérides[2].

- a) La température de fusion dépend du nombre d'atomes de carbones, du degré d'insaturation et de la structure de la chaîne hydrocarbonée. Les acides gras insaturés ont habituellement des points de fusion plus bas que ceux de leurs analogues saturés.
- b) La densité des acides gras liquide varie linéairement avec la température.
- c) L'indice de réfraction d'acides gras purs augmente avec l'augmentation de la masse molaire et le nombre de double liaisons.
- d) La capacité calorifique molaire augmente uniformément avec le nombre d'atomes de carbone
- e) La conductivité thermique diminue quand la température augmente
- f) La viscosité dynamique des acides gras augmente quand la masse molaire augmente et diminue avec l'augmentation de la température
- g) La solubilité dans l'eau des acides gras augmente avec la température et diminue quand la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente

- h) La tension superficielle d'acides gras liquides diminue quand la longueur de la chaîne diminue et quand la température augmente
- i) Les acides gras sont peu conducteurs d'électricité leur conductivité électrique est fonction de la longueur de la chaîne et de la température[5]

1.3.2 Propriétés chimiques

L'association chaîne aliphatique-carboxylique caractérise les molécules bifonctionnelles dont on sait que la chimie n'est pas toujours simple, surtout compte tenu de l'éloignement des fonctions[2]

1.3.2.1 Propriétés du groupe carboxyle

1.3.2.1.a Estérification

La formation des esters à partir des acides gras et des alcools, peut se faire directement, soit en transformant l'acide en dérivé plus réactif, soit en activant l'alcool pour une condensation avec le carboxylate.

La réaction d'estérification directe est une réaction équilibrée, catalysée par les acides protoniques forts.

1.3.2.1.b Salification

Comparés aux acides minéraux, les acides gras sont des acides faibles, cette acidité causée par la polarisation O-H est due à l'électronégativité de l'oxygène et à l'effet inductif attracteur du carboxyle sur la forme acide, ainsi qu'à la stabilisation par mésomérie de l'anion de la base conjuguée.

Leur faible acidité ($pK \approx 5$) permet leur salification par les bases minérales fortes (hydroxydes) ou faibles (carbonate, bicarbonate) et les bases organiques (amines)

1.3.2.1.c Formation des dérivés azotés

La formation des dérivés azotés à partir des acides gras revêt une grande importance en raison des nombreuses applications des produits formés (amides, amines, sels)

1.3.2.1.d Formation des chlorures d'acides

Les chlorures d'acides sont des dérivés des acides les plus réactifs. Ils sont préparés à partir d'acides gras au moyen de chlorures inorganiques ou organiques (PCl_3 , PCl_5 , $SOCl_2$, $COCl_2$).

1.3.2.2 Propriétés de la chaîne hydrocarbonée

1.3.2.2.a Réactions de la chaîne saturée

Les effets électroniques du groupe carboxyle entraînent une réactivité tout à fait particulière de l'atome de carbone directement lié à la fonction, qui peut réagir sous forme de carbanion, de radical ou dans une structure énolique.

Les autres méthylènes d'une chaîne grasse saturée sont peu réactifs et l'introduction d'un substituant se fera au hasard sur toute la chaîne.

1.3.2.2.b Réaction d'isomérisation

Les doubles liaisons des acides gras, quelle que soit leur position dans la chaîne carbonée (sauf en bout de chaîne) peuvent adopter deux configurations cis et trans.

L'isomérisation implique une rotation au niveau de la double liaisons. Cette réaction est réalisée dans des conditions qui font appel à des réactifs qui s'additionnent et s'éliminent comme le sélénium, les oxydes d'azote et les thiols. Dans le cas des acides à longues chaînes éthyliques, les réactions de migration, de conjugaison et de cyclisation sont possibles.

1.3.2.2.c Autres réactions

Il existe d'autres réactions de la chaîne hydrocarbonée comme les réactions d'addition, d'élimination et de scission des chaînes.

1.4 Production des acides gras naturels

Les acides gras sont largement distribués dans la nature comme composants de lipides, de corps gras (esters d'acides gras et de glycérol) et de cires (esters d'acides gras et d'alcools gras)[2]

Pour l'industrie des acides gras, plusieurs matières grasses disponibles par grandes quantités utilisées comme matières premières. Les acides gras sont obtenus à partir de ces dernières par plusieurs méthodes

1.4.1 Décomposition des corps gras

Les corps gras sont composés de triglycérides, par décomposition de ces dernières les acides gras et le glycérol peuvent être obtenus. Les agents de décomposition les plus importants sont l'eau (hydrolyse), le méthanol (méthanolyse), la soude caustique et les amines (aminolyse)[2]

1.4.2 Séparation des acides gras

La séparation des acides gras se base sur leurs propriétés physiques. Plusieurs opérations sont utilisées industriellement telles que la distillation, la cristallisation, l'extraction et l'adsorption.

1.4.3 Modification des acides gras

Les acides gras insaturés peuvent être transformés en acides gras saturés par hydrogénation. Ils peuvent aussi subir des réactions d'isomérisation.

1.5 Production des acides gras synthétiques

1.5.1 Oxydation des alcanes

Les acides gras à chaîne linéaire C_8-C_{22} sont obtenus à partir de l'oxydation des alcanes $C_{18}-C_{32}$ au moyen de l'air à 110°C .

le catalyseur utilisé peut être un sel de manganèse; de cobalt, de nickel ou autre métal. L'oxydation donne en plus des acides gras des sous produits comme les aldéhydes, les cétones et les esters[2, 5].

1.5.2 Hydroformylation

Dans la "réaction OXO", le monoxyde de carbone et l'hydrogène réagissent avec les oléfines pour former des aldéhydes (oxo synthèses). Cette réaction fortement exothermique a lieu en présence d'un catalyseur à une température supérieure à 180°C et une pression entre 8 Mpa et 30 Mpa. L'oxydation des aldéhydes donne des acides gras à chaînes ou branchées en carbone alpha. Ceux ci varient selon le catalyseur utilisé[2, 5].

Les catalyseurs convenables sont le cobalt et les complexes de rhodium, ces derniers donnent un pourcentage élevé d'acides gras linéaires.

1.5.3 Hydrocarboxylation

L'addition du monoxyde de carbone à des oléfines en présence de catalyseur donne un produit intermédiaire qui réagit avec de l'eau pour donner des acides gras ramifiés. Le catalyseur peut être l'acide sulfurique, l'acide phosphorique ou l'acide fluorhydrique.

La réaction est effectuée à 80°C sous une pression de 10 Mpa.

1.5.4 Autres méthodes

Les acides gras peuvent être obtenus comme sous produits dans plusieurs procédés. L'acide nonadoïque (pelargonique) est obtenu comme sous produit dans la fabrication du 1,7 heptane dicarboxylique par l'ozonolyse de l'acide oléique.

L'ozonolyse des oléfines peut donner des acides gras à chaîne linéaire, mais cette méthode n'est pas exploitée à l'échelle industrielle. L'addition de l'anhydride acétique à des oléfines donne des produits intermédiaires qui, après hydrolyse, donnent des acides gras à chaînes ramifiées, avec une masse moléculaire élevée et un point de fusion bas[2, 5].

On peut obtenir des acides gras à partir de l'oxydation des cires. La cire doit être traitée préalablement pour éliminer les impuretés, l'oxydation s'effectue au moyen de l'air à pression atmosphérique et une température entre 80°C et

120°C en présence de catalyseur (KMnO_4 , NaCO_3). La cire oxydée contient 35% d'acides gras.

1.6 Domaines d'utilisation

La chimie des corps gras fournit plusieurs familles d'additifs pour matières plastiques basées sur les acides gras et leur dérivés (esters, amides, amines et dérivés) qui remplissent différentes fonctions applicatives[5]

Ces additifs interviennent pour apporter des propriétés :

- Antistatiques
- Lubrifiantes (glissement, antibloquant et démoulage)
- Stabilisante à la chaleur (pour PVC)
- Antibuée
- Catalyseur, plastifiants
- etc.

Dans les industries des détergents, des savons et des cosmétiques, les acides gras sont utilisés sous forme de sels. Ils sont obtenus simplement par la neutralisation des huiles végétales. Les esters d'acides gras sulfonés sont aussi utilisés comme matière première pour les détergents[2]

Les acides gras conjugués, les acides gras saturés et les acides gras à chaîne courte sont utilisés dans la préparation des peintures.

Les acides gras donnent par éthoxylation naissance à une série de molécules à caractère hydrophile plus ou moins marqué selon le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène greffé. L'acide gras le plus courant dans ce cas est l'acide stéarique. Ils sont utilisés comme émulsionnants en association avec d'autres composés d'acides gras à caractère plus lipophile[2].

1.7 Biodégradabilité des acides gras

Les acides gras et le glycérol sont les composés majoritaires des rejets des industries des corps gras et les savonneries. Les acides gras ne présentent pas beaucoup de danger pour l'environnement parce qu'ils sont peu toxiques et facilement biodégradables.

Dans certaines conditions les acides gras insaturés se dégradent plus rapidement que leurs analogues saturés. La vitesse de dégradation des acides gras saturés augmente quand la longueur de la chaîne hydrocarbonée diminue.

La pollution atmosphérique due aux industries des acides gras qui résulte de la ventilation des réservoirs de stockage, réacteurs ou autres unités, provient des odeurs plutôt que de la toxicité des acides gras[2].

Chapitre II.
Les tensioactifs.

II. LES TENSIOACTIFS

II.1 Définition

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais surfactants (abréviation de SURFace ACTive AgeNTS) ont du fait de leur structure, la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions interfaciales. Un tensioactif est toujours amphiphile.

Le terme de composé amphiphile s'applique aux molécules comportant deux parties de polarités différentes.

- Une partie apolaire, hydrophobe, lipophile, présentant une affinité pour les huiles (soluble dans l'huile)
- Une partie polaire hydrophile, lipophobe, présentant une affinité pour l'eau (soluble dans l'eau)[6]

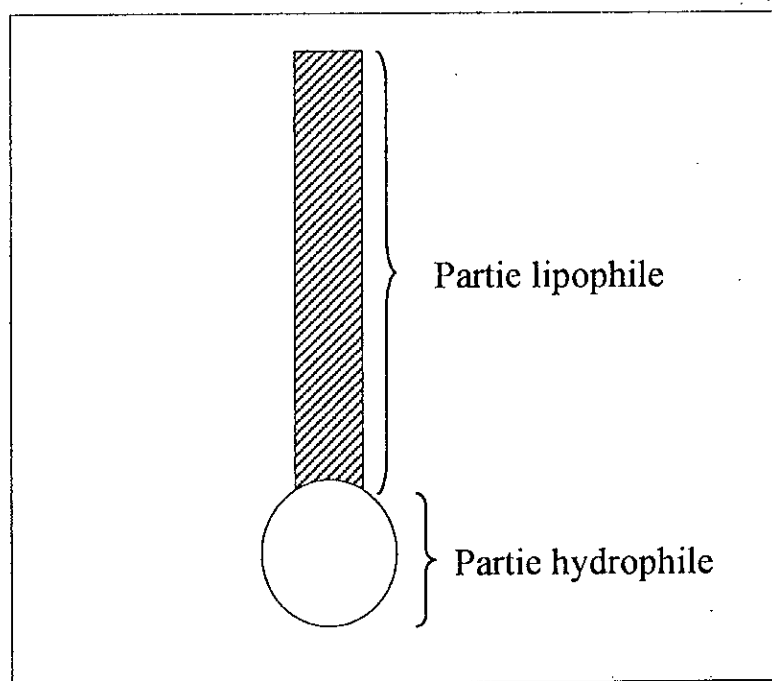


Figure II.1 Schéma représentatif d'une molécule amphiphile

II.2 Classification des tensioactifs

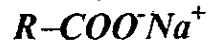
Les agents tensioactifs sont classés en fonction de la nature de la partie hydrophile ou tête polaire, qui est constituée par un ou plusieurs groupements polaires ioniques ou non ioniques puisque c'est la partie qui gouverne leurs propriétés, on peut classer en quatre groupes[2, 6, 7] :

- Les tensioactifs anioniques

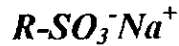
Ils comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Ce sont les agents tensioactifs les plus utilisés industriellement.

Les plus fréquents sont :

– Les savons ou sels d'acide gras, sont les plus simples et les premiers carboxylates qui ne sont pas considérés comme des agents de surface synthétiques mais «naturels». (voir chapitre III)



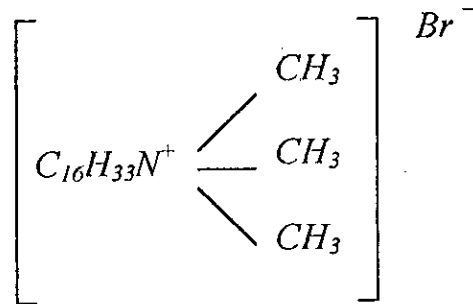
– Les alkylaryls sulfonates, sulfonates de pétrole, glycérides sulfonés (sulfonates).



▪ Les tensioactifs cationiques

Ils comportent un groupement ionique chargé positivement en solution aqueuse ; ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire

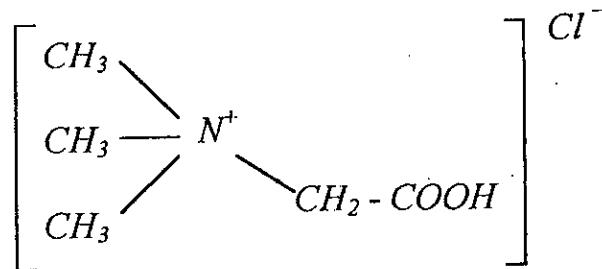
Ex : bromure de triméthylcétyl ammonium



▪ Les tensioactifs zwitterioniques (amphotères)

Comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique. Ils sont par conséquent parfois classifiés comme non ioniques, les composés tensioactifs zwitterioniques les plus répandus sont les bétaïnes et les sulfobétaïnes

Ex : chlorhydrate de bétaïne



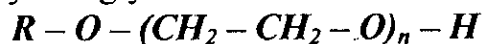
▪ Les tensioactifs

non ioniques

L'hydrophilie dans ce type de tensioactifs est apporté par des groupements fonctionnels non chargés (alcool, éther, ester, amide) contenant des hétéroatomes tels que l'azote ou l'oxygène. En raison de la faible contribution hydrophile de ces fonctions, les composés tensioactifs non ioniques sont le plus souvent polyfonctionnels. Ils sont aussi insensibles à la présence d'électrolytes au pH et sont compatibles avec les autres composés.

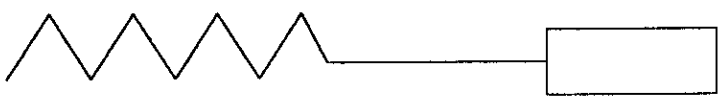
Ces tensioactifs ont l'aptitude essentielle de diminuer les tensions superficielles et interfaciales

Ex : le polyoxyéthylène glycol



Le tableau suivant résume cette classification

Tableau I.1 classes de tensioactifs

<i>Classes de tensioactifs</i>	
	
<i>Partie lipophile</i>	<i>Tête hydrophile</i>
Apolaire, chaîne hydrocarbonée	Polaire, ionique ou non ionique
Aliphatique : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Linéaire ▪ Ramifiée ▪ Insaturée Aromatique Alkylaromatique Origine : <ul style="list-style-type: none"> ▪ Pétrochimie ▪ Huiles végétales ▪ Graisses animales 	Anionique - $CO_2 M^+$ - $SO_3 M^+$ - $SO_3 M^+$ - $(RO)_n PO_{(3-n)} - (3-n)M^+_{(4-n)}$
	Cationique - $(R)_n NH_{(4-n)}, X^-$ - R_4N^+, X^-
	Zwiterionique - $N^+CO_2^-$ - $N^+SO_3^-$
	Non ionique - $OR, -OH, -CO_2R, -CONHR$ - $(CH_2 - CH_2 - O)_n - polyol$

II.3 Propriétés des agents tensioactifs

II.3.1 Adsorption aux interfaces

Les molécules de tensioactifs ont tendances à s'orienter, à se concentrer aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives (partie hydrophile/eau et partie lipophile/phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption (concentration plus importante à la surface qu'à l'intérieur de la phase liquide) apparaît aussi bien aux interfaces liquide - liquide, liquide - solide qu'aux interfaces liquide - gaz (figure II.3 et II.4). Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre les deux phases considérées selon la loi de GIBBS ; la diminution de la tension interfaciale est fonction de la concentration en tensioactifs à l'interface et donc de l'aire de occupé par le tensioactif à l'interface. lorsque l'interface est saturée la tension interfaciale est minimale et constante[6]

II.3.1.1 La tension superficielle

La tension superficielle a pour origine la différence d'énergie d'une molécule suivant qu'elle est au sein d'une phase où à sa surface. En effet une molécule en surface n'a pas le même environnement que celle au sein d'une phase homogène. Ainsi sur la surface de séparation liquide air, les molécules du liquide de la couche superficielle subissent une attraction plus faible des molécules de gaz, figure II.2 , elles ont une composante non équilibrée d'ou la création d'une tension. Ceci tend à entraîner les molécules de la surface vers l'intérieur du liquide, ce dernier aura donc tendance à présenter à un état d'énergie minimale. On dit alors que le liquide est soumis à une tension superficielle[8].

II.3.1.2 Tension interfaciale

La tension entre deux phases liquides non miscibles a exactement les mêmes origine que la tension superficielle(ce n'est qu'un cas particulier de la tension interfaciale, pour une interface liquide air)[9]

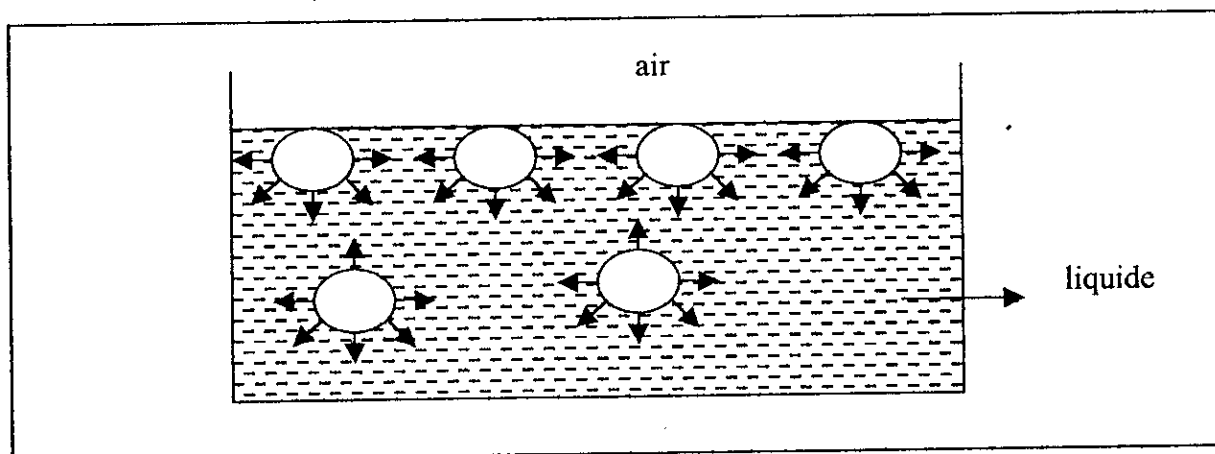


Figure II.2 Représentation des forces de cohésion à l'intérieur et à la surface du liquide [11]

Nous proposons les figures suivantes

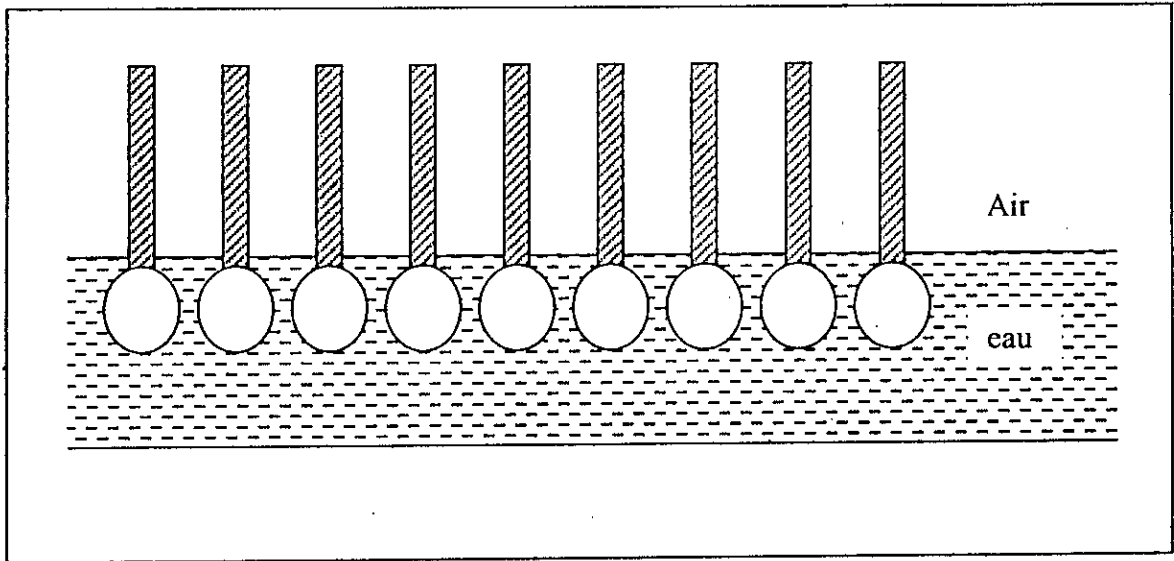


Figure II.3 Interface liquide - gaz [5]

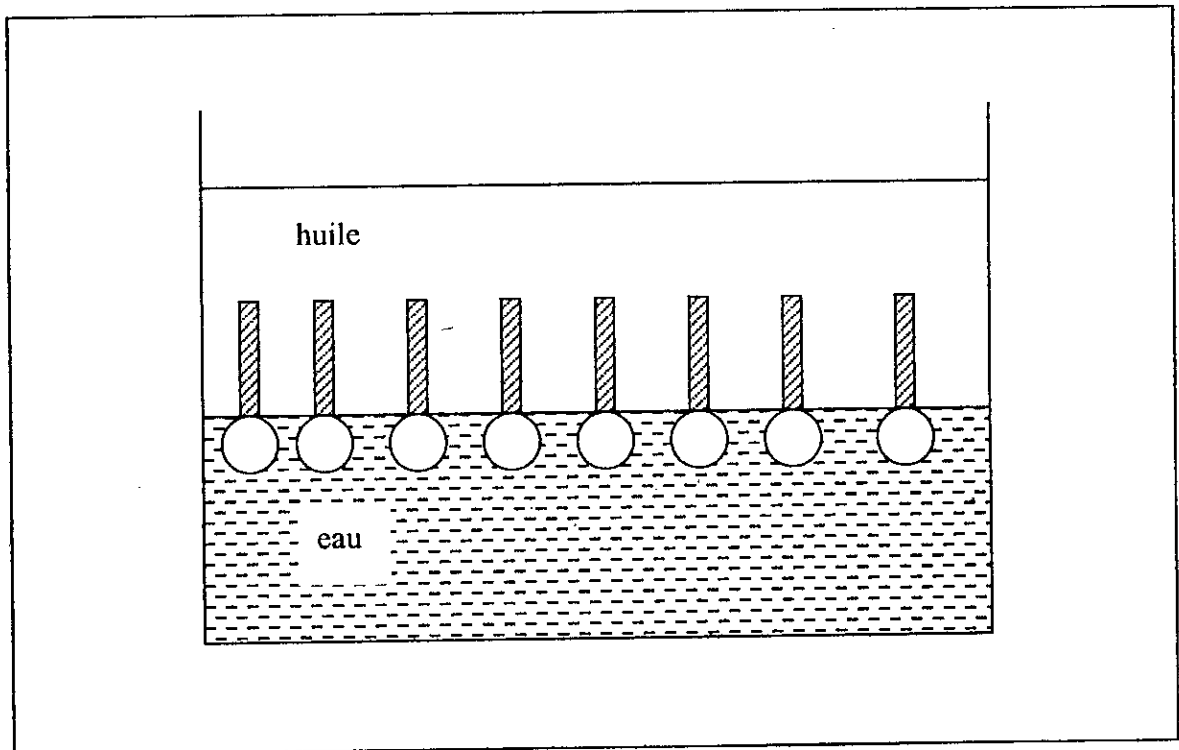


Figure II.4 interface liquide - liquide [5]

II.3.2 Auto agrégation ou micellisation

Un composé tensioactif en solution aqueuse diluée s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau/air. Une augmentation de la concentration conduit à des fluides structurés. A partir d'un certain seuil, des agrégats appelés MICELLES se forment à l'intérieur de la solution (figure II.5)

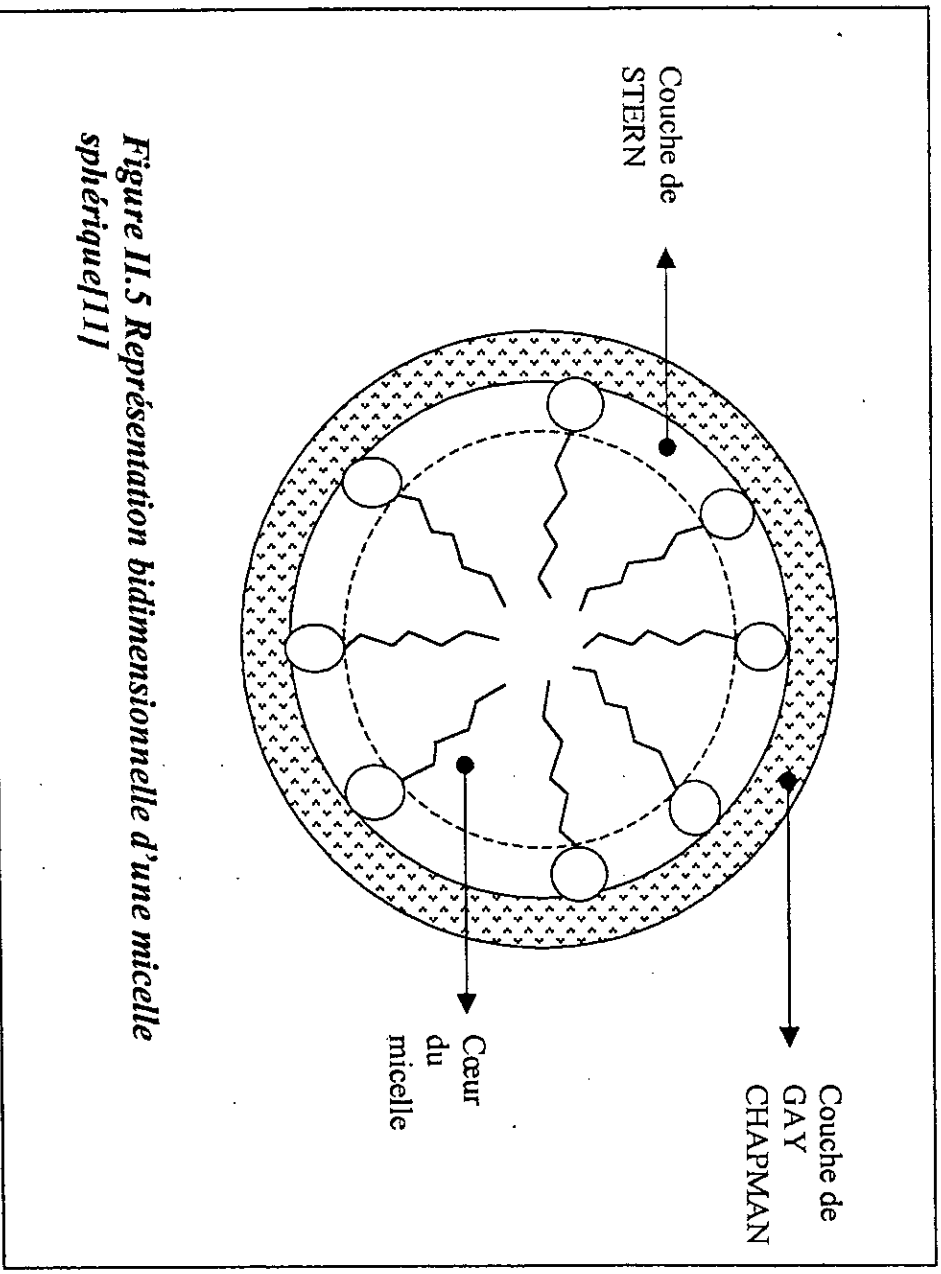


Figure II.5 Représentation bidimensionnelle d'une micelle sphérique(11)

II.3.2.1 La concentration critique MICELLAIRE (C.C.M)

La concentration critique micellaire (CCM) 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[7]. Elle correspond à une brutale variation de la dérivée de nombreuses propriétés physiques par rapport à la concentration (figure II.6)[10]

La valeur de la concentration critique micellaire est une caractéristique du tensioactif, elle dépend de la nature chimique du tensioactif, mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température. Quelques règles générales peuvent être mentionnées

- Les CCM des tensioactifs non ioniques (de l'ordre de 10^{-5} M) sont inférieures aux CCM des tensioactifs ioniques (de l'ordre de 10^{-3} M)
- Pour une même classe de tensioactifs la valeur de la CCM diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente (augmentation du nombre d'atomes de carbone)
- La CCM des tensioactifs ioniques diminue en présence de sels
- La CCM des tensioactifs non ionique est peu affectée par la présence d'électrolytes[6]

Remarque importante

Beaucoup de formulations utilisent des mélanges de composés tensioactifs qui s'avèrent souvent plus efficaces qu'un tensioactif unique. Cet effet de synergie, couramment rencontré dans le cas de mélanges de tensioactifs non ioniques et anioniques est justifié en partie par la formation de micelles mixtes. Dans ce cas la CCM du mélange est inférieure aux CCM des tensioactifs isolés[6]

II.3.2.2 Méthodes de détermination de la CCM

La figure II.5 met en relief graphiquement les diverses propriétés d'un agent tensioactif. La variation brusque des différentes propriétés se fait quand la concentration critique micellaire est atteinte[11].

Parmi ces propriétés on peut citer

C_S Concentration d'une substance solubilisée

π Conductance équivalente

γ Tension inter faciale

ρ Masse volumique

$D.O$ Densité optique

D Coefficient de diffusion

δ Déplacement chimique

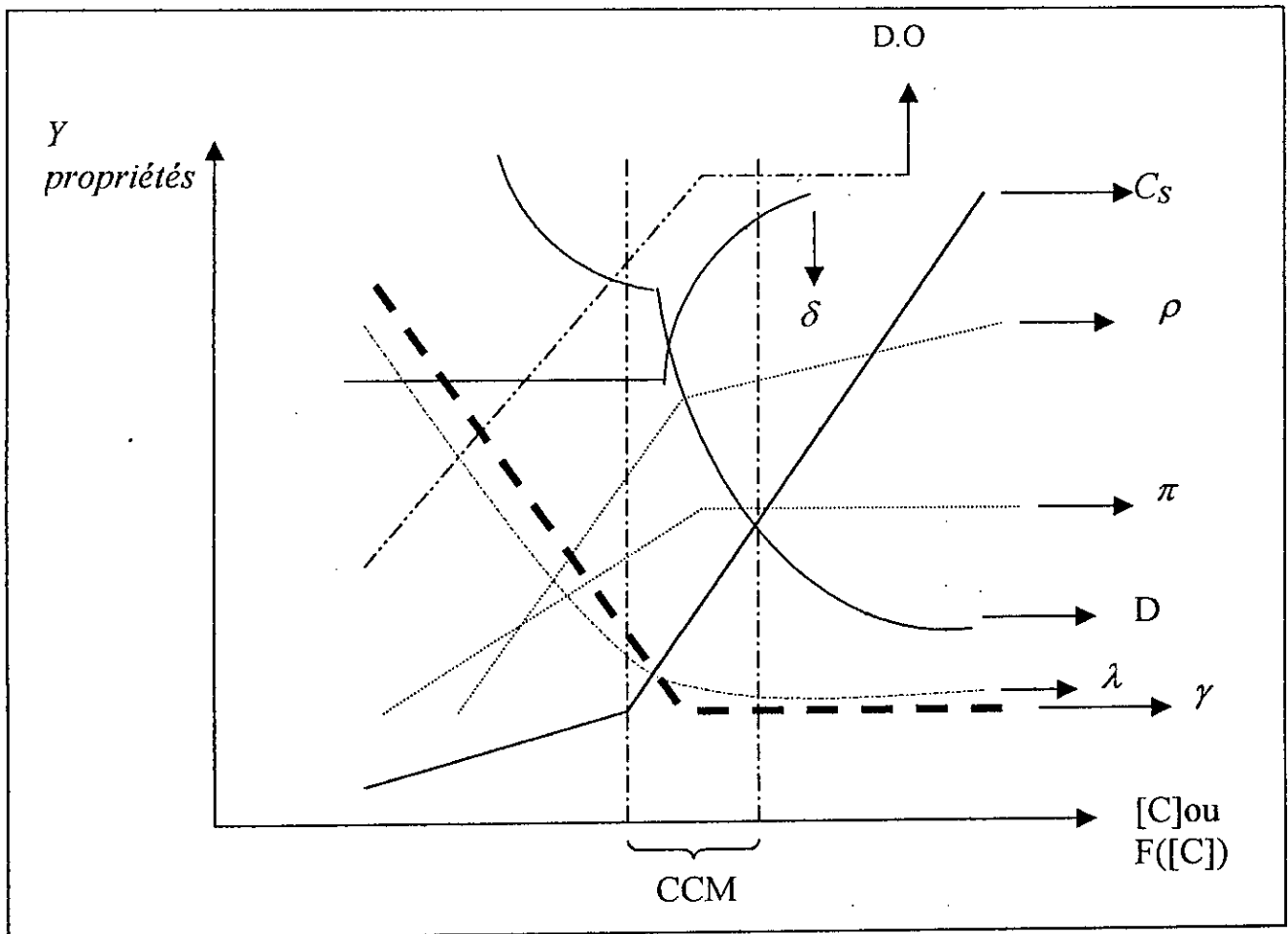


Figure II.6 Variation de différents propriétés en fonction de la concentration du tensioactif

II.3.3 Solubilité

La solubilité des tensioactifs dans l'eau ou dans les hydrocarbures varie en fonction de l'importance relative de leurs partie hydrophobe et hydrophile (HLB, hydrophile lipophilic balance) et de la température. La solubilité dans l'eau des tensioactifs ioniques croit brusquement à partir d'une certaine température appelée point de KRAFT ou température critique de micéllisation. Dans la plus part des applications il est indispensable de choisir un tensioactif dont le point de KRAFT est inférieur à la température d'utilisation. Pour les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés la solubilité diminue lorsque la température augmente, en règle générale les tensioactifs non ioniques polyéthoxylés présentent une activité de surface maximale aux environs du point de trouble[6]

II.4 Caractéristiques des tensioactifs

Grâce d'une part, à leur adsorption aux interfaces et d'autre part, à la possibilité qu'ils ont de donner des micelles, les tensioactifs présentent un certain nombre de propriétés intéressantes.

Ces propriétés se traduisent par différents pouvoirs parmi lesquels nous citons :

II.4.1 Le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant est le degré d'un produit à favoriser la mouillance, cette dernière étant la tendance que possède un liquide à s'étaler sur une surface[5]

Les solutions aqueuses de tensioactifs dénotent en général une tendance marquée à mouiller les surfaces solides qui en raison de leur nature et de leur état physique sont peu «mouillable » par l'eau seule ; cette faculté mouillante est liée aux réductions de la tension superficielle de la solution et de l'angle de contact liquide solide[5]

Les propriétés d'agent mouillant d'un tensioactif sont influencées par des facteurs externes tels que la température le pH, la présence d'électrolytes ou l'addition de composés organique polaires[6]

Le pouvoir mouillant est lié à :

- La tension superficielle
- La viscosité de la solution
- La vitesse de formation des couches d'adsorption
- La mobilité des molécules en solution[5]

II.4.2 Le pouvoir émulsionnant

Les émulsions sont des systèmes hétérogènes à deux ou plusieurs phase liquides, constituées par un liquide continu et au moins un deuxième liquide dispersé dans le premier sous forme de fines gouttelettes[9, 11].

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un agent de surface à faciliter la formation d'une émulsion.

Ce pouvoir émulsionnant ainsi défini n'est pas une valeur absolue liée à chaque agent de surface il n'a de sens que pour un système de phases liquide déterminé et ne s'applique qu'à ce système.

Parmi les méthodes indicatives utilisées pour tenter de classer les émulsionnants il y a la méthode H.L.B(balance hydrophile lipophile) de GRIFFIN[7].

Le HLB d'un émulsifiant est l'expression directe de son équilibre hydrophile/lipophile c'est à dire le rapport qui existe entre la proportion des groupements hydrophile ayant une affinité pour l'eau et la longueur de l'enchaînement lipophile ayant une affinité pour l'huile.

Le tableau ci dessous illustre la classification des agents de surface en fonction de leurs valeurs HLB

Tableau II.2 Classification des agents de surface en fonction de leurs valeurs de H.L.B

<i>Propriétés des agents de surface</i>	<i>Valeurs HLB</i>	
	<i>Minimales</i>	<i>Maximales</i>
Antimousse	1.5	3
Emulsifiante eau dans l'huile	3	6
Mouillante	7	9
Emulsifiante huile dans l'eau	8	13
Détergente	13	15
Peptisante – solubilisante	15	18

II.4.3 Le pouvoir moussant

La mousse est un ensemble de bulles gazeuses séparées par des lames minces de liquide, formés par la juxtaposition de bulles que donne un gaz dispersé dans le liquide[11].

Le pouvoir moussant est le degré d'aptitude qu'ont certaines substances tensioactives à former la mousse. Il est caractéristique des solutions possédant une surface organisée, les liquides purs ne moussent pas.

La mousse est généralement produite lorsqu'un tensioactif est introduit au sein des liquides. Mais il est également vrai que nous pouvons obtenir des mousses persistantes avec des solutions de certains sels minéraux dont la tension superficielle est bien supérieure à celle de l'eau pure. Donc, la formation de mousse ne semble pas être directement liée à la diminution de la tension superficielle des liquides.

II.4.4 Le pouvoir solubilisant

Au-dessus de la concentration critique, les solutions de tensioactifs ont le pouvoir de solubiliser les produits insolubles ou peu solubles[5].

Ce phénomène a reçu le nom de solubilisation, dont il existe trois types

- La solubilisation interne est due à l'inclusion à l'intérieur des micelles de produits insolubles ou peu solubles.
- La solubilisation par association a lieu entre les molécules de l'agent de surface et du produit à solubiliser qui doit être lui-même largement polaire. Les micelles deviennent des micelles mixtes.
- La solubilisation externe est liée à l'adsorption des molécules du produit solubilisé à l'extérieur des micelles.

II.4.5 Le pouvoir dispersant

Le pouvoir dispersant est utilisé pour désigner les propriétés que possèdent certains agents de surface à maintenir des particules solides en suspension dans un liquide[5].

La mise en suspension des particules nécessite la présence d'un ou plusieurs tensioactifs. Le mécanisme par lequel ceux-ci peuvent provoquer la dispersion des agglomérats est toujours celui de l'adsorption sur les surfaces des particules qui entraîne une réduction des forces interfaciales entre les mêmes particules, de sorte que l'attraction entre celle-ci et l'eau est plus grande qu'entre les particules elles-mêmes.

II.4.6 Le pouvoir détergents

Le pouvoir détergent d'un agent de surface renseigne sur l'aptitude de celui-ci à détacher d'un support les produits qui le souillent et à les maintenir en dispersion[12].

Le pouvoir détergent est la résultante des propriétés des agents de surface.

- La tension d'adhésion vis à vis du support qui doit être supérieure à celle de la salissure vis à vis de ce même support afin de permettre à l'agent de surface de le remplacer.
- Le pouvoir émulsionnant qui maintient les salissures en émulsion.
- Le pouvoir dispersant qui maintient les salissures en suspension.

Le pouvoir détergent ne peut être défini en valeur absolue car il dépend de nombreux facteurs : nature du support solide, nature de la salissure, conditions de lavage (température, durée, agitation, pH, etc.) et la présence d'additifs.

II.5 Les applications des tensioactifs

Les tensioactifs sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles et domestiques ils sont

- Soit des matières premières de base pour la formulation des spécialités à usage ménager ; détergent pour linge, schampoings, produits d'entretien, etc.
- Soit des produits auxiliaires industriels facilitant certaines opérations de fabrications[12]

Quelques applications des tensioactifs sont illustrées par les exemples suivants :

a. Industrie pétrolière

Les agents tensioactifs sont utilisés dans plusieurs opérations de l'industrie pétrolière depuis l'extraction du pétrole brut jusqu'à l'obtention des produits finis. La rupture des émulsions d'eau et d'huile de naphta est l'un des usages les plus importants des agents tensioactifs[5, 12, 13].

Le pétrole brut est très fréquemment mélangé à l'eau (émulsion eau dans l'huile) où au saumures naturelles. Il est nécessaire de casser l'émulsion et de séparer le sel et l'eau avant le raffinage. Les agents tensioactifs sont employés en quantité limitée dans d'autres phases de l'extraction du pétrole brut. Différents types ont été signalés comme constituants des boues et des fluides de forage.

Ils sont utilisés aussi comme des agents moussants dispersants dans les liquides de forage pour suspendre les particules solides et comme agents anticorrosion.

b. Industrie textile

les opérations générales des industries textiles offrent des possibilités nombreuses d'usages intéressants des agents tensioactifs. En règle générale chaque type d'agent tensioactif possède quelques propriétés saillantes qui peuvent être utilement mises à profit ; ce sera un grand pouvoir mouillant ou pénétrant, ou effet spécifique dans la teinture ; ou sa compatibilité avec les sels ou autres produits chimiques ou une certaine affinité pour les fibres, etc. [13]

c. Industrie cosmétique

les agents tensioactifs sous leurs diverses formes sont utilisés dans de nombreuses préparations cosmétiques. Les crèmes pour la peau et pour les cheveux, crèmes à raser, dentifrice ainsi que d'autres produits gras pour les soins du corps contiennent des quantités plus au moins grandes de substances à activité inter faciale [5, 13].

d. Flottation des minerais

Il s'agit d'un procédé d'enrichissement des minerais en milieu aqueux. Cet enrichissement est lié à la propriétés que possèdent les bulles gazeuses, au sein d'une solution, d'entraîner avec elles les petites particules lorsque celles ci sont hydrophobes [12]

b. Lubrification

les huiles lubrifiantes contiennent des additifs (agents de surface pour milieux non poreux) qui, grâce à leur forte tension d'adhésion vis à vis des métaux, évitent la rupture ou le décollement du film huileux sous l'effet de fortes contraintes [12]

f. Plâtres et ciments allégés

L'introduction d'agents moussants dans la préparation des plaques de plâtre ou de mortiers permet à la fois de diminuer la densité des produits finis et d'améliorer leur qualité d'isolation [12].

g. Autres domaines d'application

En dehors des domaines cités ci dessus il y a encore un grand nombre d'autres applications. Les tensioactifs sont utilisés : en métallurgie pour le nettoyage et le décapage, les huiles de coupe et la lutte contre la corrosion. En agriculture, comme émulsionnants et mouillants pour la lutte contre les nuisances[5].

En papeterie, comme mouillants et dispersants, adjuvants pour la peinture et l'imprégnation. dans l'industrie de l'alimentation : comme émulsionnants de la margarine et des matières grasses, et dans l'industrie de conserverie, dans l'industrie du cuir, dans la préparation des laques des colorants et des encres, etc.

II.6 Biodégradabilité des tensioactifs

L'utilisation de plus en plus répandue des tensioactifs dans plusieurs industries et leurs rejet dans la nature a contribué à une pollution néfaste de l'environnement[5].

Entre temps la législation pour la pollution de l'environnement dans différents pays impose aux industriels d'utiliser des produits plus ou moins biodégradables, c'est à dire qu'ils soient détruits dès leur rejet dans la nature.

Malheureusement, les exigences de biodégradabilité ne s'harmonisent pas nécessairement avec celles d'un tensioactifs de sorte que les fabricants soient obligés de continuer leurs recherches en vue d'améliorer les propriétés de leurs produits.

Une règle générale a été déduite concernant les structures moléculaires les plus favorables à la biodégradabilité. Les molécules à chaîne droite qui contiennent des groupements ester ou amide sont faciles à dégrader. Par contre les sulfonates à chaînes ramifiées et dérivés condensés d'oxyde d'éthylène et les polyéthylènes sont considérés comme « durs », difficiles à dégrader.

Chapitre III.
Les savons (sels d'acides gras).

III. LES SAVONS (SELS D'ACIDES GRAS)

III.1 Définition de la saponification

La saponification est le procédé ou la réaction qui donne comme produit final un sel d'acide gras (de C_7 à C_{20}) appelé savon. C'est une définition générale car elle recouvre plusieurs réactions parmi elles la neutralisation d'un acide gras par une base donnant un savon[2, 14].

III.2 Les sels d'acides gras

Ce sont des produits plus couramment appelés savons. Ils ont pour formule générale $R - COOM$ ou $R - COO^-$ provient de l'acide gras et M^+ est un cation minéral (alcalin ou métallique) ou organique[9].

Les propriétés des savons sont très différentes suivant la nature des cations qui les constituent. Les contrôles analytiques, auxquels ils sont soumis, différent donc selon le groupe auquel ils appartiennent. Nous traiterons successivement :

- Les «savons alcalins»(savons de sodium et de potassium)
- Les «savons de bases faibles » ammoniacque, éthanol, amines, etc.
- Les «savons métalliques »(le cation est autre qu'un métal, le sodium et le potassium)[2]

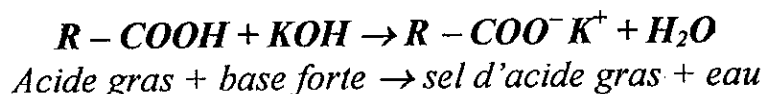
III.2.1 Savons alcalins(sels alcalins d'acides gras)

Ce sont principalement les savons de sodium, de potassium ou d'ammonium.

- L'acide gras est responsable de la dureté, de la plasticité et du pouvoir moussant.
- Le cation pour sa part est responsable des qualités suivantes
 1. Les savons sodiques sont la base des savons de toilette
 2. Les savons potassiques entrent dans la composition de certains savons liquides
 3. Les savons sodiques ou potassiques additionnés de glycérine, d'alcool ou de glucose servent à fabriquer les savons transparents[9]

Les savons alcalins sont solubles dans l'eau et l'éthanol où ils sont complètement ionisés[2]

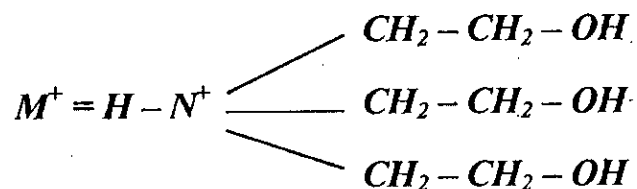
Exemple : savon potassique.



III.2.2 Savons de base faible(sels de base organiques et d'acides gras)

Les savons de base faible sont en général préparés par mélange des acides gras avec bases faibles. Contrairement aux savons de base forte, ils contiennent le plus souvent un fort excès d'acides gras ou de base libre[2].

Les savons de base faible les plus couramment employés sont les savons de triéthanolamine où :

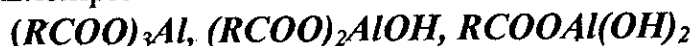


les sels de triéthanolamine, notamment le stéarate, ont d'intéressantes propriétés émulsionnantes, ils entrent souvent dans la composition des crèmes connues sous le nom de crèmes aux stéarates[9].

III.2.3 Savons métalliques(sels métalliques d'acides gras)

Par «savon métallique » on entend traditionnellement tous les savons dont le cation est un métal autre que le sodium ou le potassium[2].

Tous ces savons ont en commun leur insolubilité dans l'eau (propriétés sur laquelle repose un des procédés de fabrication) et leur aptitude à donner des gels en solution organiques sauf les métaux monovalents, chaque métal peut donner avec le même anion différents savons : savon neutre, savon basique. Par exemple, l'aluminium peut théoriquement donner trois savons un savon neutre et deux savons basiques. Exemple

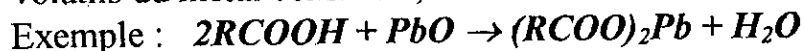


III.2.3.1 Procédés de fabrication

Il existe deux méthodes classiques de préparation des savons métalliques, l'une basée sur leur insolubilité dans l'eau, l'autre sur la propriété qu'ont les bases de neutraliser les acides gras ou de saponifier les glycérides.

a) procédés par précipitation(ou double décomposition). Si à une solution aqueuse de savon de sodium(ou de potassium), on ajoute une solution aqueuse d'un sel métallique on obtient immédiatement un précipité de savon. Exemple : $2(RCOO^-Na^+) + (Cl^-)_2Ca^{++} \rightarrow (RCOO)_2Ca + 2(Cl^-Na^+)$.

b) procédés par fusion. En faisant réagir les acides gras à chaud(on général à des températures voisines de 200°C) sur les oxydes, hydroxydes ou sels volatils du métal considéré, on obtient directement le savon métallique.



Chapitre VI.
Les émulsions et les micro
émulsions.

IV. LES EMULSIONS ET LES MICROEMULSIONS

IV.1 Les émulsions

Les émulsions sont aussi fréquemment rencontrées dans la nature que dans l'industrie. Elles se dénomment émulsions, du latin «émulsus», extrait. On désigne sous le nom d'émulsion l'ensemble des systèmes liquides/liquides dont le prototype le plus répandu est le lait[7]. Plusieurs définitions ont été proposées, on prend la définition la plus générale celle de BECHER[9].

IV.1.1 Définition

Une émulsion est un système hétérogène, comportant au moins un liquide non miscible intimement dispersé dans un autre sous forme de gouttelettes dont le diamètre est en générale inférieur a 0.1μ mètres. De tels systèmes possèdent une stabilité minimale qui peut être accrue par l'addition d'agents appropriés tels que des surfactifs ou des produits solides finement divisés.

IV.1.2 Classification des différents types d'émulsion

En pratique dans la plupart des émulsions l'une des phases liquides est aqueuse et nous l'appellerons la phase eau(E) la seconde phase n'a évidemment qu'une solubilité limitée dans l'eau et on la désigne ordinairement comme la phase huile(H). les émulsions sont classées en deux types(figure IV.1)[11].

- Les émulsions huile dans l'eau(H/E), la phase continue étant l'eau(émulsion directe)
- L'émulsion eau dans l'huile(E/H), la phase continue étant huile(émulsion inverse).

L'obtention d'une émulsion de type huile dans l'eau(H/E) nécessite un tensioactif à caractère plutôt hydrophile et inversement, une émulsion de type eau dans huile(E/H) fera appel à un tensioactif à caractère lipophile[6].

La représentation graphique des deux formes d'émulsions eau dans huile(E/H) et huile dans l'eau(H/E) caractérise l'orientation des molécules émulsifiantes dans ces deux milieux(figure IV.2).

Dans les émulsions eau dans l'huile la partie hydrophobe de la molécule d'émulsifiant se trouve dans la phase dispersante et inversement dans l'émulsion huile dans l'eau[7].

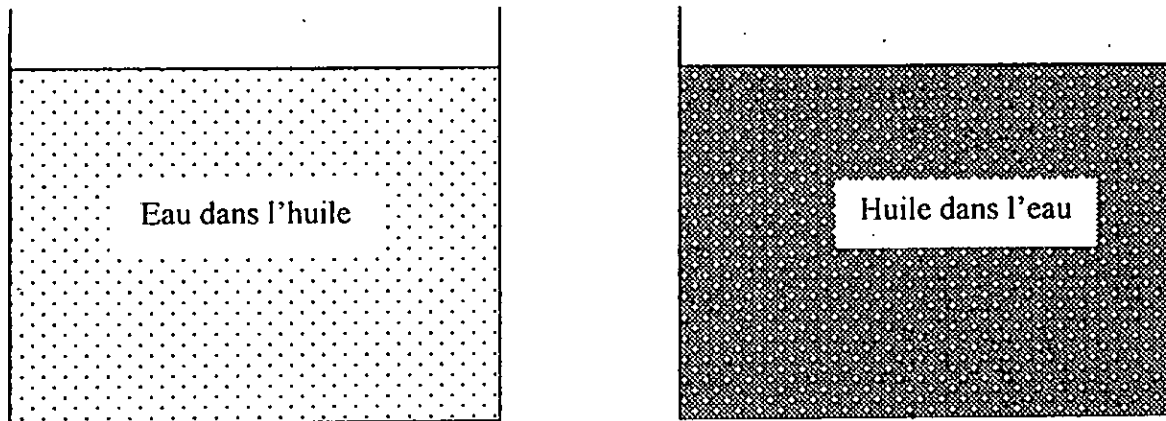


Figure IV.1 Les deux types d'émulsion[11]

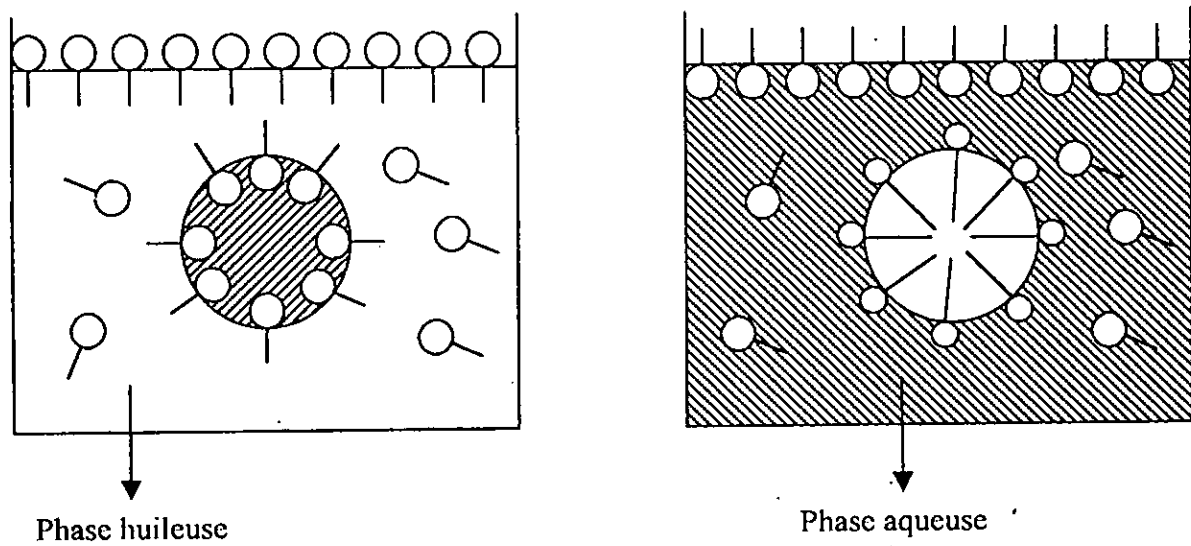


Figure IV.2 Emulsions eau dans l'huile et l'huile dans l'eau[7]

IV.1.3 Formation des émulsions

Pour que les émulsions puisse se former, il est généralement admis que la tension interfaciale entre les deux liquides doit être faible, bien qu'il existe des émulsions stables dont la tension interfaciale entre les deux liquides est très élevée et des émulsions instables entre des liquides de tension interfaciale très faible.

Quoi qu'il en soit, plus la tension interfaciale est faible, plus l'énergie à développer sera faible et plus l'émulsion aura de chance d'être réalisable.

IV.2 Les micro émulsions

Les micros émulsions sont des dispersions très fines d'huile dans l'eau thermodynamiquement stables et transparents, stabilisés par une couche interfaciale d'un mélange tensioactif[11]. Elles sont peu visqueuses leur formation est spontanée et ne nécessite que peu d'apport d'énergie[7]

IV.2.1 Distinction entre émulsions et micro émulsions

La structure des micro émulsions est fondamentalement différente des émulsions classiques[11]. La distinction entre micro émulsion et les émulsions conventionnelles ou macros émulsions semble être claire. D'un point de vue thermodynamique les micros émulsions peuvent être stables cinétiquement pendant longtemps[19]

En résumé l'aspect des différentes dispersions est donné dans le tableau IV.1

Tableau IV.1 Aspect des dispersions

Aspect de la dispersion	Exemple de dispersion	Diamètre moyen des particules		
		Micron 10^{-6} m	Nanomètre 10^{-9} m(nm)	Angström 10^{-10} (Å°)
Visible à l'œil nu	Suspension argileuse	500	500 000	-
Limite du visible	Empois d'amidon	100	100 000	-
Opaque laiteux	Lait	10	10 000	-
Laiteux très blanc	Lait homogène	1	1000	10 000
Laiteux bleuté	Limite de l'émulsion	0.1	100	1000
Transparent bleuté	Microémulsion	50	50	500
Opalescent	Micro émulsion	10	10	100
Transparent	Solution micellaire	2 – 6	2 – 6	20 – 60

La distinction entre une émulsion une solution micellaire et une micro émulsion se fait par la taille des particules dispersées.

IV.3 Stabilité des émulsions

La stabilité d'une émulsion est l'une des propriétés fondamentales et la plus importante, et le système ne sera classé parmi les émulsions, que s'il atteint un certain minimum[11].

On mesure la stabilité par la vitesse avec laquelle les gouttelettes de la phase dispersée se rassemblent pour former une masse de liquide de plus en plus grande qui se sépare par gravité en formant une phase massique distincte. En conséquence la stabilité et la rupture d'une émulsion sont deux caractéristiques pratiques les plus importantes des émulsions.

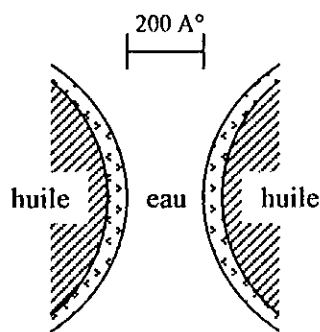
IV.3.1 L'instabilité des émulsions

Les émulsions sont des dispersions de liquides thermodynamiquement instables, cette instabilité est généralement considérée sous plusieurs aspects [9, 11]

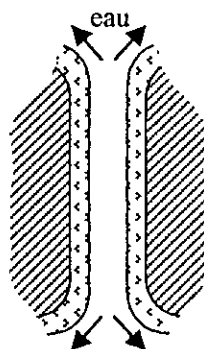
- a. Le crémage ou la sédimentation de la phase dispersée qui est due à la différence de densité entre la phase dispersée et la phase dispersante.
- b. La floculation qui provient de l'association des gouttelettes en floculats, elle est fréquemment le précurseur d'une rupture complète liée à la proximité des gouttelettes, la floculation et le crémage sont des phénomènes réversibles.
- c. La coalescence qui est un procédé irréversible résultant de la rupture du film de phase continue entre les particules de la phase dispersée qui entrent en collision (figure IV.3)
- d. L'inversion de phase qui est un phénomène par lequel des émulsions, contenant des fractions volumiques élevées de phase dispersée, peuvent s'inverser en passant par exemple de (H/E) à (E/H), et qui apparaît généralement après addition de certains agents ou par modification de température (figure IV.4)
- e. Le mûrissement ou diffusion moléculaire qui résulte de la solubilité de très petites gouttelettes dans les gouttelettes plus grandes de même nature ce qui provoque leur grossissement.

La connaissance de ces aspects d'instabilité nous indique que la stabilité des émulsions est réalisée si on arrive à les empêcher d'apparier, donc pour cela deux types de mécanismes de stabilité vont intervenir

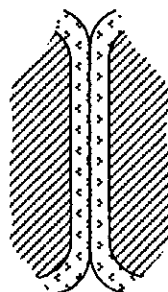
- Par empêchement du rapprochement des gouttes (effet de répulsion)
- Par empêchement de la rupture du film interfaciale.



a.



b.



c.



d.

- a. rapprochement de deux gouttes à très courte distance (quelques centaines d'Å).
- b. élimination de la lame liquide entre les deux films.
- c. Amincissement des films.
- d. Rupture des films et mise en communication des contenus intérieurs.

Figure IV.3 Représentation schématique des divers stades nécessaire à la coalescence de deux gouttelettes d'émulsion[9]

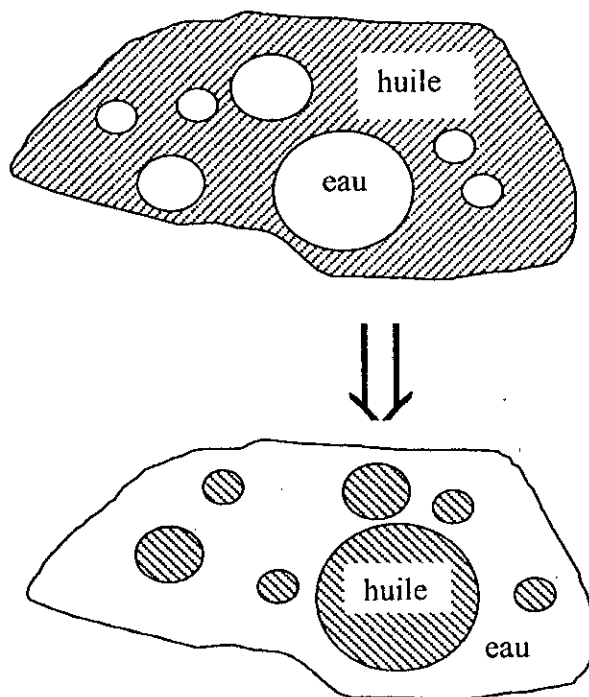


Figure IV.4 Visualisation schématique du processus d'inversion de phase[11]

IV.3 Diagramme des phases des émulsions et micro émulsions

En représentant sur un graphique triangulaire les différents aspects d'un système défini : eau/émulsifiant/émulsifié, on peut établir le diagramme des phases de ce système en fonction de la concentration de chaque constituant.

De nombreux équilibres peuvent se produire, dont certains ont été décrit par WINSOR, selon que l'on a en présence une émulsion ou une micro émulsion avec une ou plusieurs phases aqueuses ou organiques. Les équilibres peuvent être classés selon la méthode décrite en WINSOR I, II, III, IV

Tableau IV.2 Les différentes phases de WINSOR

<i>Classification</i>	<i>Définition</i>
WINSOR I	Deux phases(huile dans l'eau) Micro émulsion contenant huile, eau et la plus grande partie du tensioactif et du cotensioactif, en équilibre avec l'huile.
WINSOR II	Deux phases(eau dans l'huile). Micro émulsion contenant la plus grande partie des constituants en équilibre avec l'eau.
WINSOR III	Trois phases. Micro émulsion eau dans l'huile interposée entre une phase huileuse et une phase aqueuse.
WINSOR IV	Une phase Micro émulsion eau dans l'huile ou huile dans l'eau suivant les cas.

La figure IV.5 , représente le diagramme des phases d'un mélange : hydrocarbure, émulsifiant et eau, à une température définie. On voit dans ce cas que la zone de micro émulsion ϕ_1 est relativement peu étendue, elle pourra être beaucoup plus importante dans un autre système et pratiquement inexistante pour un troisième.

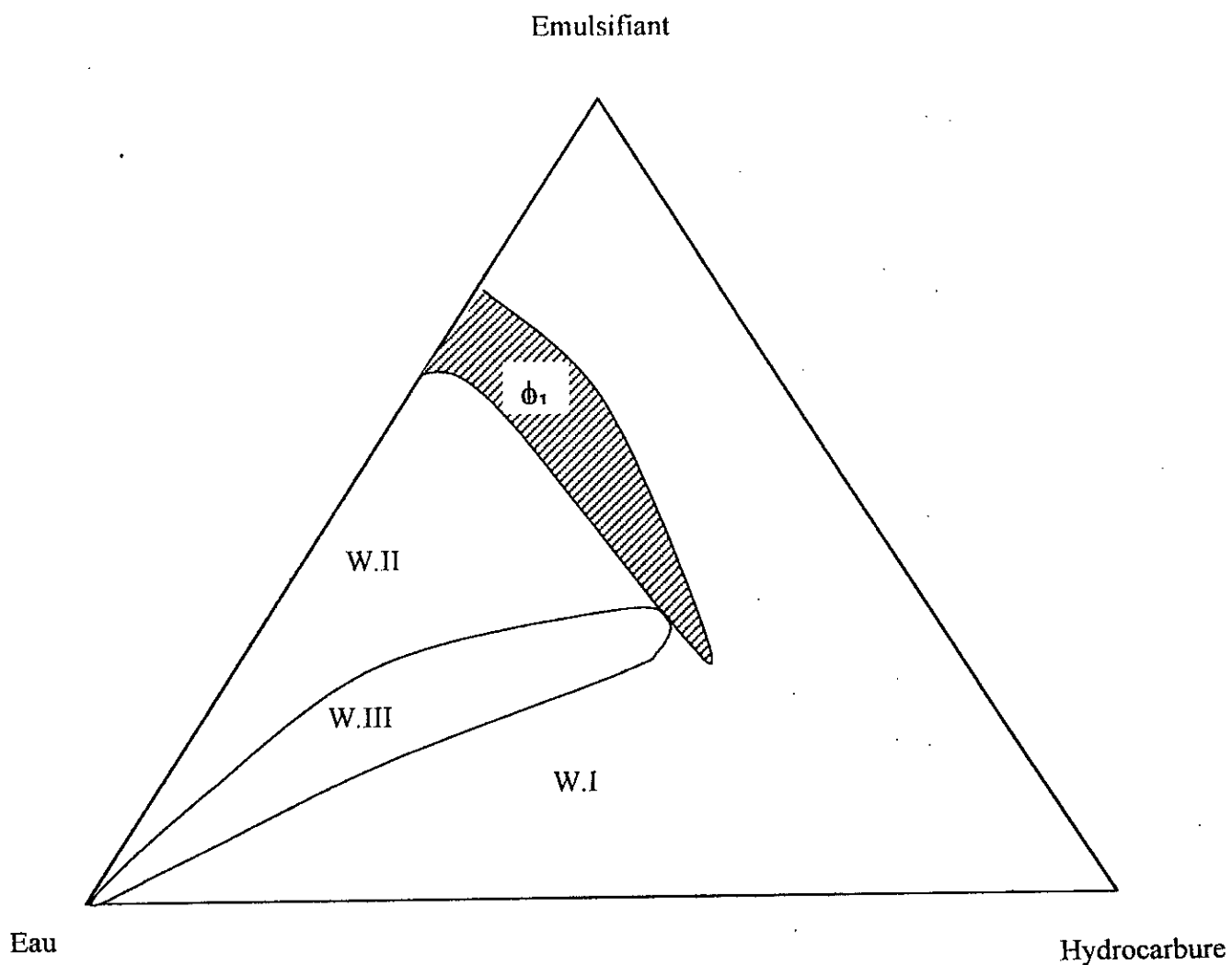


Figure IV.5 Exemple de diagramme de phase[7]

Chapitre V.
Le forage et les boues de forage.

V. LE FORAGE ET LES BOUES DE FORAGE

V.1 Le forage

V.1.1 Généralités

Le forage est l'opération qui consiste à construire un trou dans les formations géologiques pour atteindre les couches productrices. La réussite d'un forage des puits de pétrole et de gaz dépend principalement des paramètres de fluide de forage.

Il y a quelques décennies, les forages étaient lents et peu profonds. Ils étaient réalisés avec du matériel rudimentaire et des méthodes de travail empiriques. Les opérations évoluaient un peu au hasard de l'invention et de l'improvisation des agents de maîtrises, et des ouvriers dont l'expérience s'acquerrait au fil des jours[18].

L'avènement du forage rotatif en fin de siècle dernier va entraîner une très sensible augmentation de la vitesse et surtout d'atteindre des profondeurs de forage extrêmement élevées. Ceci va irréversiblement révolutionner l'industrie du forage.

Le développement et l'amélioration constante des performances du forage est en grande partie tributaire de l'emploi des boues de forage, c'est donc à elle que nous allons consacrer la majeure partie de ce chapitre.

Un appareil de forage rotatif est principalement constitué d'un instrument coupant appelé trépan, qui est la seule partie de l'équipement qui fait effectivement le trou. Cet outil est connecté à une série de tubes vissés les uns aux autres et dont l'ensemble constitue la garniture du forage. C'est par l'intermédiaire du tuyau ainsi réalisé qu'est introduite la boue de forage.

L'outil est relié en surface par l'intermédiaire de la garniture, à une table de rotation et une tige d'entraînement dont le rôle est de lui donner un mouvement de rotation afin de forer le trou.

Il y a aussi à la surface du trou un système de circulation de la boue qui a pour but de maintenir le plan de travail de l'outil pour lui permettre d'attaquer une surface nette. Ses autres fonctions relèvent du domaine de la lubrification, du refroidissement de l'outil et du maintien des parois du trou de telles sortes qu'elles ne s'éboulent pas.

Les autres équipements ne sont en fait que les auxiliaires de l'outil; se sont les pompes, l'installation électrique, les bacs de stockage de la boue, les appareils de mesures, etc[19].

V.1.2 Circulation de la boue de forage

La circulation est un élément indispensable du forage. La nature du fluide de circulation est un paramètre extrêmement important. Le fluide le plus généralement utilisé est la boue de forage.

Une injection continue de boue dans le trou est assurée pendant toute la durée du forage. Des pompes à boue aspirent la boue dans des bassins de stockage et la refoulent par la tête d'injection à l'intérieur du train de tiges. La boue descend jusqu'au fond du trou, sort par les événements du trépan et remonte par l'espace annulaire compris entre la tige et le trou foré.

Cette boue qui remonte du fond du trou est chargée de déblais de forage, encore appelés débris (cuttings); aussi, dès son arrivée à la surface, elle passe sur un tamis vibrant qui la sépare des déblais; de là, elle retourne dans les bassins d'aspiration en circulant dans une goulotte. La boue effectue donc un circuit fermé ininterrompu pendant le forage. [19] (Figure V.1)

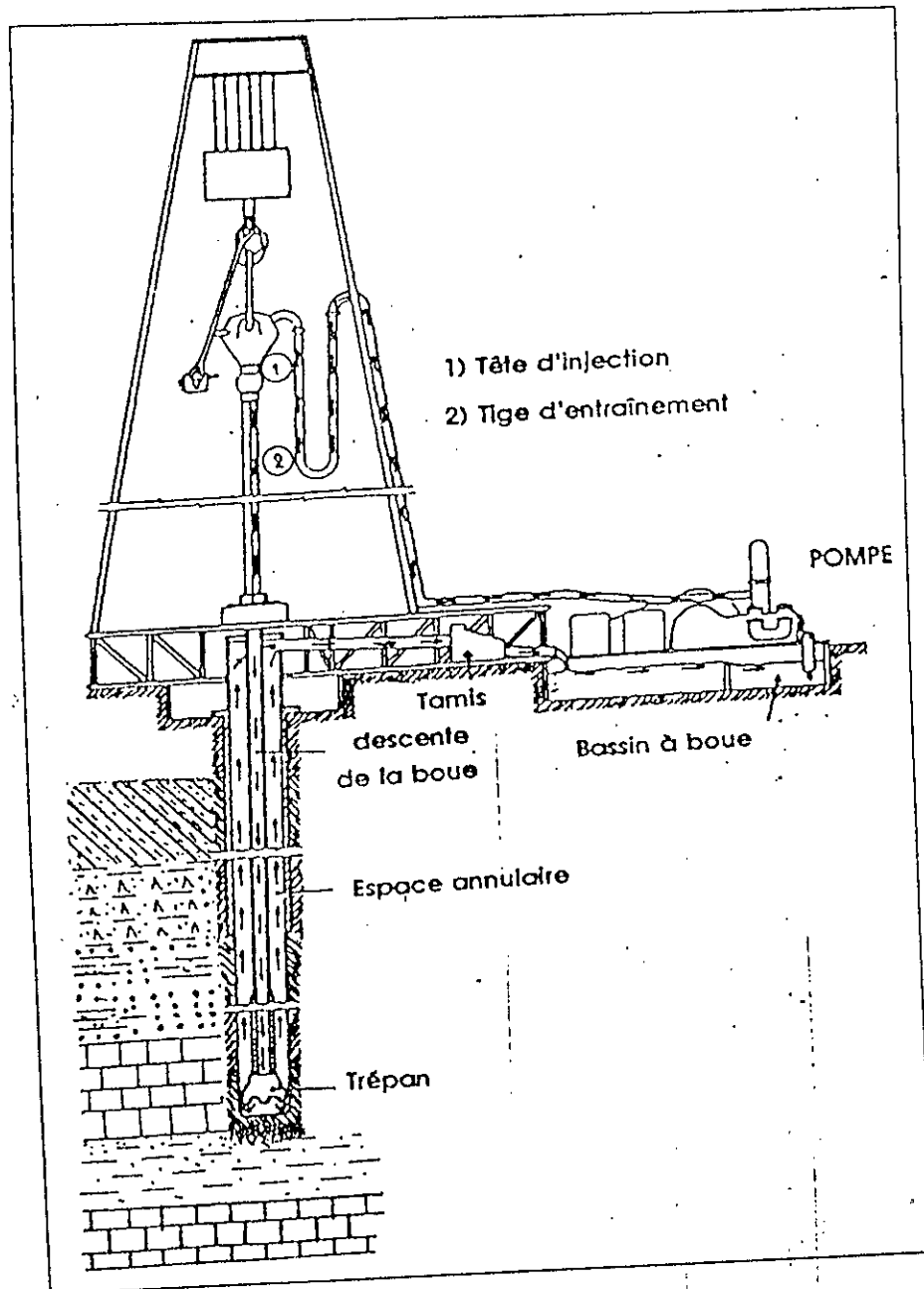


Figure V.1 Schéma du circuit de la boue de forage [18]

V.2 Les fluides de forage

V.2.1 Historique des fluides de forage

La tradition rapporte que c'est sur le champ de Spindletop, près de Beaumont dans le Texas, que la boue de forage fut utilisée pour la première fois. Mais en réalité, bien avant en 1901, on utilisait déjà un mélange d'eau et d'argile[18].

Le capitaine Lucas passe pour le premier homme qui s'intéressa à la constitution de la boue. Jusqu'en 1928, la littérature est cependant pauvre en articles concernant la boue. C'est pendant la période allant de 1928 à 1955 que vont apparaître la plupart des produits et des appareils de mesure de caractéristiques aujourd'hui utilisés dans l'industrie des boues de forage. On peut citer successivement:

L'emploi dès 1929 des bentonites pour augmenter la viscosité et celui des phosphates pour la réduire; l'apparition en 1930 et 1931 des viscosimètres Marsh et Stormer pour mesurer viscosité et thixotropie; le début de généralisation de l'emploi de la boue au silicate de soude pour forer les argiles gonflantes.

En 1935, on emploie les premières boues à l'huile pour forer les zones productrices; l'attapulгите est employée dès 1936 pour augmenter la viscosité des boues salées; l'amidon de maïs est introduit dans le marché dès 1927 et employé comme réducteur de filtrat en même temps que filtres-presses. En 1944, on commence à utiliser la carboxyméthylcellulose (CMC) comme réducteur de filtrat.

En 1945 sont employées les lignosulfonates de calcium et les lignines pour la première fois comme réducteurs de viscosité, c'est au cours de cette même année que seront mises au point les premières boues à la chaux; ces boues vont influencer avec l'ion calcium pendant plus de 15 ans toute la technologie des boues de forage.

Enfin, 1955 sera l'année de la mise au point des lignosulfonates de ferrocrome qui permettront l'emploi de la boue à la chaux. A partir de cette année, les progrès seront de plus en plus rapides. Les produits dont on dispose actuellement permettent de faire face à presque tous les problèmes.

V.2.2 Généralités sur les boues de forage

Les boues de forage sont des suspensions colloïdales. Ce sont des fluides non newtoniens, visqueux ou visco-élastiques, le plus souvent thixotropes. Elles forment un domaine extrêmement vaste tant en raison de leur nombre ou du

nombre de leurs constituants qu'en raison des nombreux facteurs physiques ou chimiques qui peuvent les modifier d'une manière réversible ou irréversible.

La boue de forage est un mélange plus ou moins complexe, constituée d'un liquide de base (eau ou huile) et de produits divers (argiles, produits chimiques,...).

L'argile constitue l'élément de base des boues à base d'eau, et c'est une bentonite si l'eau est douce, une attapulgite si l'eau est salée.[18]

Certaines caractéristiques physico-chimiques et rhéologiques de ces suspensions sont fondamentales pour la techniques des boues; elles doivent donc être contrôlées, c'est à dire mesurées. De ce contrôle dépend la bonne réalisation des fonctions des boues de forage.

Ce travail est effectué au stade laboratoire, et a pour rôle :

- d'établir la composition des boues compte tenu des données géologiques et du programme de forage.
- de vérifier les caractéristiques des boues.
- de déterminer les traitements à effectuer pour améliorer ces mêmes caractéristiques.

Ce contrôle met en œuvre un certain nombre d'appareils et de méthodes physiques ou physico chimiques, qui seront présentes dans les chapitres qui suivent.

V.2.3 Les différents types des boues de forage

Le fluide de forage est connu comme un des facteurs majeurs pour le succès du forage. La vitesse d'avancement, le rendement, la sécurité et le prix de revient du forage sont étroitement liées aux types et aux qualités du fluide de forage utilisé. Ils sont composés de différentes combinaisons de solides, liquides et gaz et sont classés selon la constitution de la phase continue.[17]

V.2.3.1 les boues de forage à base d'eau

Ce sont des fluides dont la phase continue est l'eau, éventuellement chargée en électrolytes (NaCl). Ces fluides constituent le type de boue le plus utilisé dans le domaine du forage. Ils se présentent essentiellement comme suit :

- Les boues à base d'eau douce dont la salinité en NaCl ne dépasse pas 10 g/l, et qui sont principalement constituées par une suspension colloïdale d'argile à des concentrations qui varient généralement de 3 à 10% selon la quantité de bentonite et les caractéristiques de la boue désirée.

- Les boues à base d'eau salée dont la salinité en NaCl peut être comprise entre quelques dizaines de g/l (eau de mer par exemple), et la saturation (320g/l environ).

Ces boues sont apparues par auto - saturation des boues à base d'eau douce lors de la traversée de formations salifères. Elles permettent d'éviter le cavage de ces dernières grâce à la saturation de la phase liquide, et elles inhibent partiellement le gonflement des argiles forées.

V.2.3.2 Les boues de forage à base d'huile

Les opérateurs de l'exploitation et de recherches pétrolifères ont estimé que, pour permettre une meilleure exploration des horizons productifs, il convenait de remplacer les boues à base d'eau par ceux à base d'huile.

Les boues à base d'huile sont répartis en deux catégories :

- Les boues à émulsion directe (boues à l'huile) du type huile dans l'eau dont la phase continue est une huile (pétrole brut, fuel, gas-oil, etc.) et la phase dispersée (discontinue) est de l'eau dont la proportion peut atteindre 5% et plus en volume.
- Les boues à émulsion inverse du type eau dans l'huile dont la phase continue est de l'eau dont la proportion peut atteindre 50% et plus en volume, et la phase dispersée est une huile.

Il faut signaler qu'aujourd'hui la plupart des travaux de recherche portent sur l'amélioration des boues inverses, car elles ont de meilleures caractéristiques rhéologiques, elles sont moins salissantes, et présentent moins de risques d'incendie par rapport aux boues à l'huile, et ont un prix de revint moins élevé.

V.2.4 Les principales fonctions des boues de forage

V.2.4.1 Nettoyage du trou

La boue doit débarrasser le trou des formations forées qui sont les déblais grâce à sa viscosité et à sa densité, et les transporter à travers l'espace annulaire du fond du trou jusque en surface. Elle doit être également capable de les maintenir en suspension lors des arrêts de la circulation pour une raison quelconque.

V.2.4.2 Refroidissement et lubrification du trépan et du train de sonde

Lors des opérations de forage, une quantité considérable de chaleur due aux forces de friction de rotation de l'outil et du train de tige se produit. Cette chaleur, ne pouvant être absorbée par la formation, doit être évacuée par la boue de forage.

Une lubrification de l'outil est obtenue par le dépôt d'un gâteau afin d'éviter l'usure rapide de toutes les pièces métalliques en mouvement.

V.2.4.3 S'opposer au venues d'eau, de gaz et d'huile

La pression hydrostatique créée par la colonne de boue doit contre balancer la pression exercée par les fluides contenus dans les formations forées. Cependant en cas de débit des couches, la boue doit supporter relativement bien la contamination, sans variation brutale des caractéristiques rhéologiques. Ainsi la boue doit posséder des gels suffisamment bas pour permettre un dégazage rapide en surface en cas de venue de gaz.

V.2.4.4 Prévenir le cavage et le resserrement des parois du puits

La boue doit posséder des caractéristiques physiques et chimiques tel que le trou conserve un diamètre minimal. Le cavage est causé par l'éboulement, la dissolution du sel si la boue n'est pas saturée en NaCl, la dispersion des formations non consolidées ou des argiles dispersibles.

Le resserrement est dû à certains types d'argiles au caractère fluente ou gonflante ainsi que par des valeurs de filtration trop élevées (formation du cake). Le remède consiste à réduire le filtrat et à modifier la composition électrolytique de la phase aqueuse.

V.2.4.5 Elle ne doit pas fausser les interprétations géologiques

La boue ne doit pas altérer les cuttings forés afin de permettre un examen géologique correct.[17]

V.2.4.6 Autres fonctions de la boue

- La boue favorise la vitesse d'avancement de l'outil par une faible teneur en solides, la viscosité « marsh » la plus basse et le filtrat le plus élevé possible. Cependant ces caractéristiques devront être compatibles avec la sécurité et le prix de revient du forage.
- La boue ne doit pas être corrosive pour le matériel de forage, ni abrasive, ni toxique et ne présente pas de risques d'incendie.

V.2.5 Caractéristiques physiques des boues de forage

Les caractéristiques physiques des boues de forage dépendent de sa structure, c'est à dire des relations qui existent entre le liquide de base, les composés dissous et les particules solides en suspension.

V.2.5.1 Densité

La densité est un paramètre important des boues de forage puisque c'est d'elle que dépend la pression hydrostatique exercée en tout point du puits et également, la remontée des déblais. Elle est définie de la même manière que la densité d'un liquide. On doit préciser la température à laquelle elle a été mesurée car la densité d'une boue est fonction de celle-ci.

V.2.5.2 Caractéristiques rhéologiques des boues de forage

La rhéologie est l'étude de la déformation des matériaux et de l'écoulement sous l'effet d'une contrainte. Dans le domaine des fluides de forage, la rhéologie concerne les mesures de viscosités, gels, filtrat qui caractérisent le fluide.

Le contrôle et la mesure de ces caractéristiques ont une grande importance pratique car elles conditionnent :

- Le bon rendement des pompes
- Le maintien des zones fragiles soumises à l'action de la circulation
- L'élimination des déblais en surface
- Le nettoyage du trou

V.2.5.2.a Viscosité « Marsh »

C'est la mesure de la vitesse d'écoulement d'un fluide dans des conditions bien définies. Elle est mesurée à l'aide d'un viscosimètre « Marsh ».

V.2.5.2.b Viscosité apparente

C'est la résistance totale à l'écoulement d'un fluide plastique, elle est exprimée en centipoise, et donnée par la formule :

$$VA (cP) = L600 / 2$$

L600 : Lecture à 600 tr /mn.

V.2.5.2.c Viscosité plastique

Elle représente physiquement les forces de frictions mécaniques existant dans la boue. Celles-ci sont dues au frottement des solides les uns sur les autres; au frottement des solides avec le liquide qui les entoure, et à la viscosité de la phase liquide.

Elle dépend de la teneur en solides de la boue et elle est liée à la taille et à la forme des particules. Elle est donnée par la formule :

$$VP (cP) = L600 - L300$$

L300 : lecture à 300 tr/mn.

V.2.5.2.d Yield-value

Lors de l'utilisation de la boue de forage, il apparaît une tension limite au dessous de laquelle il n'y a pas écoulement, cette tension représente la yield-value.

Elle est due surtout aux interactions physiques ou chimiques existant entre particules en suspension. Celles-ci vont dépendre de la distance entre particules, donc de leur nombre et par conséquent de la concentration en solides.

Elle est donnée par la formule :

$$YV(\text{lb}/100 \text{ ft}^2) = (VA - VP) \times 2$$

V.2.5.2.e Thixotropie

Une boue de forage laissée au repos édifie progressivement une structure gélifiée qui résiste à l'écoulement et qui peut être détruite par agitation. Le caractère thixotrope d'une boue est évaluée en mesurant d'une part le gel 0 juste après agitation et d'autre part le gel 10 après un repos de 10 mn.

V.2.5.2.f Filtrat API

Le filtrat ou eau libre est le volume du liquide en ml récupéré à travers la presse de l'appareil filtre-presse après une durée de 30 mn.

L'importance du filtrat API est considérable dans le forage d'un puits, il doit être suffisamment élevé pour augmenter la vitesse d'avancement et suffisamment bas pour ne pas déliter ou faire gonfler les formations argileuses.

Fixer le filtrat que doit posséder une boue est un problème délicat qui nécessite une grande connaissance des problèmes et des objectifs du forage.

Disons simplement que des filtrats de 20 à 25 cm³ en 30 mn sont courants en démarrage du forage et que des valeurs de 2 à 3 cm³ sont courants en fin de forage.

Partie expérimentale.

Chapitre VI.
Caractérisation des sels d'acide
gras.

Introduction

Les huiles peuvent avoir une destination alimentaire ou industrielle. Dans les deux cas, elles doivent être traitées tant pour leur donner la qualité correspondant au but poursuivi que pour faciliter leur conservation[2].

Les huiles comestibles subissent un raffinage plus complet que les autres. Les opérations essentielles du raffinage, figure VI.1, sont :

- La déémucilagination,
- La neutralisation ou la désacidification,
- Le blanchiment,
- La désodorisation.

Les corps gras, déémucilaginés ou non, doivent être débarrassés des acides libres qu'ils contiennent.

Le principe de la neutralisation est de transformer les acides gras libres en sel de Sodium (savon), lesquels, très peu solubles dans l'huile, s'en séparent facilement sous forme de pâtes appelées « pâtes de neutralisation ». Celles-ci subissent des traitements pour enfin obtenir des acides gras et du glycérol[2].

L'huile de tournesol

Comme pour toutes les huiles végétales, l'huile de tournesol se compose essentiellement de triglycérides (98 à 99%) et dans une faible proportion, de substance diverses regroupées sous le terme de « fraction insaponifiable »[4].

La coupe d'acide gras, sujet de notre étude est issue du raffinage de l'huile de tournesol.

Le tableau VI.1, donne sa composition en acides gras ainsi que leurs propriétés physico-chimiques.

Cette composition est exprimée en pourcentage(%) des acides gras totaux, on constate la part importante des acides gras insaturés (87%) par rapport aux acides gras saturés(9%).

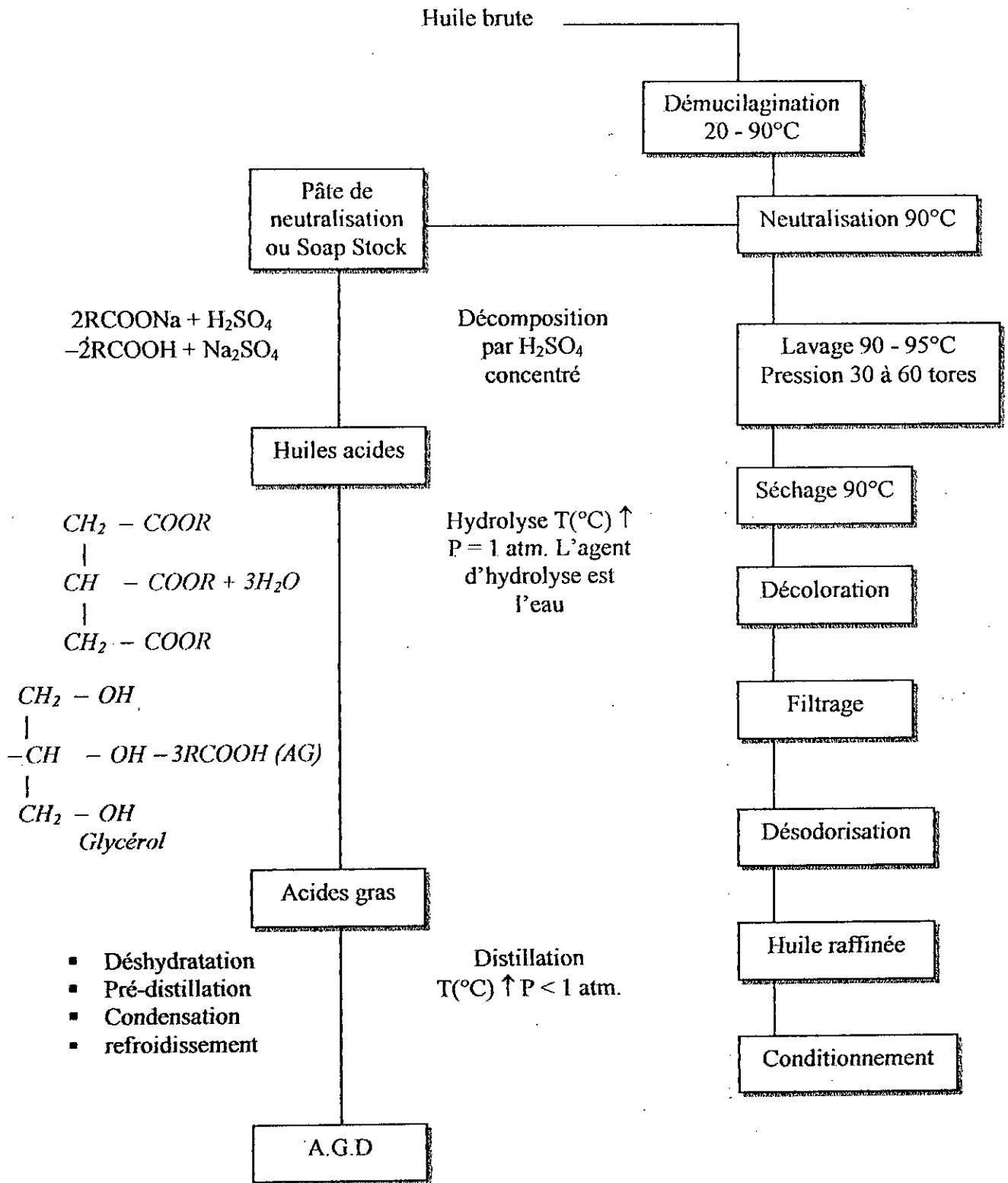


Figure VI.1. processus de raffinage classique d'une huile brute

**Tableau VI.1 : Teneur massique et propriétés physiques des acides gras de l'huile
De tournesol.[1 , 2]**

Acide	Nombre d'atomes de carbone	Nombre de double liaisons	Désignation simplifiée	% massique	Masse molaire M g/mol	Indice d'acide I _A	Indice d'Iode I _I	Température de Fusion °C	Température d'ébullition °C	Masse Volumique Kg/m ³	Indice de Réfraction
Palmitique	16	0	C16 :0	5-7	256,42	218,2		62,9	222 à 16 mmHg	854 à 50°C	1,4389 à 70°C
Stéarique	18	0	C18 :0	4-6	284,47	196,8		69,6	232 à 15 mmHg	847 à 70°C	1,4337 à 70°C
Oléique	18	1	C18 :1 (9 C)	15-25	282,45	198,3	89,9	16,3	234 à 15 mmHg	891 à 20°C	1,4582 à 20°C
Linoléique	18	2	C18 :2 (n-6)	62-70	280,44	199,7	181,4	-5,0	202 à 15 mmHg	864 à 70°C	1,4689 à 20°C
Autres Constituants remarquables	16	1	C16 :1	≤ 0,4							
	17	0	C17 :0	≤ 0,1							
	18	3	C18 :3	≤ 0,2							
	20	0	C20 :0	< 1							
	20	1	C20 :1	< 0,5							
	22	0	C22 :0	< 1							

VI.1 Analyse et caractérisation de la charge

L'analyse et la caractérisation de la charge d'acide gras issue du raffinage de l'huile de tournesol ont été déjà réalisées lors d'un projet de fin d'étude intitulé « Etude de la valorisation d'une coupe d'acides gras d'origine végétale dans le domaine des tensioactifs » [5].

La charge a été caractérisée par des méthodes d'essais normalisées ainsi que par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G).

VI.1.1 L'analyse physico-chimique

Cette analyse a permis de déterminer les différentes propriétés physico-chimiques suivantes :

- La densité de l'acide gras.
- L'indice de réfraction.
- La viscosité cinématique.
- La couleur LOVIBOND.
- La teneur en eau et matières volatiles.
- Le point de fusion.
- L'indice de saponification (I_s).
- L'indice d'acide (I_A).
- L'indice d'iode (I_I).
- L'indice de peroxyde (I_P).

Tableau récapitulatif

Le tableau VI.2 rassemble les diverses propriétés physico-chimiques de la charge d'acide gras :

Tableau VI.2. Caractéristiques physico-chimiques de la charge d'acide gras.

Propriété	Méthode de mesure (unité)	Valeur mesurée	Observations
Densité	Pycnomètre	0,901	mesurée à 20°C
Indice de réfraction	NF T 60-212	1,4605	mesurée à 40°C
Viscosité cinématique	NF T60-100 (Cst)	169,21	mesurée à 40°C
Couleur	Méthode Lovibond	J/R/B = 5/10/0	
% eau et matières volatiles	12-44-1985 étuvage à 103°C	1.68	
Points de fusion	(°C)	20°C	
Indice de saponification	NF T60-206 (mg KOH/g d'acides gras)	301,33	
Indice d'acide	(mg KOH/g corps gras)	210,52	
Indice d'iode	NF T60-203 (g d'iode /100g corps gras)	254,76	
Indice de peroxyde	NF T60-220 (meq O ₂ /Kg de corps gras)	0	

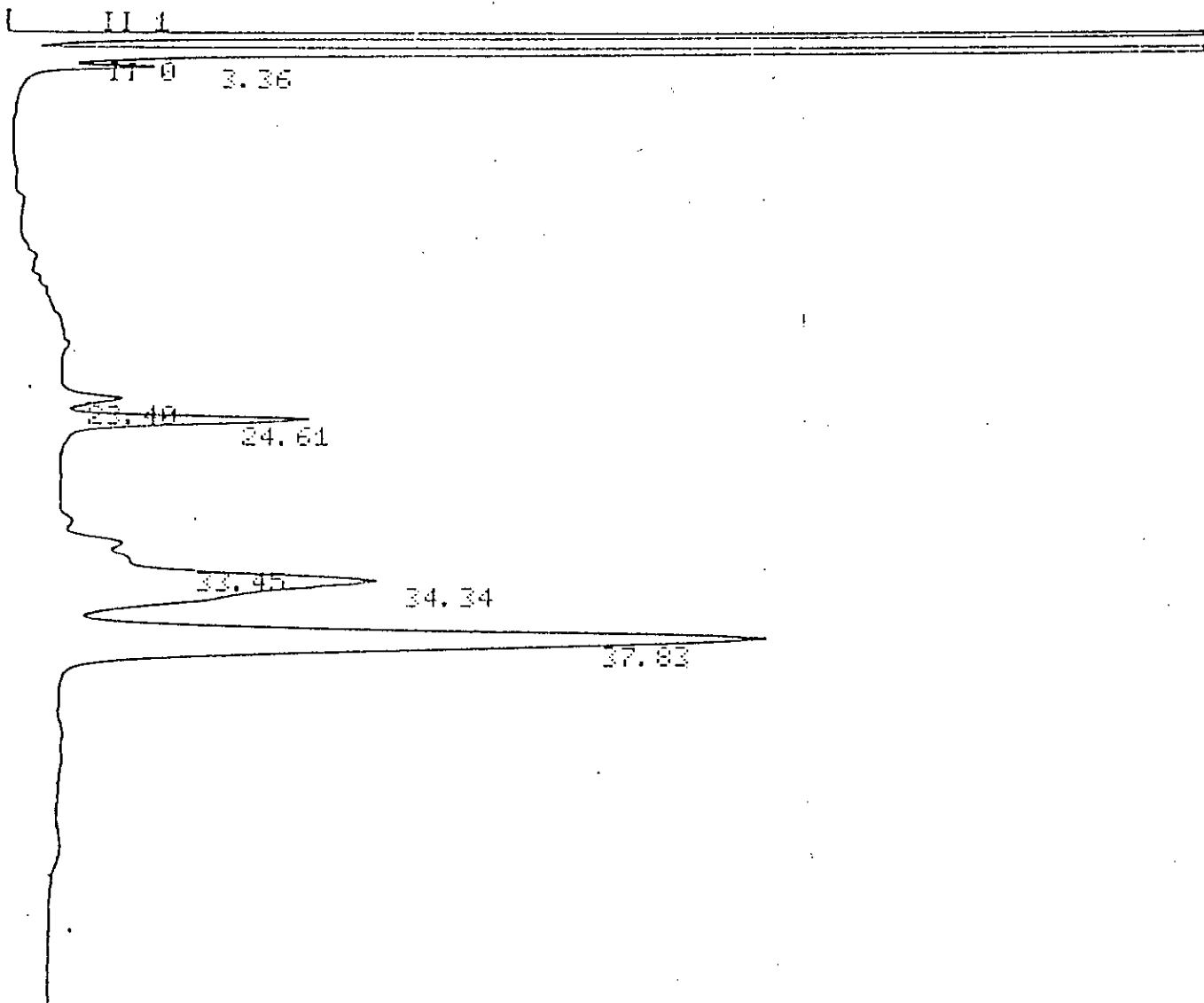
VI.1.2 La chromatographie en phase gazeuse

Une analyse de l'acide gras de la charge a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse. Le tableau VI.3 donne la composition centésimale massique de l'échantillon en acide gras. Les pourcentages des aires des pics sont assimilés à des pourcentages massiques, cette approximation vous paraît justifiée du fait que le produit analysé est un mélange de composés homologues.

Tableau VI.3. Composition centésimale massique de l'échantillon en acides gras

<i>N°= du Pic</i>	<i>Composée</i>	<i>Nomenclature Usuelle</i>	<i>Désignation simplifiée</i>	<i>Pourcentage Massique</i>
1	Impureté non identifiée	----	----	1,304
2-3	Héxadécanoïque	Acide palmitique	C 16 : 0	10,066
4	Octadécanoïque	Acide stéarique	C 18 : 0	6,015
5	Cis-octadé-9-énoïque	Acide oléique	C 18 : 1 (9C)	28,925
6	Cis-cis octadéca-9,12-diénoïque	Acide linoléique	C 18 : 2 (n-6)	53,689

CHANNEL A INJECT 22/05/96 13:56:34



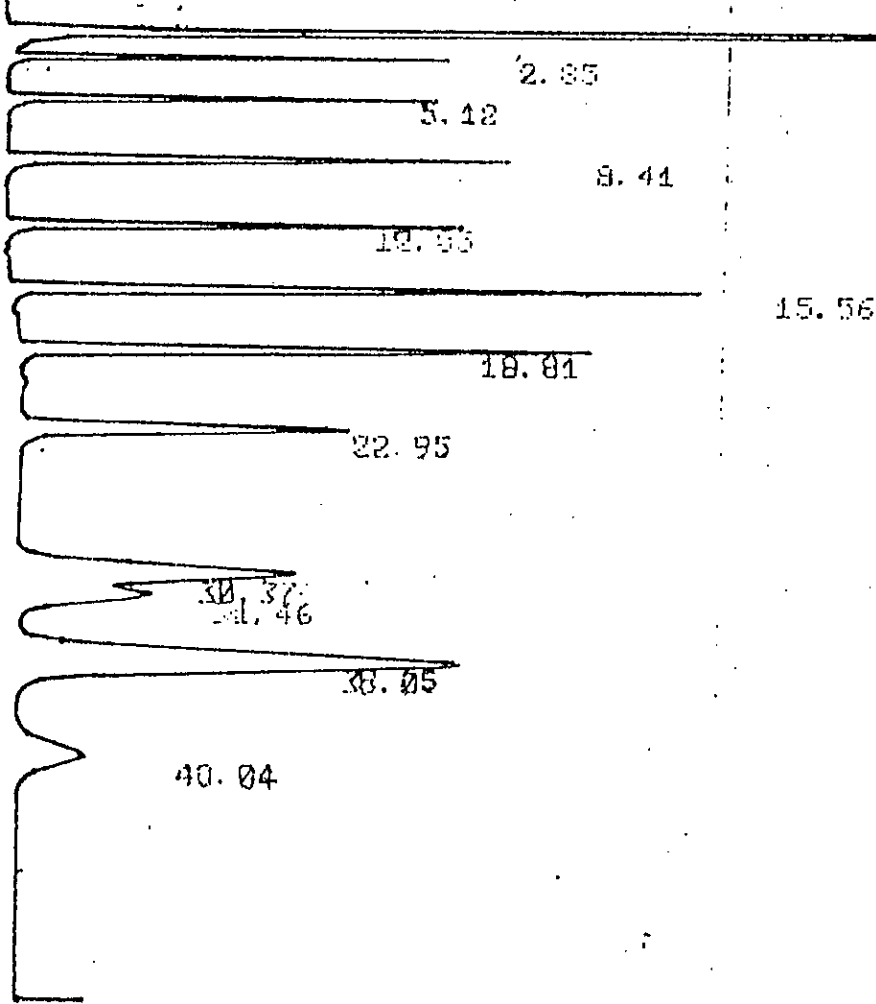
ACIDE S GRAS DISTILLES 22/05/96 13:56:34 CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	1.304	3.36	3791	01
2	1.762	23.4	5124	02
3	8.305	24.61	24150	03
4	6.015	33.45	17492	02 - C16:0
5	28.925	34.34	84114	02 - C18:1
6	53.689	37.83	156128	03 - C18:2
TOTAL	100.		290799	

Figure VI.2: Chromatogramme de l'échantillon d'acides gras.

CHANNEL F INJECT 21.04/96 13:41:29



21/04/96 13:41:29

CH= "A" PS= 1.

FILE	METHOD	0.	RUN	4	INDEX	4
PEAK#	AREA*	RT	AREA	BC	:	
1	4.332	2.85	28006	01	→ C4	
2	5.741	5.12	37114	01	→ C6	
3	7.49	8.41	48421	01	→ C8	
4	6.936	12.05	44014	01	→ C10	
5	9.944	15.56	54288	01	→ C12	
6	8.505	18.81	54984	01	→ C14	
7	7.951	22.95	51402	01	→ C16:0	
8	12.895	30.37	83367	02	→ C18:0	
9	5.383	31.46	34801	03	→ C18:1	
10	26.033	35.05	188307	01	→ C18:2	
11	4.792	40.04	30978	01	→ C18:3	
TOTAL	100.		645588			

Figure VI.3 : Chromatogramme des étalons.

VI.2 Préparation des sels d'acides gras.

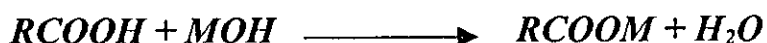
La préparation des sels d'acide gras s'effectue directement par neutralisation des acides gras issus du raffinage de l'huile de tournesol, par différentes bases.

Produits utilisés

- L'échantillon d'acide gras présentait :
 - une densité de 0.901.
 - une masse molaire moyenne $M=278,825$ g/mole.
- Eau distillée
- les base de neutralisation
 - base fortes :
 - L'hydroxyde de lithium solide (LiOH) de pureté 98% et de masse molaire 24g/mole.
 - L'hydroxyde de potassium solide (KOH) de pureté 98% et de masse molaire 56g/mole.
 - base faible (base organique) :
 - Triethanolamine de densité $d=1,12$
masse molaire= $149,19$ g/mole
 - Base métallique :
 - Le dihydroxyde de Calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) solide. De pureté 98% et de masse molaire 73,36 g/mole.

Mode opératoire

Pour les hydroxydes de Lithium et de Potassium (hydroxyde monovalents), une mole d'acide gras réagit avec une mole d'hydroxyde, suivant la réaction :



Avec $M = \text{Li}, \text{K}$.

Puisque l'acide gras est liquide à température ambiante, on utilise de préférence le volume qui correspond à une mole :

$$V \text{ (d'une mole d'acide gras)} = (278,825)/(901) = 309\text{ml} \cong 300\text{ml}$$

Et puisque, les hydroxydes de Lithium et de Potassium sont solides a température ambiante, il est préférable d'utiliser les masses correspondantes à 1 mole.

C'est à dire 24 g pour *LiOH* et 57g pour *KOH*.

Dissoudre chaque masse dans une quantité d'eau distillé et pour préparer les deux savons , On verse par petites proportions chaque solution dans 300ml d'acide gras chauffé jusqu'à environ 150°C en présence d'agitation, le savon se forme directement après cette opération.

Pour le dihydroxyde de Calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (divalent) :

C'est le même mode opératoire sauf que au lieu de prendre 1 mole de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, on prend 0,5 mole, suivant la réaction :



Pour le Triéthanolamine :

La neutralisation des acides gras par le Triéthanolamine s'effectue directement, en versant un volume d'1 mole de Triéthanolamine sur 1 mole d'acide gras chaud.

VI.3 Caractérisation des sels d'acide gras

VI.3.1 Test de solubilité :

Pour réaliser le test de solubilité des sels d'acides gras déjà préparé, nous avons choisi deux types de solvants.

- Les solvants organiques (Hexane, Toluène, Gasoil)
- Les solvants polaire (Ethanol, Eau distillée)

Tableau VI.4. Résultats de test de solubilité.

solvants	sels d'acides gras à base de Lithium(Li)	sels d'acides gras à base de Calcium(Ca)	sels d'acides gras à base de Triéthanolamine	sels d'acides gras à base de Potassium(K)
Hexane	+	+	+	+
Toluène	+	+	+	+
Gasoil	+	+	+	+
Ethanol	+	-	+	+
Eau distillée	+	-	+	+

+ : Soluble dans le solvant.

- : Insoluble dans le solvant.

VI.3.2 Détermination de la concentration critique micellaire

La concentration critique micellaire (C.C.M) correspond à la concentration à laquelle de nouvelles additions de tensioactif constituent des groupes micellaires en équilibre avec les molécules de tensioactifs dissous. Cette concentration correspond à une brutale variation de nombreuses propriétés physiques par rapport à la concentration.

Pour la mesure de la C.C.M des différents échantillons des sels d'acide gras nous nous proposons d'étudier les variations de la turbidité de leurs solutions avec la concentration.

Mode opératoire

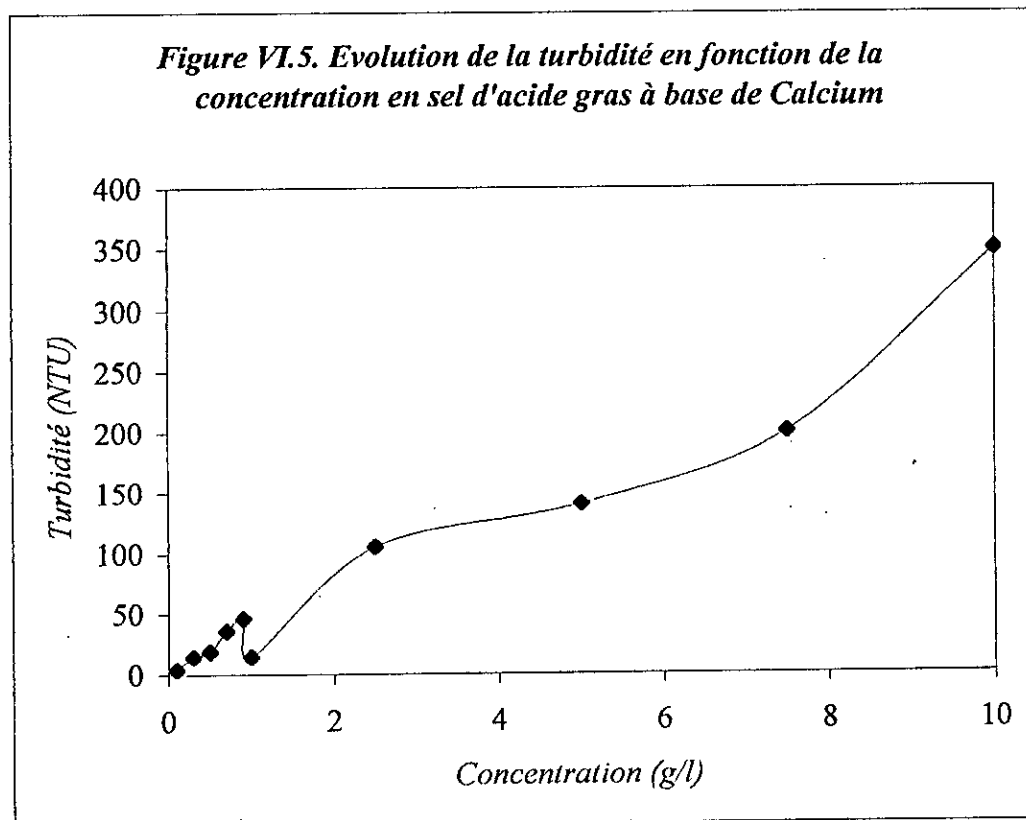
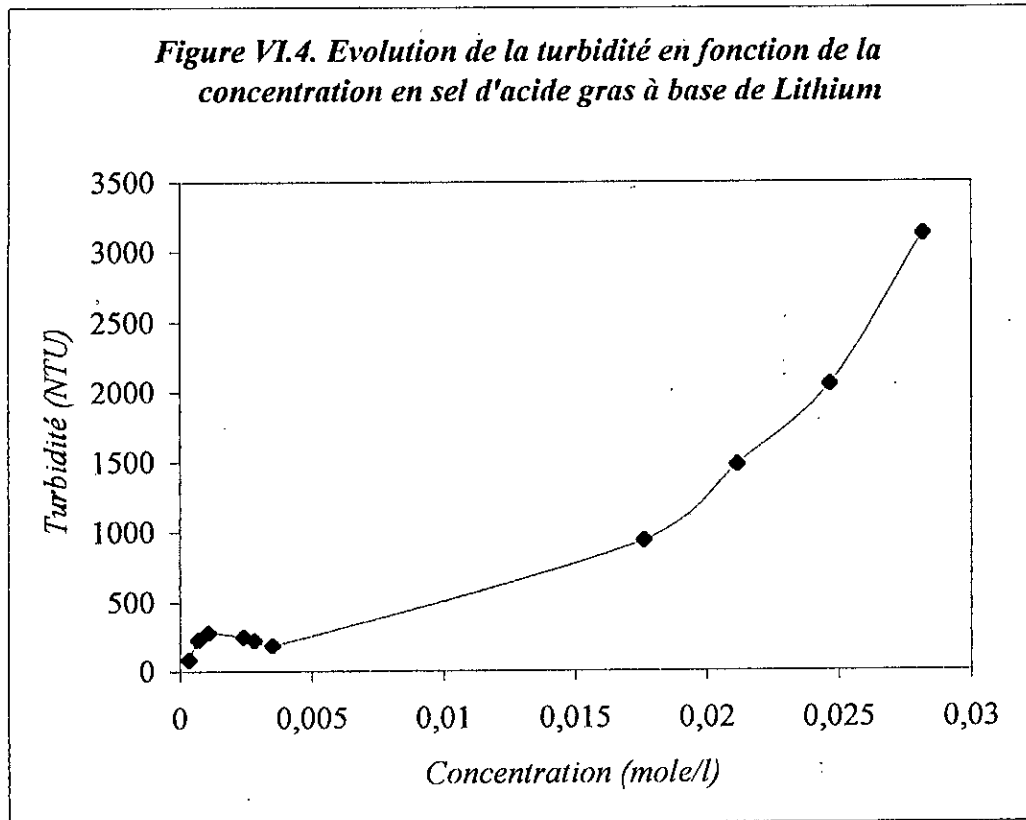
- Préparer des solutions à des concentrations différentes pour chaque sel d'acide gras.
 - Pour chaque solution mesurer la valeur de la turbidité à l'aide d'un turbidimètre (HACH 2100 N Turbidimeter)
 - Mettre les différentes solutions dans des cellules spéciales et la lecture se fait sur cet appareil donnant directement les valeurs de la turbidité.
 - Noter la température de mesure de la turbidité de chaque sel d'acide gras.
- Le tableau VI.5 résume les résultats obtenus.

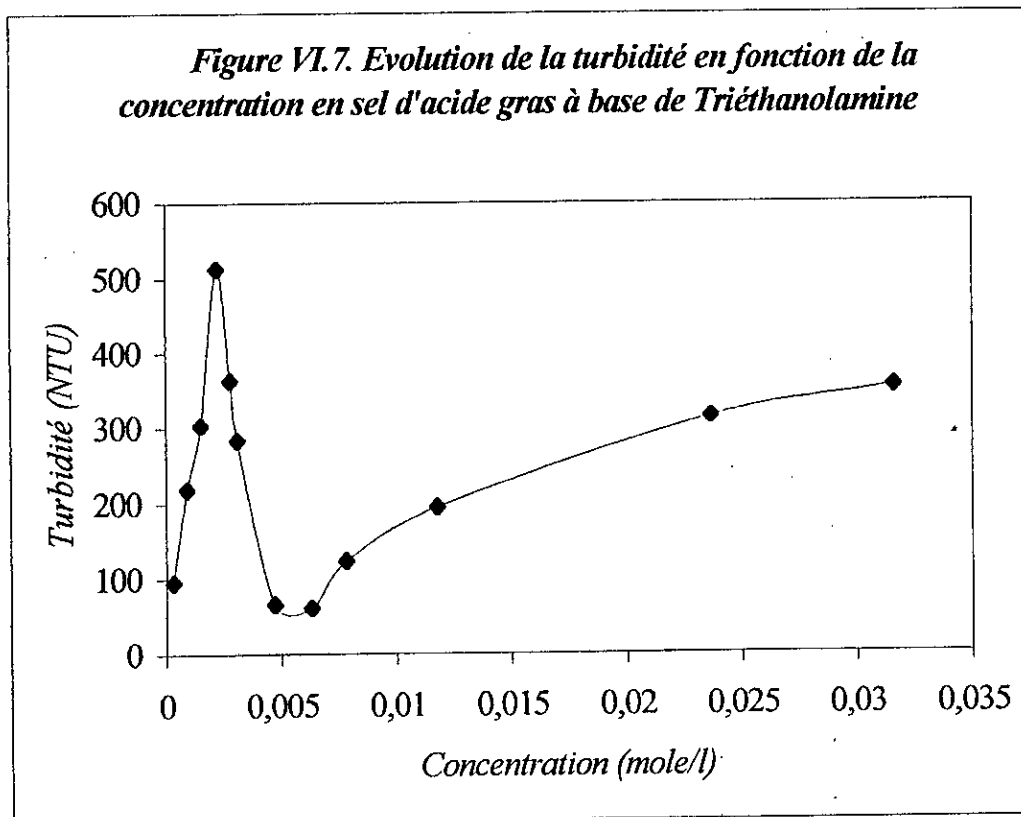
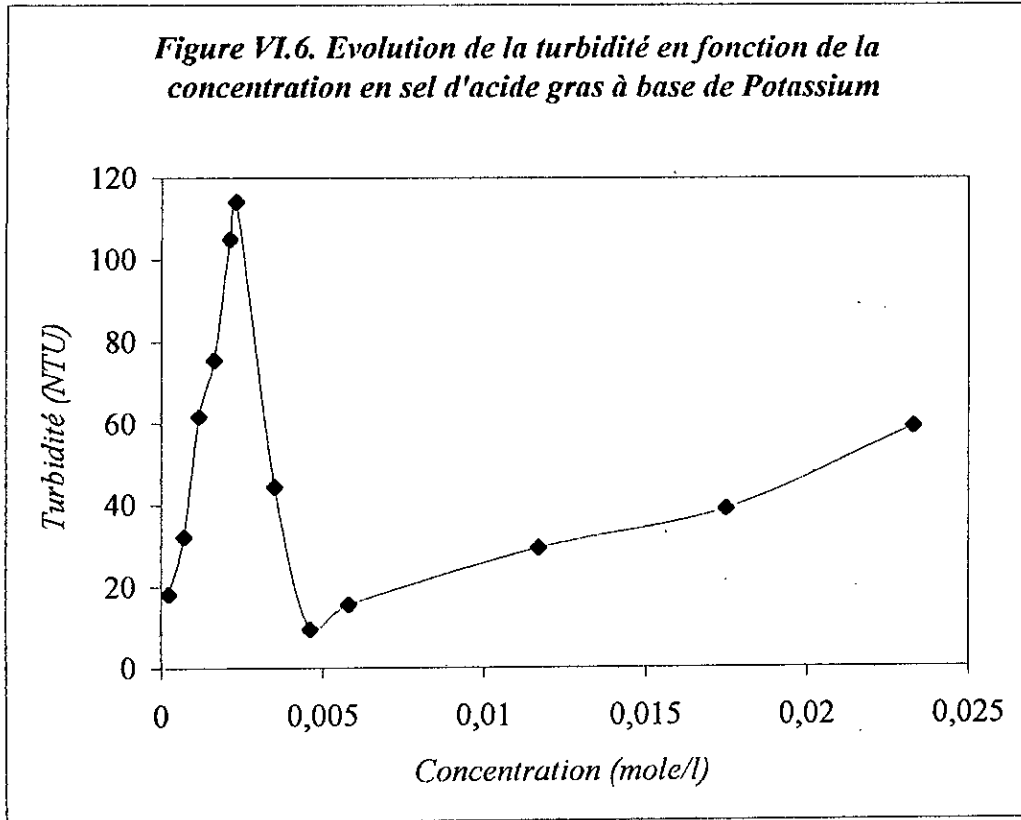
Remarque

L'unité de la turbidité mesurée est NTU (*Nephelometer Turbidity Unit*).

Tableau VI.5. La turbidité de différents échantillons des sels d'acide gras à différentes concentrations et à température ambiante.

<i>Sel d'acide gras à base de Lithium</i>	<i>Concentration</i> 10^{-3} (mole/l)	0,35	0,7	1,07	2,4	2,8	3,5	17,61	21,14	24,66	28,18	/	/
	<i>Turbidité</i> (NTU)	83,8	228	280	250	223	184	940	1480	2051	3127	/	/
<i>Sel d'acide gras à base de Calcium</i>	<i>Concentration</i> (g/l)	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	1	2.5	5	7.5	10	/	/
	<i>Turbidité</i> (NTU)	4,49	14.8	19.1	35.81	46.1	14.8	105	140	200	349	/	/
<i>Sel d'acide gras à base de Triethanolamine</i>	<i>Concentration</i> 10^{-3} (mole/l)	0,23	0,7	1,16	1,63	2,1	2,3	3,5	4,6	5,8	11,68	17,5	23,3
	<i>Turbidité</i> (NTU)	18,1	32,1	61,7	75,6	105	114	44,5	9,5	15,5	29,4	39	59,2
<i>Sel d'acide gras à base de Potassium</i>	<i>Concentration</i> 10^{-3} (mole/l)	0,3	0,9	1,5	2,2	2,8	3,1	4,7	6,3	7,8	11,77	23,66	31,6
	<i>Turbidité</i> (NTU)	95,6	218	303	513	363	283	66,3	61,4	124	194	314	354





VI.3.2.2 Interprétation des résultats

En portant en abscisses les valeurs de la concentration et en ordonnées la turbidité pour les différents sels d'acide gras (figures VI.4, VI.5, VI.6 et VI.7) nous remarquons que la turbidité augmente lorsque la concentration augmente jusqu'à atteindre un certain maximum ou les courbes changent d'allure, jusqu'à un autre point qui représente un minimum, puis les valeurs reprennent leur augmentation.

Dans l'intervalle limitée par l'abscisses du minimum et du maximum, les micelles commencent à se former au sein de la solution, donc la valeur de la C.C.M est limitée par cette intervalle, pour cela nous avons proposé de prendre une valeur moyenne.

Le tableau VI.6 rassemble les résultats obtenus.

Tableau VI.6 les valeurs de la CCM des différents sels d'acide gras.

Différents échantillons	Sel d'acide gras à base de Lithium	Sel d'acide gras à base de Calcium	Sel d'acide gras à base de Triethanolamine	Sel d'acide gras à base de Potassium
Intervalles des CCM	$[1.07 \cdot 10^{-3}, 3.18 \cdot 10^{-3}]$ (mole/l)	[0.9, 0.93] (g/l)	$[2.3 \cdot 10^{-3}, 4.6 \cdot 10^{-3}]$ (mole/l)	$[2.2 \cdot 10^{-3}, 5.5 \cdot 10^{-3}]$ (mole/l)
(CCM)moyenne	$2.125 \cdot 10^{-3}$ mole/l	0.915 g/l	$3.45 \cdot 10^{-3}$ mole/l	$3.9 \cdot 10^{-3}$ mole/l

VI.3.3 L'analyse thermique

L'analyse thermique est le terme générique pour les méthodes qui mesurent les propriétés physiques et chimiques d'une substance, ou d'un mélange de substances, en fonction de la température ou du temps, l'échantillon étant soumis à une variation de température contrôlée.

Le domaine d'application de l'analyse thermique englobe pratiquement tous les secteurs de la production et de la transformation, parmi ses utilisateurs : l'industrie textile, la construction des véhicules, les instituts de contrôle et laboratoire d'état.

VI.3.3.1 L'analyse calorimétrique différentielle (D.S.C)

Principe

La détermination de la pureté de matériaux relativement purs à l'aide de l'analyse calorimétrique différentielle ou D.S.C (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode aujourd'hui reconnue, car elle est rapide et sûre.

L'exploitation d'une courbe D.S.C se base sur une équation dérivée par J.H Van't Hoff :

$$T_f = T_0 - X_2 \frac{R \cdot T_0^2}{\Delta H_f}$$

- T_f Température de fusion de la substance impure en (K).
 T_0 Température de fusion du composant principal en (K).
 X_2 Fraction molaire de l'impureté dans la phase liquide.
 R Constante des gaz = $8.3143 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
 ΔH_f Chaleur de fusion du composant principal en J/mol.

Le terme $\Delta H_f/RT_0^2$ est appelé constante cryscopique.

Le diagramme ci-dessous représente un diagramme de phase binaire d'un système eutectique, les deux composants sont insolubles l'un dans l'autre en phase solide, cas typique pour de nombreuses substances organiques.

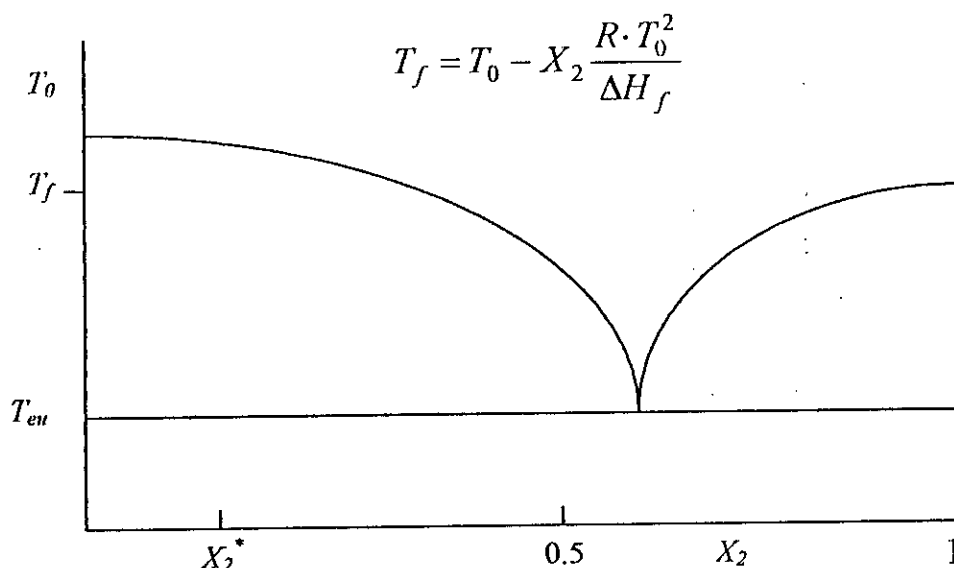


Figure VI.8. Diagramme de phase binaire d'un système eutectique

L'analyse de pureté par DSC permet d'obtenir des résultats que nous transposons sous forme de courbes DSC VI.9, VI.10, VI.11.

En général, les trois composés étudiés (sel d'acide gras à base de Calcium, à base de Potassium et à base de Triethanolamine) ont présenté la même allure. On remarque la présence d'un pic spécifique dans un intervalle de température (110 à 140 °C).

Le sel d'acide gras à base Triéthanolamine a donné pour des températures supérieures à 140 °C des pics successifs et similaires. En terme de stabilité on peut remarquer que le sel à base de Calcium se comporte mieux par rapport aux deux autres.

Par contre le sel à base de Triéthanolamine peut être considéré le moins stable.

Figure VI. 9 : Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) du sel d'acide gras à base de Calcium

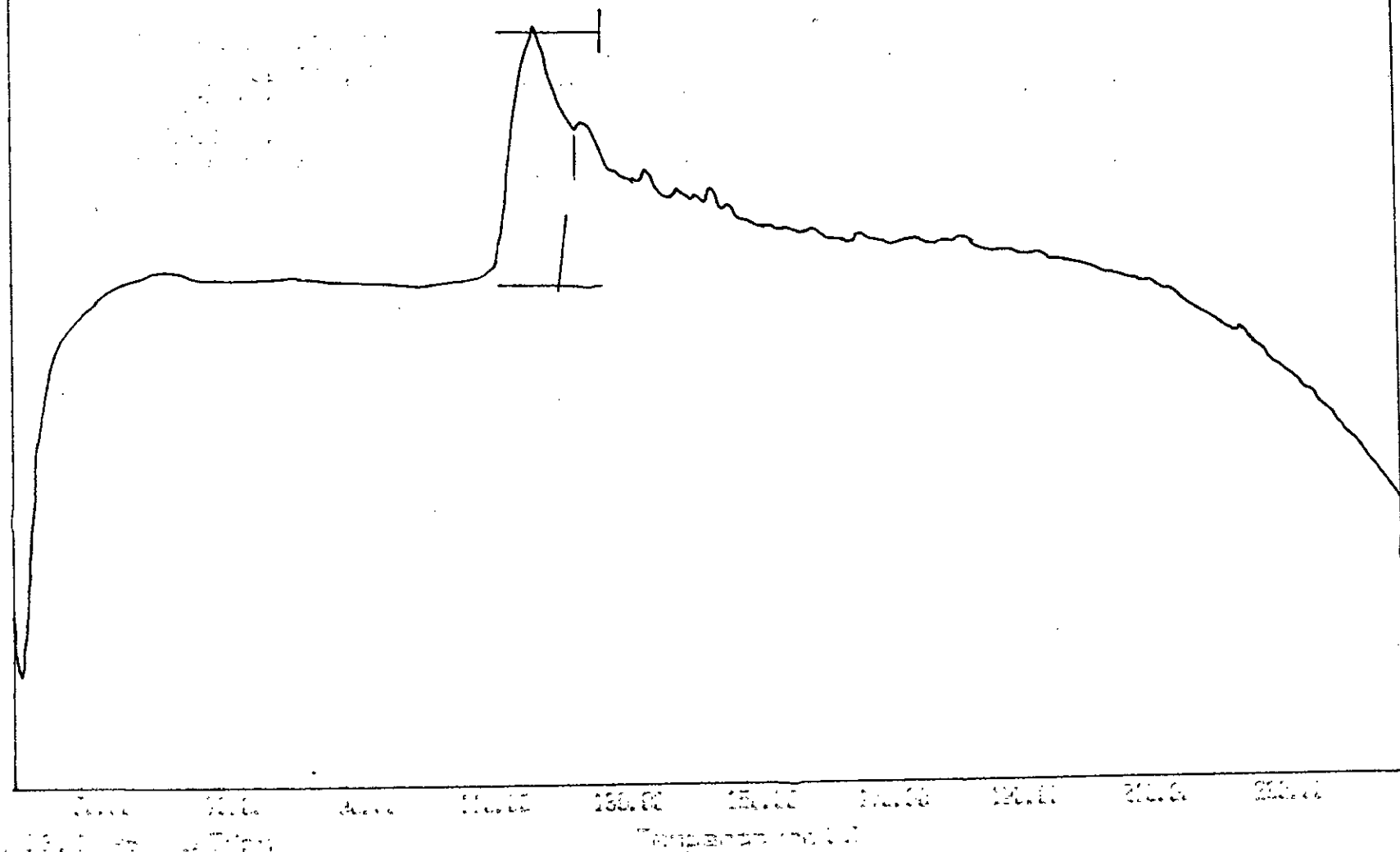
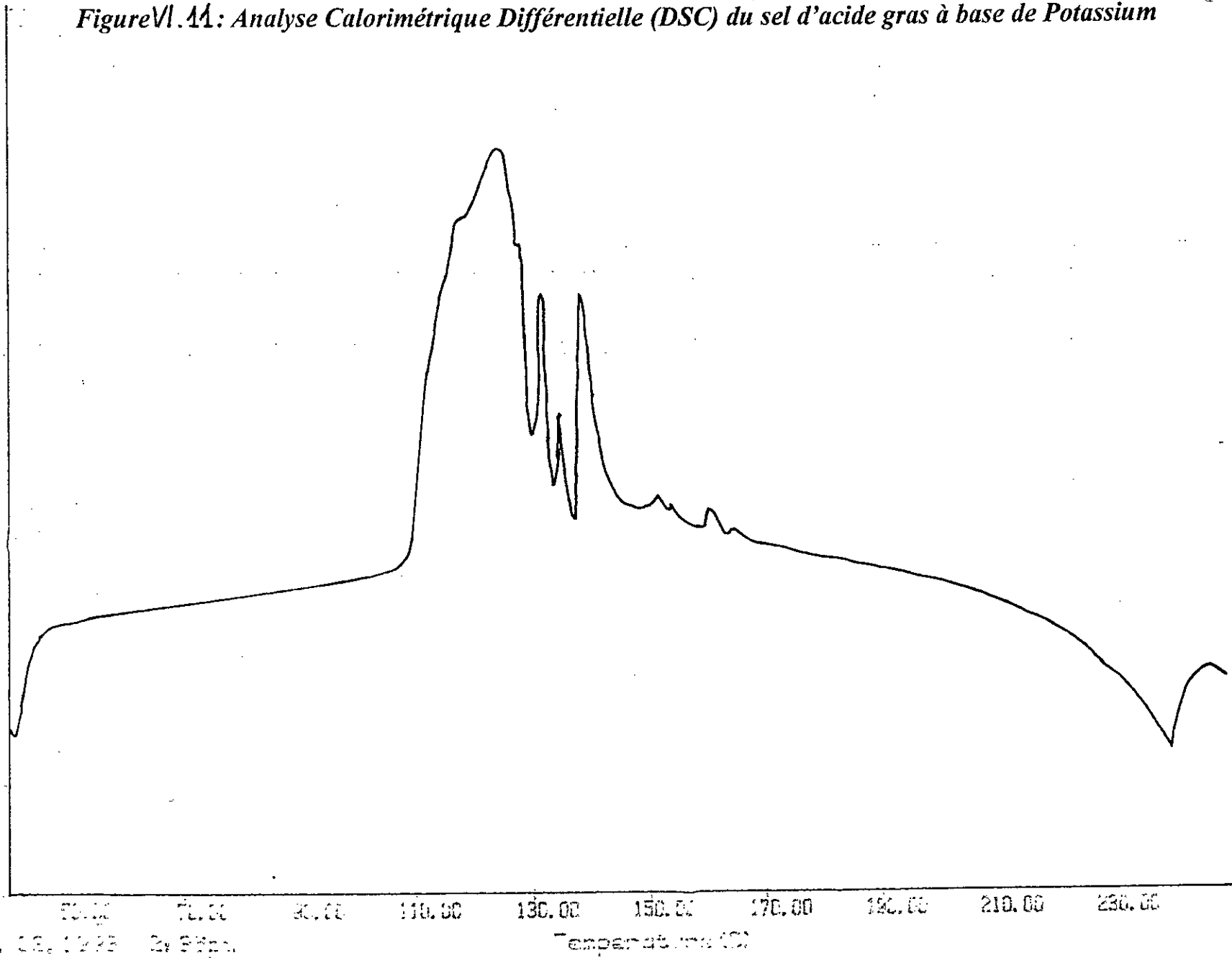


Figure VI.11: Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) du sel d'acide gras à base de Potassium



DSC: 100 mg, 10°C/min, 200°C
 Sample: 0.1000 g, 0.1000 g
 Date: 01/01/2007

DELTA SERVICES 2007

VI.4 étude de pouvoir émulsionnant des sels d'acides gras

VI.4.1 préparation des émulsions à base des sels d'acide gras

Pour étudier le pouvoir émulsionnant des sels d'acide gras préparés ; nous proposons ; et à l'aide de ces sels; de préparation des émulsions (gasoil - eau - sel d'acide gras), on faisant varier la concentration en sel d'acide gras et on gardant toujours le même rapport gasoil/eau. Après cette préparation on mesure la conductivité électrique, la stabilité électrique et enfin on procède à la granulométrie de ces émulsions.

Mode opératoire

- Peser différentes masses de chaque sel d'acide gras dans des béchers de 250 ml, mesurer 50 ml de gasoil et préparer des solutions organique (gasoil + sel d'acide gras).
- Préparer la saumure (320 g de NaCl dans un litre d'eau) et mesurer des volumes de 50 ml.

Les émulsions sont préparées en gardant les mêmes conditions opératoires suivantes :

- La vitesse d'agitation est fixés à l'échelle 5 de la plaque chauffante (environ 1000 tr/min)
- Le temps d'agitation est de 5 minute.
 - 2 minute pour verser la saumure
 - 3 minute pour l'agitation finale
- Mesurer juste après la préparation :
 - la conductivité électrique des différentes émulsions à l'aide d'un appareil HACH conductivity/TDS METER.
- La stabilité électrique des différentes émulsions à l'aide d'un appareil FANN electrical stability tester model 23 D.

Enfin on procède à la granulométrie laser de ces émulsions.

Les résultats obtenus sont données dans les tableaux ci dessous.

Tableau VI.7. Conductivité et stabilité électrique des différentes émulsions (50/50) de sel d'acide gras à base de Calcium

<i>Emulsion</i>	<i>A.1</i>	<i>A.2</i>	<i>A.3</i>	<i>A.4</i>	<i>A.5</i>	<i>A.6</i>	<i>A.7</i>	<i>A.8</i>	<i>A.9</i>	<i>A.10</i>	<i>A.11</i>
<i>Masse du sel d'acide gras(g)</i>	0	0.025	0.05	0.075	0.15	0.3	0.4	0.5	0.6	0.75	1.00
<i>Concentration du sel d'acide gras en gramme par litre d'émulsion</i>	0	0.25	0.5	0.75	1.5	3.0	4.0	5.0	6.0	7.5	10.0
<i>Conductivité électrique ($\mu\text{S/cm}$)</i>	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
<i>Stabilité électrique (volt)</i>	01	01	01	02	02	04	05	05	06	07	10

Tableau VI.8. Conductivité et stabilité électrique des différentes émulsions (50/50) de sel d'acide gras à base de Triéthanolamine

<i>Emulsion</i>	B.1	B.2	B.3	B.4	B.5	B.6	B.7	B.8	B.9	B.10	B.11	B.12
<i>Masse du sel d'acide gras(g)</i>	0.035	0.075	0.150	0.300	0.500	0.600	0.750	1.000	1.250	1.500	2.000	3.000
<i>Concentration du sel d'acide gras en gramme par litre d'émulsion</i>	0.35	0.75	1.50	3.00	5.00	6.00	7.50	10.00	12.50	15.00	20.00	30.00
<i>Conductivité électrique ($\mu\text{S/cm}$)</i>	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
<i>Stabilité électrique (volt)</i>	01	01	01	02	02	03	05	05	08	13	14	31

Tableau VI.9. Conductivité et stabilité électrique des différentes émulsions (50/50) de sel d'acide gras à base de Potassium

<i>Emulsion</i>	C.1	C.2	C.3	C.4	C.5	C.6	C.7	C.8	C.9
<i>Masse du sel d'acide gras(g)</i>	0.05	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	2.50	3.00	3.50
<i>Concentration du sel d'acide gras en gramme par litre d'émulsion</i>	0.50	1.00	2.50	5.00	7.50	10.00	25.00	30.00	35.00
<i>Conductivité électrique ($\mu\text{S/cm}$)</i>	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
<i>Stabilité électrique (volt)</i>	01	01	02	03	07	10	11	13	18

VI.4.2 Mesure de la conductivité électrique des émulsions

Lorsqu'une émulsion possède une phase aqueuse, il est très important de savoir si cette émulsion est de type, huileux (E/H) ou aqueux (H/E). diverses méthodes ont été préconisées pour cette détermination (par dilution, par addition de colorants, méthode conductimétrique AFNORT 73-409).

Cette dernière méthode est de loin la plus sûre. Elle est basée sur la différence de conductivité de l'émulsion, selon que la phase continue est aqueuse ou huileuse : « les émulsions à phase continue huileuse (E/H) sont moins conductrices que l'eau ».

Pour notre cas les valeurs mesurées par le conductimètre, pour les différentes émulsions, sont faibles et identiques à la conductivité électrique du gasoil, pour cela on peut dire qu'il s'agit d'une émulsion eau dans l'huile (E/H), c'est à dire l'émulsion inverse.

VI.4.3 Mesure de la stabilité électrique

Après avoir vérifier que les émulsions préparées sont des émulsions inverse (E/H) nous devons tester si ces émulsions sont stables ou non.

En prenant comme paramètre de stabilité la notion de stabilité électrique, son principe est le suivant :

« Un courant alternatif ou continu de voltage croissant est appliqué entre deux (2) électrodes distantes de 1/8 pouce(3 mm), plongées dans l'émulsion à tester. L'émulsion eau dans l'huile s'oppose au passage du courant jusqu'à une certaine tension appelée voltage de rupture (voltage break down) »[7].

Les valeurs de la stabilité électrique mesurées pour les différentes émulsions sont faibles, on remarque une augmentation de ces stabilité électrique restent au dessus de 30 volt ce que nous laisse à dire que ces émulsions n'ont pas arrivé au palier de la stabilité voulu.

Nous pouvons remarquer aussi que les émulsions préparées avec les sels d'acide gras à base de Triethanolamine et de potassium ont donné les valeurs les plus élevées de la stabilité électrique à des grandes concentration en sels d'acide gras. Cependant, les émulsions préparées avec le sel d'acide gras à base de calcium (Ca) ont marqué des faibles valeur de stabilité électrique, même à des grandes concentrations.

VI.4.4 Granulométrie laser

Mode opératoire

La mesure d'un échantillon dispersé dans un liquide est très simple et ne prend que quelques secondes. Elle est constituée de cinq phases successives qui s'enchaînent automatiquement :

- Préparation pour la mesure,
- Alignement du système optique,
- Annotation de la mesure,
- Introduction de l'échantillon et vérification de la concentration.

Quant la concentration optimale est atteinte, on enchaîne la mesure proprement dite. Celle-ci peut durer de quelques millisecondes (variation rapide, floculation, agglomération). Elle peut également durer dix secondes si l'on souhaite avoir une bonne statistique. En générale 1 à 2 secondes suffisent et permettent de venir lire 2000 à 4000 fois la lumière diffusées, les milliers de particules présentés en même temps dans le faisceau laser.

Le contrôle

- Le résiduel indique l'écart qui existe entre les données d'analyse et les données de mesures, une bonne adaptation se manifeste par un résiduel inférieur à 1%.
- $D(v, 0.5)$ est la taille des particules pour laquelle 50% de l'échantillon a une taille inférieure à la valeur du diamètre moyen MMD (Mass Median Diameter).
- $D(v, 0.1)$ est la taille des particules pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.
- L'obscurité aide à fixer la concentration de l'échantillon lorsque celui-ci est ajouté en dispersant. C'est une mesure de la quantité de lumière laser perdue à l'introduction de l'échantillon dans le faisceau laser, la plage idéale s'étend de 10% à 30%.

La série A : les émulsions 50/50 relatives au sel d'acide gras à base de Calcium. Pour cette série on peut remarquer deux cas différents (figure VI.12, VI.13) :

- Le premier cas relatif aux concentrations de (0 à 6g/l) où on peut observer que les courbes sont identiques à partir d'une concentration de 1 à 6g/l (1, 1.5, 3, 6g/l). L'allure est similaire et l'intervalle de granulométrie est compris entre $1\mu\text{m}$ à $300\mu\text{m}$ au maximum.

- Le deuxième cas concernant les concentrations comprises entre 8 à 20 g/l, l'allure est toujours similaire à part deux points importants
 1. Entre $0.4\mu\text{ m}$ et $80\mu\text{ m}$ l'écart entre ces courbes est important alors qu'à partir de 80 une similitude est observée.
 2. L'intervalle de la granulométrie des émulsions formées est compris entre $0.4\mu\text{ m}$ à $350\mu\text{ m}$.

La détermination du diamètre moyen des particules peut être déterminé par le tracé des courbes cumulatives ascendantes et descendantes. Le point d'intersection donne le diamètre moyen de l'émulsion (voir la figure VI.18).

On présente ci après un exemple des données qui peuvent être déterminées automatiquement par les logiciels de traitement des courbes de répartition granulométrie des émulsions, on peut citer par exemple :

- La concentration de l'émulsion dans l'échantillon.
- La densité.
- Les diamètres moyens $D(v, 0.1)$, $D(v, 0.5)$, $D(v, 0.9)$.
- L'uniformité.
- La surface spécifique.

La série B : les émulsions 50/50 relatives au sel d'acide gras à base de Triéthanolamine (figure VI.14, VI.15).

Pour ce sel on observe clairement que la répartition de la granulométrie pour les émulsions dont la concentration est comprise entre 0.7 g/l à 15 g/l est identique.

Le diamètre moyen peut être soit égal à $500\mu\text{ m}$ ou $150\mu\text{ m}$. la granulométrie maximale ne dépasserait pas $400\mu\text{ m}$, de même pour ce type d'acide, on peut remarquer la même chose qu'avec le sel à base de Potassium où l'écart entre les courbes est plus important pour les concentrations supérieures à 10g/l (12, 15, 20, 25 et 30 g/l). toutefois, on peut signaler que les trois dernières concentrations la répartition est presque similaire.

Il est à signaler que le diamètre maximal ne dépasse pas $300\mu\text{ m}$. on peut observer donc que chaque fois que la concentration augmente le diamètre des particules diminue (maximum $200\mu\text{ m}$ pour 30g/l, $300\mu\text{ m}$ pour 15 g/l). on remarque que pour le sel d'acide gras à base de Potassium la granulométrie augmente avec l'élévation de la concentration.

La série C : les émulsions 50/50 relatives au sel d'acide gras à base de Potassium (figure VI.16, VI.17).

On peut remarquer pour l'intervalle de concentration de 1 à 10 g/l les courbes de variation similaire où la répartition cumulative est presque identique. La dimension des particules est en moyenne de 100 μm , elle ne dépasse guère les 200 μm . la différence en terme de granulométrie ne peut être déceler qu'après 20 μm c'est à dire de 0.5 μm à 20 μm , les courbes sont adjacentes (superposées).

Mais à partir de 20 μm on peut observer une différence entre les solutions de 1, 2, 3 et 4 g/l. cependant, les courbes relatives à 5 et 10 g/l ont l'allure presque identique surtout après 100 μm . Pour les concentration supérieur à 10 g/l, l'écart entre les courbes cumulative est apparent pour l'ensemble des concentrations 15, 20, 50 et 60 g/l. Toutefois, pour 60 et 70 g/l la répartition est presque similaire. D'une façon générale on peut noter que chaque fois que la concentration augmente l'évolution de la granulométrie de l'émulsion est importante jusqu'à atteindre plus de 300 μm pour 60 et 70 g/l pour le sel à base de Potassium.

Pour l'ensemble des séries présentées le diamètre moyen peut être déterminer on projetant à partir de 50% de l'axe des ordonnées, la droite horizontale vers la courbe de répartition. D'autres caractéristiques peuvent être déterminé à partir du listing relatif à chaque courbes.

Le contrôle

Result: Histogram Report

Sample ID: 5.B	Run Number: 5	Measured: Mar 14 Avr 1998 14:55
Sample File: KHOUDJA	Record Number: 49	Analysed: Mar 14 Avr 1998 14:55
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes:		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS17	Obscuration: 19.5 %
Presentation: 30HD	[Particle R.I. = (1.5295, 0.1000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 0.162 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.1063 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 0.1833 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 40.45 um	D (v, 0.5) = 110.53 um	D (v, 0.9) = 211.71 um
D [4, 3] = 119.39 um	D [3, 2] = 32.73 um	Span = 1.549E+00	Uniformity = 4.755E-01

Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %	Size (um)	Volume Under %
0.055	0.00	0.635	0.21	7.31	2.42	84.15	33.07
0.061	0.00	0.700	0.29	8.06	2.52	92.79	38.71
0.067	0.00	0.772	0.39	8.89	2.65	102.3	44.86
0.074	0.00	0.851	0.50	9.80	2.80	112.8	51.41
0.082	0.00	0.938	0.61	10.81	2.97	124.4	58.33
0.090	0.00	1.03	0.73	11.91	3.16	137.2	65.45
0.099	0.00	1.14	0.85	13.14	3.39	151.3	72.19
0.109	0.00	1.26	0.97	14.49	3.64	166.8	78.29
0.121	0.00	1.39	1.08	15.97	3.93	183.9	83.69
0.133	0.00	1.53	1.19	17.62	4.26	202.8	88.26
0.147	0.00	1.69	1.30	19.42	4.62	223.6	91.99
0.162	0.00	1.86	1.40	21.42	5.02	246.6	94.91
0.178	0.00	2.05	1.49	23.62	5.48	271.9	97.06
0.196	0.00	2.26	1.57	26.04	6.01	299.8	98.61
0.217	0.00	2.49	1.65	28.72	6.63	330.6	99.72
0.239	0.00	2.75	1.73	31.66	7.37	364.6	100.00
0.263	0.00	3.03	1.80	34.92	8.26	402.0	100.00
0.290	0.00	3.34	1.87	38.50	9.35	443.3	100.00
0.320	0.00	3.69	1.93	42.45	10.70	488.8	100.00
0.353	0.00	4.07	1.99	46.81	12.36	539.0	100.00
0.389	0.01	4.48	2.04	51.62	14.41	594.3	100.00
0.429	0.02	4.94	2.11	56.92	16.93	655.4	100.00
0.473	0.05	5.45	2.17	62.76	20.00	722.7	100.00
0.522	0.09	6.01	2.24	69.21	23.69	796.9	100.00
0.576	0.14	6.63	2.32	76.32	28.05	878.7	100.00

Fig.VI.11: Analyse Granul. LASER

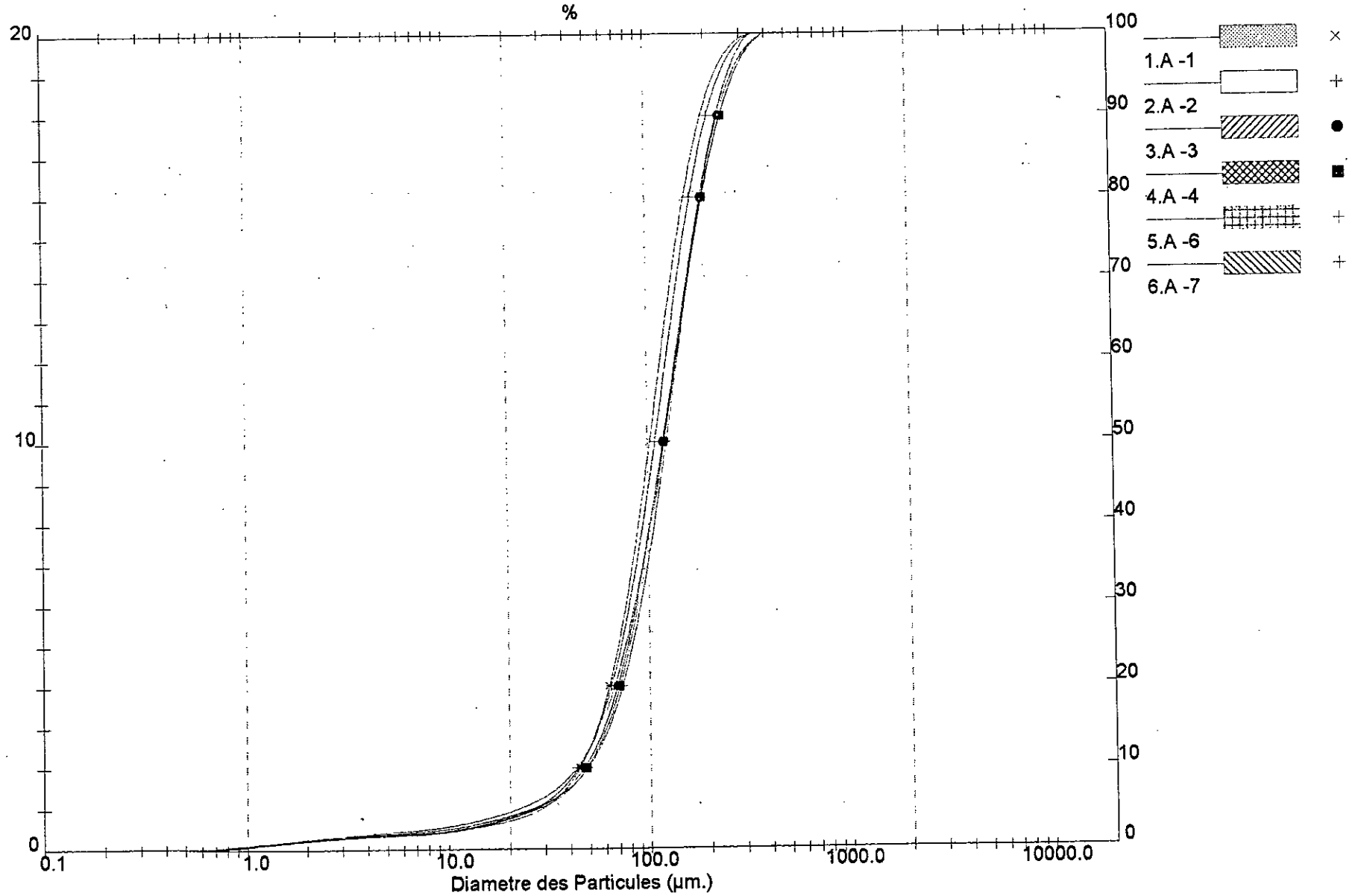


Fig. 13: Analyse Granul. LASER

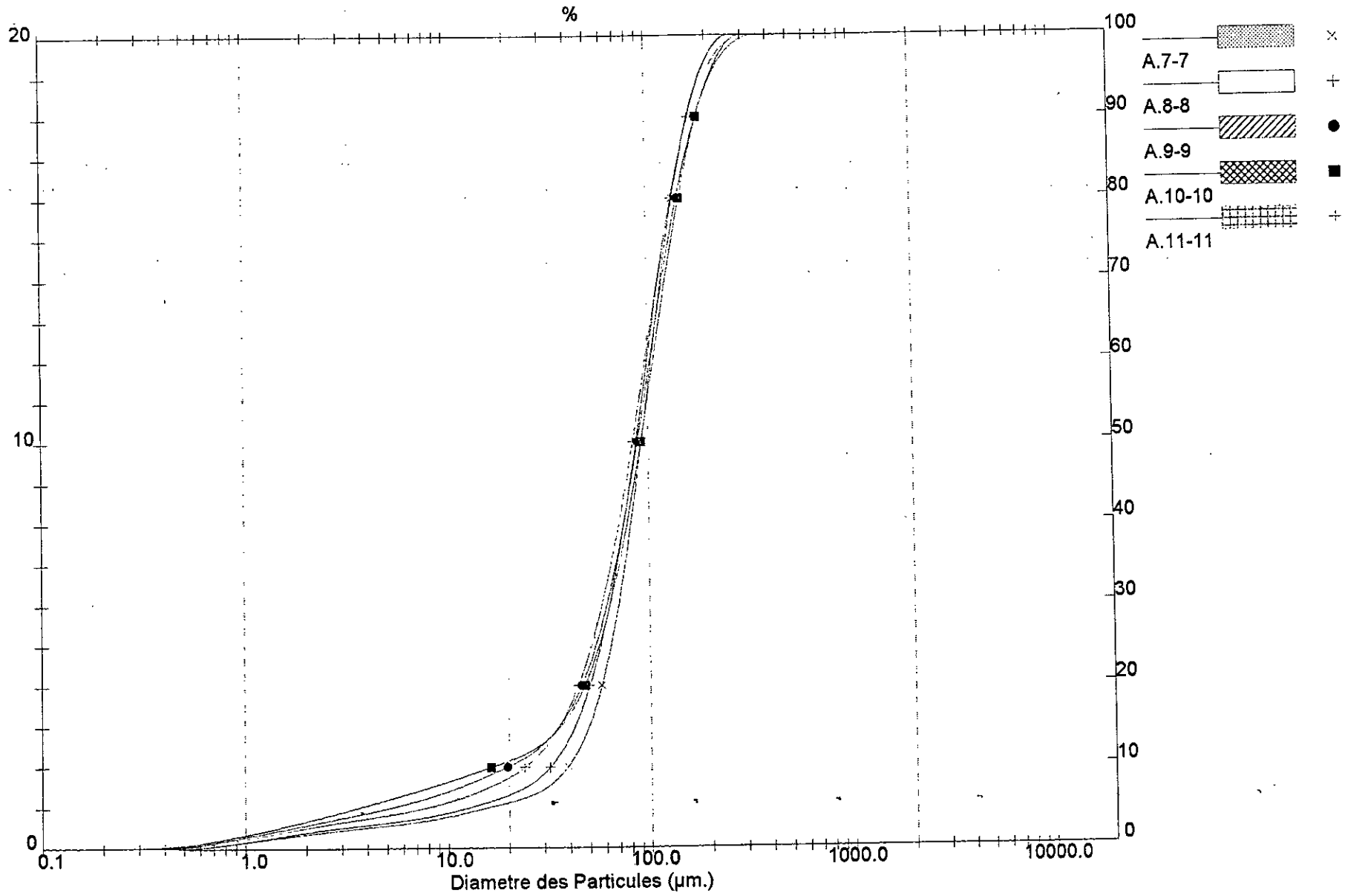


Fig 1.4: Analyse Granul. LASER

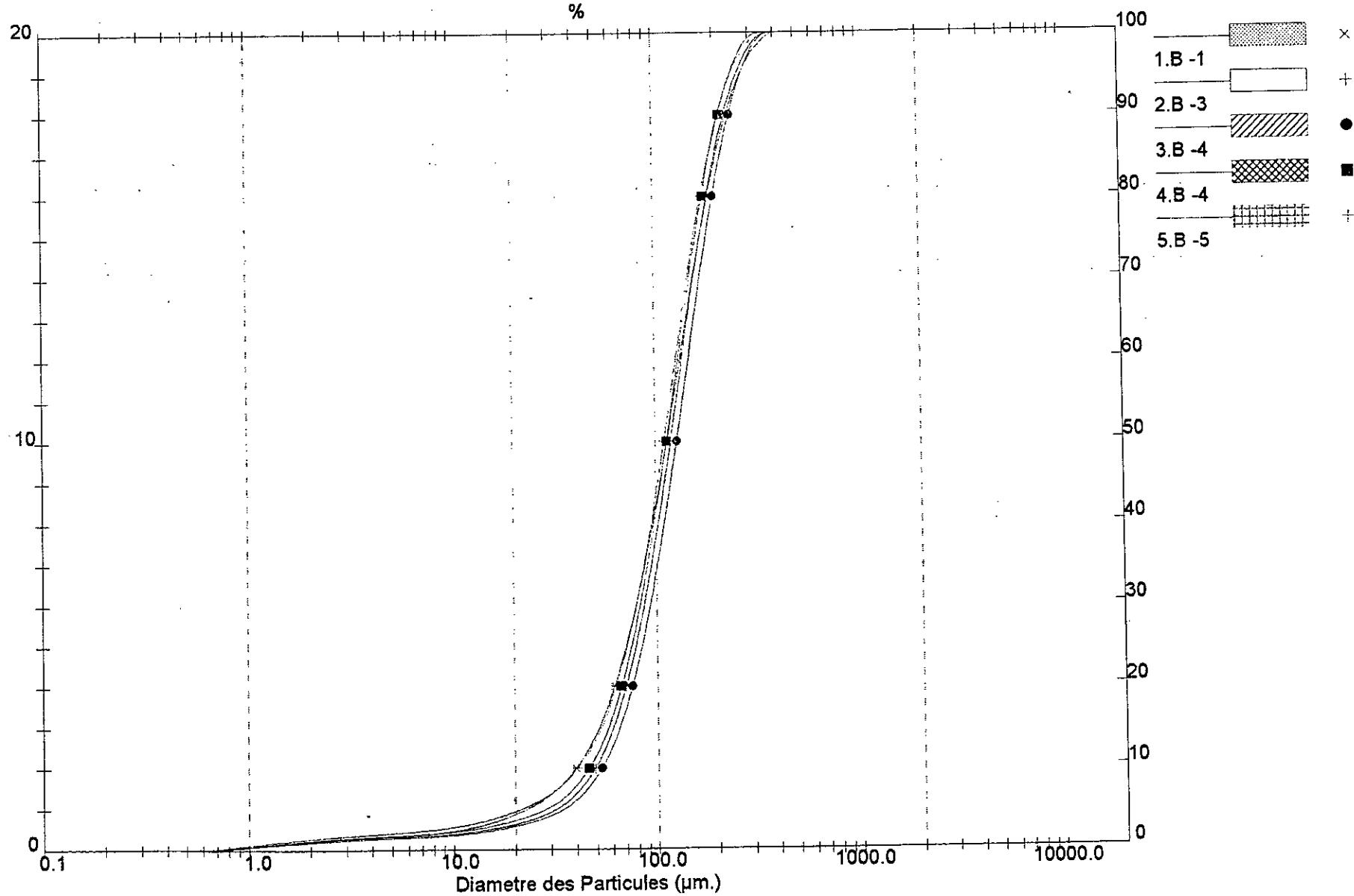


Fig VI 15: Analyse Granul. LASER

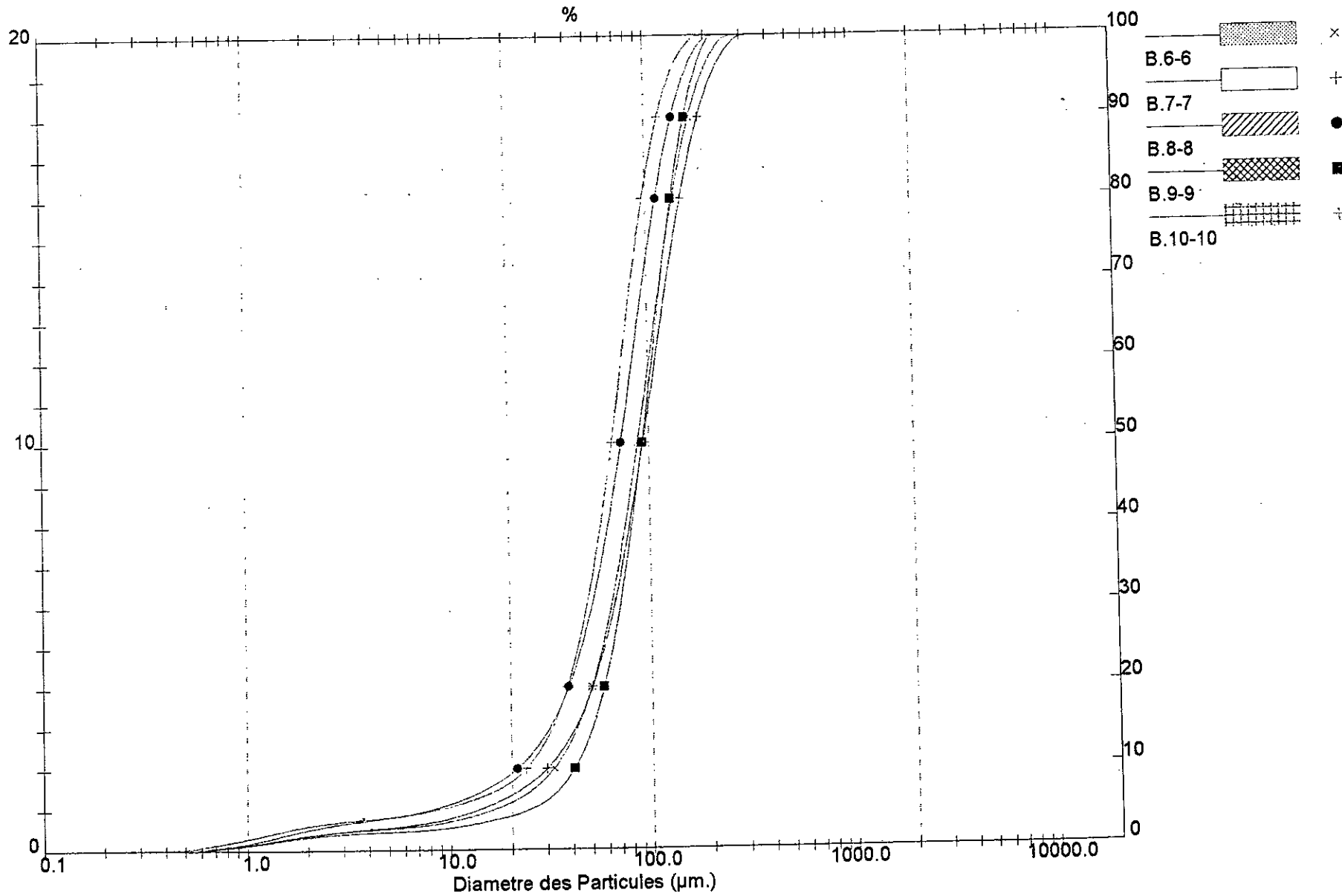


Fig. 16 : Analyse Granul. LASER

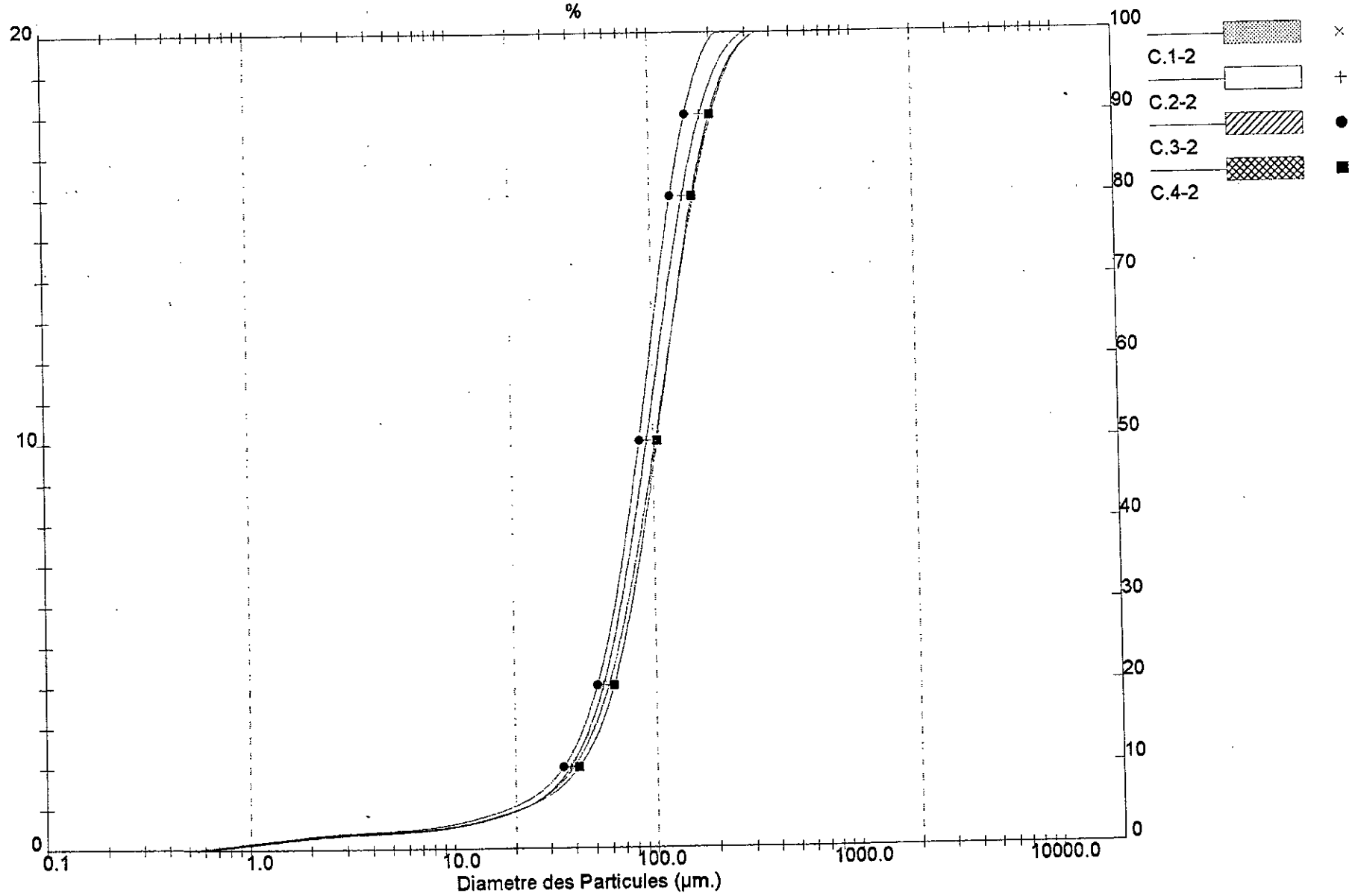
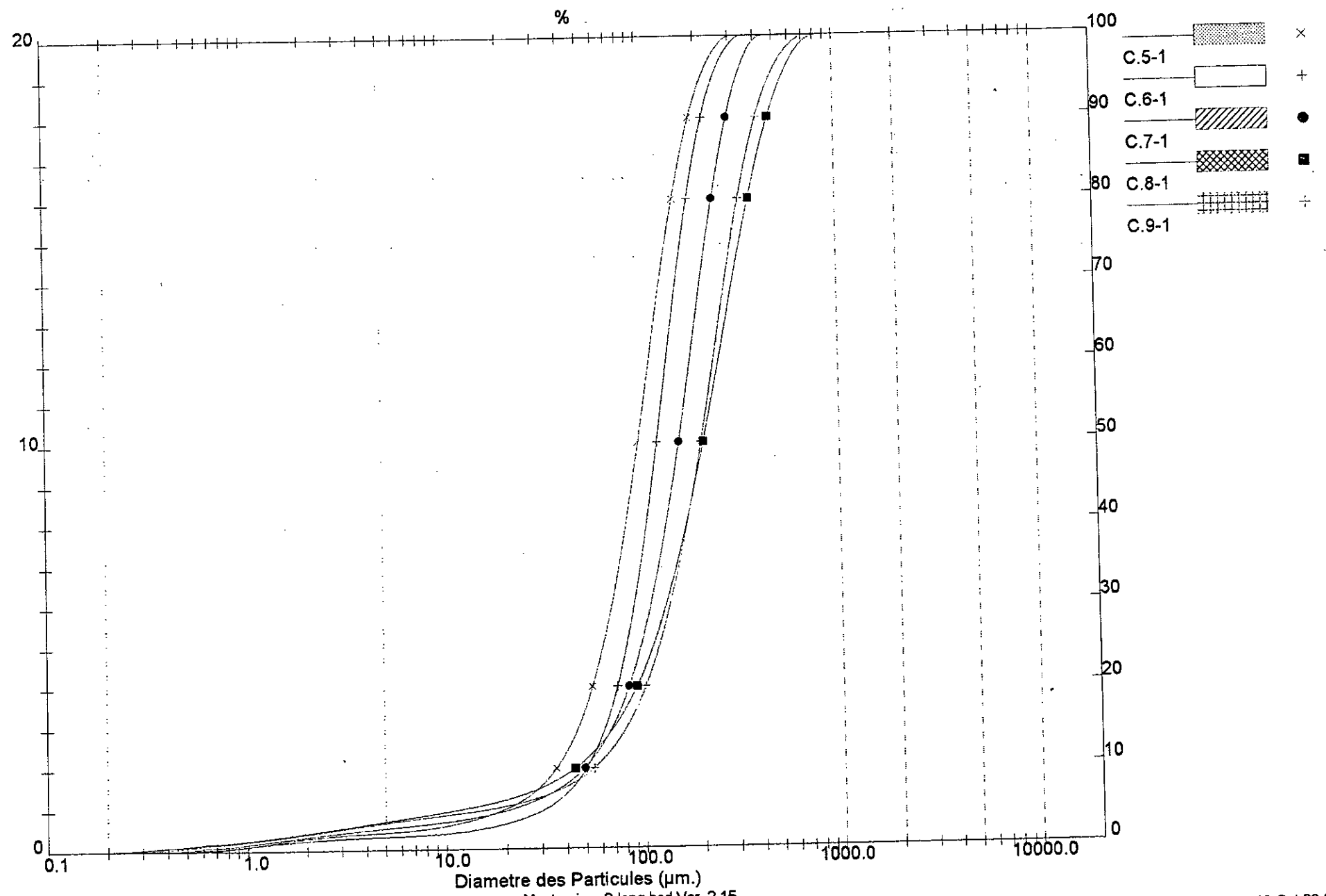
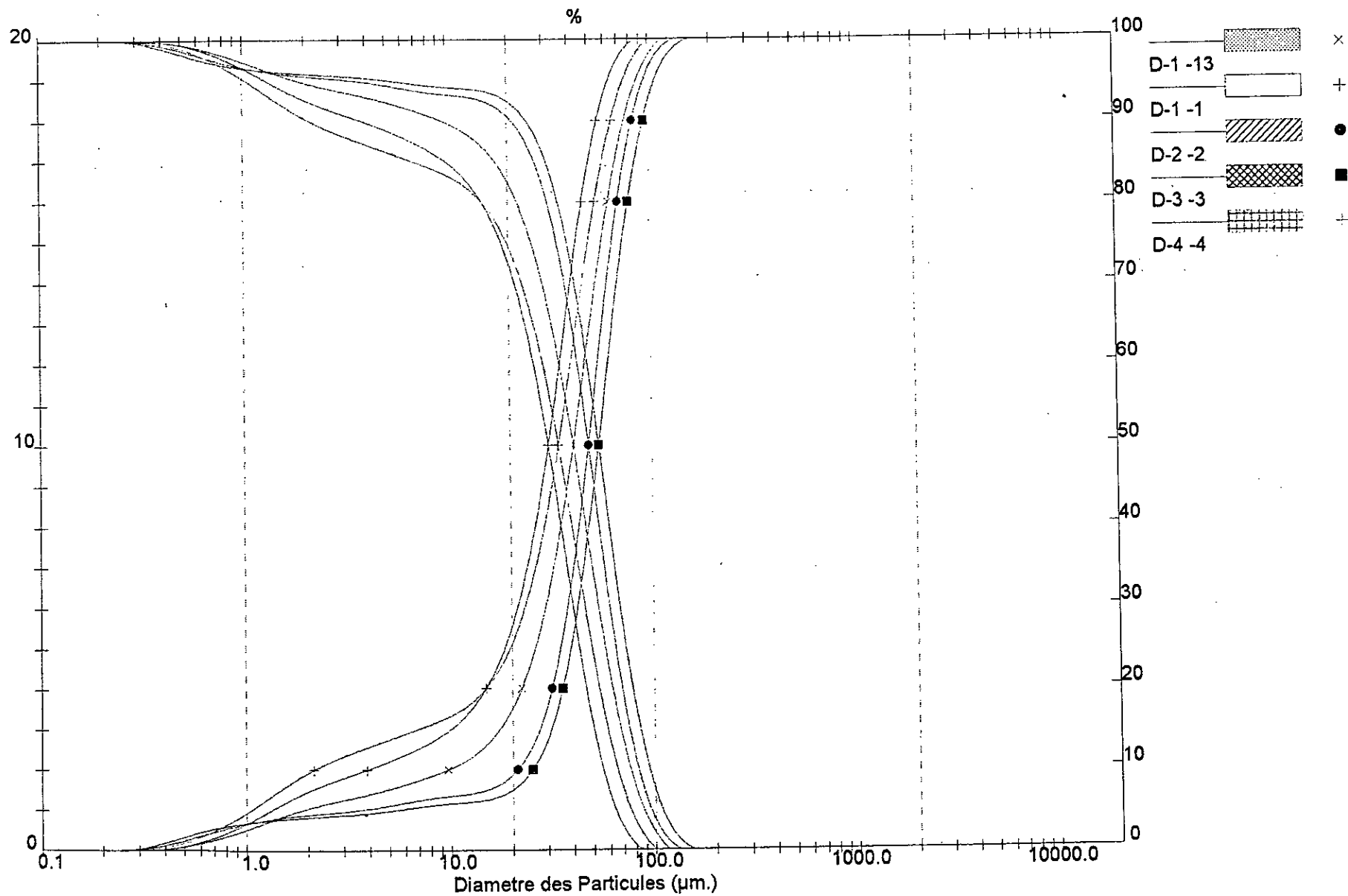


Fig. 14 Analyse Granul. LASER



FigVI.18: Détermination du ϕ moyen



VI.5 conclusion

Les sels d'acide gras ou plus couramment savons ont pour formule générales $R-COOM$ ou $R-COO^-$ proviennent de l'acide gras et M^+ est un cation minéral ou organique. Les propriétés des sels d'acide gras sont très différentes suivant la nature des cations qui les constituent.

Pour les concentrations critiques micellaires, elles sont de l'ordre de 10^{-3} mole/l, il est que pour une même classe de tensioactifs la valeur de la CCM diminue lorsque le caractère hydrophobe augmente, cela c'est vérifier pour le sel d'acide gras à base de lithium car le cation (Li^+) est caractérisé par une faible masse molaire, c'est pour cette raison qu'on à éliminé ce sel et nous avons sélectionné les trois sels qui restent.

Quant au pouvoir émulsionnant, les deux sels d'acide gras à base de triéthanolamine et de potassium ont donné des émulsions relativement stables aux grandes concentrations, nous avons constaté une augmentation de la stabilité électrique avec la concentration, cependant, le sel d'acide gras à base de calcium ne donne pas de bon résultat pour la stabilité électrique car elle reste toujours faible même à des grandes concentrations.

Enfin, les émulsions préparées avec le sel d'acide gras seul ne seront pas infiniment stable, car elles se déstabilisent toujours avec une séparation de phases.

Chapitre VII.
Etablissement expérimentale
des différentes phases
d'émulsion préparée à l'aide
d'un mélange de tensioactifs.

VII. Etablissement expérimentale des différentes phases d'émulsions préparées à l'aide des mélanges de tensioactifs.

Introduction

Après avoir étudié les émulsions à base des différents sels d'acide gras et après avoir observé que ces émulsions ne sont pas stables, même à des grandes concentrations en tensioactif anionique (sel d'acide gras), c'est à dire qu'il y a toujours une séparation de phase, nous avons opté pour les émulsions préparées à base d'un mélange de tensioactifs : (anionique + non ionique) qui sont plus stables et ont des meilleures caractéristiques. Cette amélioration peut être expliquée par la formation des micelles mixtes.

VII.1 présentation du tensioactif non ionique

Le tensioactif non ionique choisi pour ces prochains essais est le $C_{14}(OE)_7$, il est choisi car il représente meilleures caractéristiques par rapport aux autres tensioactifs non ionique. Ces caractéristiques sont représentés sur le tableau ci dessous.

Tableau VII.1 caractéristiques du tensioactif non ionique $C_{14}(OE)_7$

Propriétés	Matière active (%)	HLB	Nombre MOE	Masse molaire (g)	Densité (g/cm^3)	C.C.M (mole/l)	Répartition de chaîne
$C_{14}(OE)_7$	100 non ionique	11	7	529	0.9980	$4.72 \cdot 10^{-5}$	C_{14} à C_{16}

MOE nombre de molécules d'oxyde d'éthylène.

Généralement, on peut signaler que les tensioactifs non ioniques sont stables et actifs quel que soit le pH, peu irritants.

Ils présentent les avantages suivants :

- Solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques
- La compatibilité avec les autres types de tensioactifs
- Résistance à la salinité pour les fortes concentrations.

Les inconvénients de ces derniers sont :

- L'absence d'effet électrique (faible adsorption avec les surfaces chargées)
- Les dérivés d'oxydes d'éthylène solubles dans l'eau peuvent être insolubles à des températures élevées[16].

VII.2 Préparation des émulsions à base d'un mélange de tensioactifs (anionique + non ionique)

Les tests effectués au sujet de la combinaisons des deux types de tensioactifs (anionique et non ionique) sont inspirés d'un ensemble de travaux effectués, qui ont montré l'apport des non ioniques sur l'amélioration de la stabilité des émulsions préparées avec les anioniques. Pour voir l'influence du $C_{14}(OE)_7$ (non ionique) sur l'émulsion préparée avec les sels d'acide gras, nous avons tenté à préparer des émulsions à base du mélange (sels d'acide gras + $C_{14}(OE)_7$) pour cela nous avons choisi les concentrations suivantes :

- 1^{re} émulsion (D1) : 7.5 g/l sel d'acide gras à base de triethanolamine + 2.5 g/l $C_{14}(OE)_7$.
- 2^{ème} émulsion (D2) : 7.5 g/l sel d'acide gras à base de calcium + 2.5 g/l $C_{14}(OE)_7$.
- 3^{ème} émulsion (D3) : 7.5 g/l sel d'acide gras à base de potassium + 2.5 g/l $C_{14}(OE)_7$.

les valeurs de la conductivité et la stabilité électrique des trois émulsions sont regroupés sur le tableau VII.2.

Tableau VII.2. Conductivité et stabilité électrique des émulsions 50/50, préparées avec les mélanges (anionique + non ionique).

Emulsion	D1	D2	D3
Concentration des sels d'acide gras (g/l)	7.5 sel d'acide gras à base de triethanolamine	7.5 sel d'acide gras à base de calcium	7.5 sel d'acide gras à base de potassium
Concentration du tensioactif non ionique(g/l)	2.5 $C_{14}(OE)_7$	2.5 $C_{14}(OE)_7$	2.5 $C_{14}(OE)_7$
Conductivité électrique ($\mu S/cm$)	-0.1	-0.1	-0.1
Stabilité électrique (volt)	36	14	40

D'après les résultats du tableau précédent, les valeurs de la conductivité électrique montre bien, qu'il s'agit des émulsions (E/H), (émulsion inverse).

L'action des systèmes binaire de tensioactif (anionique + non anionique) est apparue clairement sur l'améliorations de la stabilité électrique et sur le changement de l'aspect des émulsions.

Pour les deux émulsions (D1) et (D3) sont aspect est laiteux très blanc, les stabilisés électriques ont marquées une augmentation de plus de 7 fois la valeur mesurée pour les émulsions à base des sels d'acide gras seuls. Cependant l'émulsion (D2) n'a pas eu un grand changement par rapport à celle préparée

avec le sel d'acide gras seul, la stabilité électrique a légèrement augmenté (14 volt) ce qui montre que l'émulsion formée est instable.

Finalement on peut dire que les deux mélanges de tensioactifs avec lesquels nous avons préparé les émulsions (D1) et (D3) ont les meilleures aptitudes à former des émulsions stables.

VII.3 Etablissement de diagramme des phases.

La représentation graphique d'un système à trois composants prends, le plus souvent, la forme d'un triangle équilatéral[7].

Dans l'étude des émulsions, ce modèle se trouve couramment utilisés. Chaque sommet du triangle représentatif correspond à un élément pur de la composition. Pour définir les domaines d'existence de certains phases du système en fonction de faibles variations d'un des éléments de la composition, nous juxtaposons plusieurs triangles équilatéraux sur le même plan, en donnant à chaque représentation, une composition de la variable examinée. En représentant sur un graphique triangulaire les différents aspects d'un système défini : eau /émulsifiant /émulsifié, nous pouvons établir le diagramme des phases de ce système en fonction de la concentration de chaque constituant.

De nombreux équilibres peuvent se produire dont certains ont été décrit par WINSOR, selon que nous avons en présence une émulsion ou une micro émulsion avec une ou plusieurs phases organiques ou aqueuses (WI, WII, WIII, WIV).

VII.3.1 Mode opératoire

Dans un bēcher de 50 ml, nous avons effectué une série de mélanges à volume total de 20 ml contenant :

Mélange de tensioactifs (anionique + non ionique), gasoil et la saumure.

Avec un rapport gasoil /saumure (H/E) = 50/50, nous avons préparé des émulsion en fixant la concentration sel d'acide gras et en faisant varier la concentration en tensioactif non ionique, puis l'inverse, la concentration sel d'acide gras varie et celle du tensioactif non ionique et fixée.

Nous faisons ce même travail avec les différents rapports gasoil/saumure(H/E) 80/20, 60/40 et enfin 40/60.

Les produits obtenue sont intimement mélangés (à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant), examinés et leur aspect est noter à température ambiante. Mesurer, pour chaque émulsion préparée, la valeur de la stabilité électrique correspondante.

Les résultats obtenus ainsi que les observations recueillies sont donnés dans les tableaux ci dessous.

Tableau VII.3 : Evolution du nombre de phase en fonction de la composition
Rapport H/E : 40/60 , Sel à base de Triéthanolamine

Composition	Stabilité Electrique (V)	%E	%G	%T.A	Nombre de phases
0.156 g Sel à base organique avec une concentration variable en C14(OE)7	1	66.68	32.60	0.72	2
	32	66.63	32.57	0.79	1
	38	66.58	32.55	0.86	1
	46	66.55	32.54	0.90	1
	48	66.52	32.52	0.95	1
	55	66.49	32.50	1.00	1
	-	66.46	32.49	0.04	2
0.06 g en C14(OE)7 avec une concentration variable en base organique	-	66.97	32.74	0.28	2
	--	66.88	32.70	0.42	2
	-	66.79	32.65	0.55	2
	-	66.69	32.60	0.69	3
	-	66.63	32.57	0.78	1
	-	66.54	32.53	0.92	1
	-	66.48	32.50	1.01	1

Tableau VII.4 : Evolution du nombre de phase en fonction de la composition
Rapport H/E : 50/50 , Sel à base de Triéthanolamine

Composition	Stabilité Electrique (V)	%E	%G	%T.A	Nombre de phases
0.05 g de C14(OE)7 avec une concentration en sel à base organique variable	2	57.55	42.20	0.24	2
	2	57.53	42.18	0.28	2
	2	57.47	42.14	0.38	2
	3	57.42	42.10	0.48	1
	2	57.36	42.06	0.57	1
	11	57.33	42.04	0.62	1
	22	57.28	42.00	0.71	1
	28	57.22	41.96	0.81	1
	44	57.20	41.94	0.85	1
41	57.17	41.92	0.90	1	
0.13 g de sel à base organique avec une concentration variable de C14(OE)7	7	57.33	42.04	0.62	2
	27	57.31	42.02	0.67	1
	12	57.28	42.00	0.71	1
	45	57.25	41.98	0.76	1
	27	57.22	41.96	0.81	1
	48	57.17	41.92	0.90	1
	32	57.14	41.90	0.95	1
	42	57.11	41.88	1.00	1
	42	57.09	41.86	1.04	1
30	57.06	41.84	1.09	1	

Tableau VII.5 : Evolution du nombre de phase en fonction de la composition
Rapport H/E : 80/20 , Sel à base de Triéthanolamine

Composition	Stabilité Electrique (V)	%E	%G	%T.A	Nombre de phases
0.02 g de C14(OE)7 avec une concentration en sel d'acide gras variable	58	25.39	74.50	0.10	2
	65	25.38	74.46	0.16	3
	62	25.37	74.42	0.21	3
	84	25.35	74.38	0.26	3
	91	25.34	74.34	0.32	3
	98	25.33	74.30	0.37	3
	67	25.31	74.26	0.42	3
0.052 g de sel d'acide gras avec une concentration en C14(OE)7 variable	55	25.35	74.37	0.274	2
	47	25.347	74.35	0.30	1
	54	25.340	74.33	0.327	1
	93	25.334	74.31	0.354	1
	46	25.327	74.29	0.380	2
	66	25.320	74.27	0.406	1
	-	25.313	74.25	0.432	1

Tableau VII.6 : Evolution du nombre de phase en fonction de la composition
Rapport H/E : 60/40 , Sel à base de Triéthanolamine

Composition	Stabilité Electrique (V)	%E	%G	%T.A	Nombre de phases
0.04 g de C14(OE)7 avec une concentration variable de sel à base organique	13	47.52	52.28	0.20	2
	15	47.45	52.20	0.34	3
	37	47.38	52.12	0.49	1 : Aspect Laiteux
	37	47.31	52.04	0.64	1
	34	47.24	51.97	0.78	1
0.104 g de sel à base organique avec une concentration variable en C14(OE)7	35	47.35	52.08	0.56	1
	40	47.33	52.06	0.61	1
	15	47.30	52.03	0.66	1
	30	47.28	52.01	0.71	1
	26	47.26	51.98	0.76	1
	-	47.23	51.96	0.81	1

D'après les tableaux précédents nous pouvons remarquer que :

- L'apparition d'une seule phase (aspect laiteux très blanc) est observée surtout avec les émulsions qui contiennent une grande phase dispersée (aqueuse), cette phase est apparue plus de 15 fois avec les émulsions 50/50 pendant la variation de la concentration en tensioactif anionique ou en non ionique, elle est observée aussi plusieurs fois avec les émulsions 60/40 et 40/60 (presque 10 fois pour les émulsions 60/40 et 8 fois pour les émulsions 40/60).
- La variation du rapport H/E, influe sur l'aspect de l'émulsion ainsi que sur sa viscosité, les émulsions qui ont une grande phase aqueuse sont très visqueuses et que cette viscosité augmente avec l'augmentation de la phase aqueuse.
- Les valeurs de la stabilité électrique ont montré une augmentation avec la concentration en mélange de tensioactifs. Les plus grandes valeurs sont mesurées pour le système 40/60 préparé à l'aide du mélange (sel d'acide gras à base de Triéthanolamine + le tensioactif non ionique).

VII.3 Conclusion

Cette partie d'étude, nous à permit d'établir les différentes phases d'émulsions qui peuvent exister. En effet, de nombreux équilibres peuvent s'établir dont certains ont été décrits par WINSOR, selon que nous avons en présence une émulsion avec une ou plusieurs phases organiques ou aqueuses.

L'obtention d'une émulsion stable à été réalisée à l'aide d'un mélange de tensioactif (anionique + non ionique).

La stabilité de cette émulsion à été confirmé en mesurant la valeur de la stabilité électrique, cette dernière à marqué une augmentation très importantes par rapport à la valeur mesuré pour l'émulsion à base du sel d'acide gras seul.

La mesure de la stabilité électrique des différentes émulsions préparées, nous a permit d'optimiser la concentration qui donne l'émulsion la plus stable.

Chapitre VIII.

Essai de substitution des émulsifiants conventionnels par le mélange de tensioactifs dans les boues de forage à émulsion inverse.

VIII. Essai de substitutions des émulsifiants conventionnels par le mélange (Sel d'acide gras + $C_{14}(OE)_7$) dans les boues de forages à émulsion inverse

Introduction

Les boues de forage à émulsion inverse sont des boues constituées d'huile en grande proportion et d'eau. L'émulsion résultante est du type " eau dans l'huile ". En outre, ce type de boues est composé d'autres additifs tels que les émulsifiants (primaire et secondaire), le saponifiant, le réducteur de filtrat et enfin le viscosifiant.

Nous nous proposons d'étudier deux systèmes commerciaux de boues émulsionnées. Il s'agit des systèmes Versadrill et Carbodrill, et nous nous intéresserons particulièrement à deux compositions de ces systèmes. Les compositions (80/20) et (50 /50). Ainsi les systèmes conventionnels subiront une série de tests normalisés. Enfin, il sera procédé à des essais de substitution des émulsifiants conventionnels par les mélanges : sels d'acide gras + tensioactif non ionique.

VIII.1) Appareillage utilisée:

VIII.1.1) Le densimètre [7] (Fig. III.1)

VIII.1.1.1) Principe : Le densimètre employé est de type Baroïd. Le principe de ce densimètre est analogue à celui de la balance romaine.

VIII.1.1.2) Mode d'emploi :

- Remplir le godet de boue ;
- Mettre le couvercle et évacuer l'excès de boue qui sort du trou central ;
- Nettoyer à l'eau et sécher ;
- Placer le levier sur le couteau ;
- Déplacer le curseur jusqu'à ce que le bras soit horizontal, ce que l'on contrôle à l'aide du niveau à bulle incorporé dans le bras ;
- Lire directement la densité sur le bras .

VIII.1.1.3) Etalonnage :

Le densimètre peut être étalonné de la façon suivante :

- Remplir le godet d'eau pure ;
- Placer le curseur sur la densité 1.00 ;
- Si le bras n'est pas horizontale , ajouter ou retirer de la tare en extrémité de bras

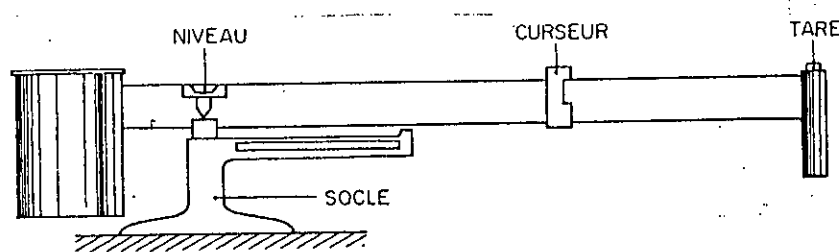


Figure VIII.1) Schéma d'une balance à boue [7]

VIII.1.2) Le rhéomètre Fann [7]

VIII.1.2.1) Principe :

C'est un appareil à cylindres coaxiaux dont le rotor est entraîné à la main (rhéomètre mécanique) ou à l'aide d'un moteur électrique (rhéomètre électrique) . On mesure la résistance au cisaillement de la boue contenue dans un godet dans lequel on immerge les cylindres coaxiaux . On lit sur un cadran gradué la résistance au cisaillement à différentes vitesses de rotation de rotor .

VIII.1.2.2) Mode d'emploi :

- Prendre de la boue , agiter 5 mn à l'aide d'un agitateur , puis remplir le godet du rhéomètre ;
- Immerger les cylindres coaxiaux jusqu'à ce que le trait repère du rotor affleure la surface de la boue ;

- Entraîner le moteur (électriquement) et enfoncer le petit bouton moleté situé au-dessus de l'appareil : le rotor tourne alors à 600 tr / mn ;
- Lire la déviation sur le cadran ;
- Sans arrêter l'entraînement du rotor, retirer vers le haut le petit bouton moleté situé au dessus de l'appareil : le rotor tourne alors à 300 tr / mn
- Lire la déviation sur le cadran ;

Nota . - Le petit bouton moleté possède 3 positions : Enfoncé : 600 tr/ms , tiré vers le haut : 300 tr/mn , position intermédiaire : point mort .

- Faire tourné le rotor à 600 tr/mn pendant 30 secondes , puis arrêter le moteur tout en plaçant le petit bouton moleté supérieur en position intermédiaire ;

- Attendre 10 secondes et tourner le rotor à 3 tr/mn
- Lire la déviation maximal sur le cadran : le nombre lu constitue le gel initial en livres pour 100 pieds carrés ;
- Attendre 10 minutes sans toucher la boue et effectuer la même opération : le nombre maximal lu sur cadran constitue le gel 10 mn en livres pour 100 pieds carrés

VIII.1.2.3) Calcul des viscosités et de la yield-point :

Les calculs se font en employant les relations suivantes :

- Viscosité apparente en centipoises = lecture à 600 tr/mn divisé par 2.
- Viscosité plastique en centipoises = lecture à 600 tr/mn - lecture 300 tr/mn .
- Yield-point = (viscosité apparente - viscosité plastique) x 2

VIII.1.2.4) Etalonnage :

Le rhéomètre ne nécessite pratiquement pas d'étalonnage . Cependant , s'il s'avère nécessaire de l'étalonner , on opérera à l'aide des solutions aqueuses de glycérine de viscosité connue et on tracera la courbe d'écoulement en portant sur un graphique en ordonnée les vitesses (300 et 600 tr/mn) et en abscisse les déflexions du cardan. La courbe résultante est une droite qui passe par l'origine , les solutions de glycérine étant des liquides newtoniens .

VIII.1.3 Filtre presse Haute Pression / Haute Température (HP/HT) [7] (Fig. VIII.2) :

VIII.1.3.1 - Principe :

On soumet de la boue à une pression de 35 à 40 bars et une température de 180°C dans un cylindre normalisé muni d'une surface semi-perméable . On note la qualité d'huile ou d'émulsion qui filtre à travers cette plaque filtrante , pendant une durée de 30 mn .

Les solides déposés par filtration constituent ce que l'on appelle le gâteau. L'épaisseur de celui-ci est mesurée et ce qui permet de renseigner sur l'état de la boue .

VIII.1.3.2 - Mode d'emploi :

- Pour charger la cellule à boue , dévisser les vis 6 vis pans femelles et retirer le couvercle ;
- Visser la tige de valve dans le corps et remplir la cellule à boue jusqu'à 1 cm de la surface en faisant attention de ne rien verser sur le joint et les parties étanches de la cellule;
- Mettre soigneusement le disque de papier filtre ; introduire avec soin le couvercle de la cellule en s'assurant que les vis coïncident avec les écrous de corps de cellule ;
- Serrer les vis et bloquer les tiges de valve supérieure et inférieure ;
- Introduire la cellule dans le cylindre chauffant et l'enclenchement sur le loquet prévu au fond ;
- Brancher le cylindre chauffant à une source de courant (110 à 220 V , suivant l'équipement électrique de l'appareil) ;
- Placer le thermomètre dans la gaine thermométrique ;
- Amener le bouton du rhéostat à mi-course , laisser chauffer puis ensuite le régler jusqu'à obtention de la température désirée . Faire monter la température en 30 mn ;
- Monter l'unité de pression sur la tige de valve supérieur et insérer la clavette d'assemblage ;
- Monter le sparklet et placer une éprouvette sous la tige de valve inférieure ;
- Régler le détendeur jusqu'à l'obtention de la pression désirée et lorsque la température a atteint la valeur recherchée , dévisser la tige de valve supérieure puis inférieure d'un 1/2 tour à gauche ;
- Après 30 minutes de filtration, bloquer les tiges de valve inférieure puis supérieure en tournant à droite ;
- Dévisser le mano - détendeur et désaccorder l'unité de pression . Refroidir la cellule sous l'eau puis purger ;
- Lire le volume dans l'éprouvette .

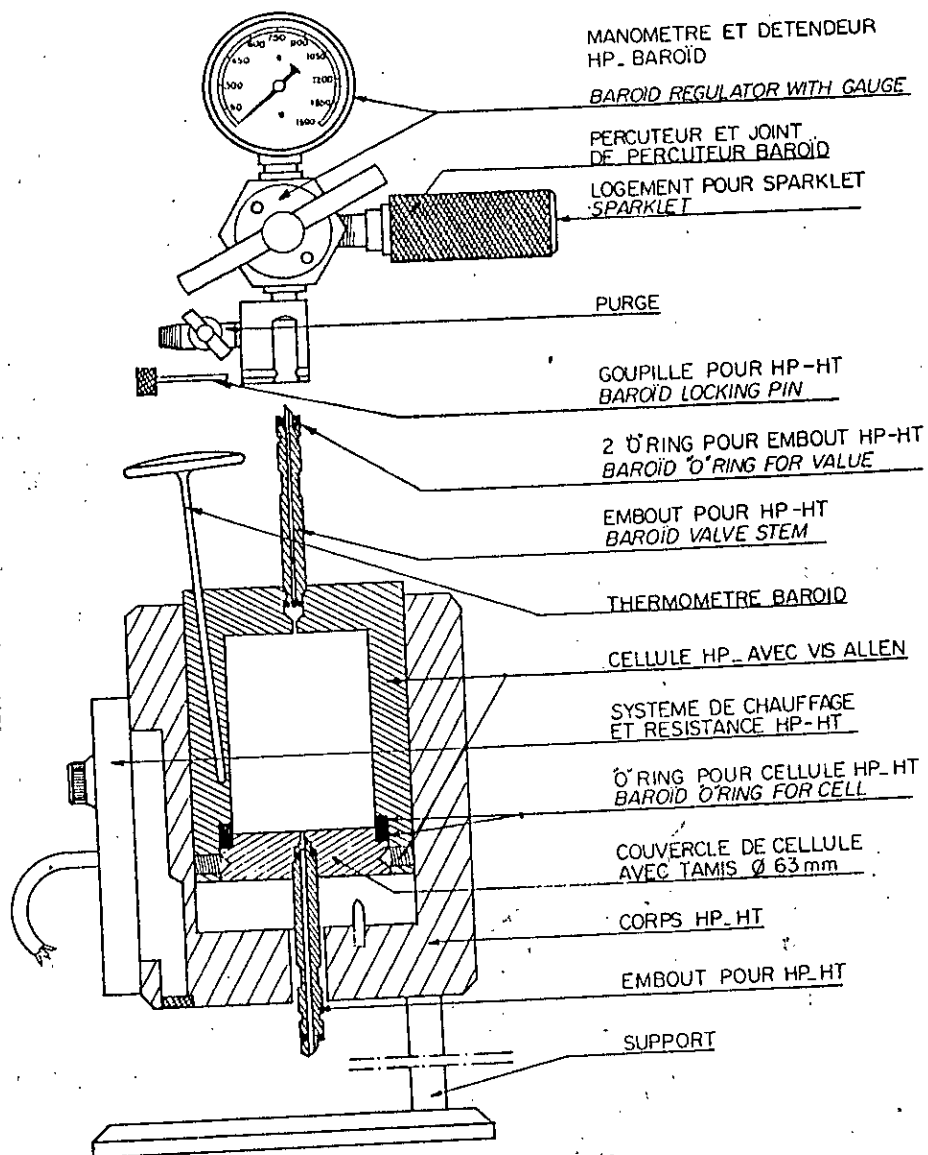


Figure V III-2 - Schéma d'un filtre - presse HP / FT Baroïd [7]

VIII.1.4 - Distillateur à boue [7]

VIII.1.4.1. - Principe

On chauffe un volume connu de boue (20 cc) . Les vapeurs d'eau et d'huile se condensent dans un condenseur et on récupère l'eau et l'huile dans une éprouvette graduée directement en pourcentage en volume . On connaît ainsi le pourcentage en volume d'eau et d'huile et par le pourcentage en solides .

VIII.1.4.2 - Mode d'emploi :

- Désaccoupler la cellule ;
- Remplir le godet de boue ;
- Mettre doucement le couvercle du godet et essuyer l'excès de boue qui sort par le trou central ;
- Retirer le couvercle et essuyer l'excès de boue sur le bord du filetage du godet ;
- Visser le godet sur la chambre d'expansion ;
- Plonger l'électrode dans la chambre et visser ;
- Emboîter la cellule dans le condenseur ;
- Mettre l'éprouvette graduée sous le tube de sortie de condenseur ;
- Relier à une source de courant appropriée . Lorsqu'il ne sort pas de liquide (après 30 mn environ) couper le courant ;
- Lire le pourcentage en volume d'eau
- Lire le pourcentage en volume d'huile ;
- Pour connaître le pourcentage de solides en volume , appliquer :

$$100 - (\%eau + \%huile)$$

Nettoyer la cellule après usage en grattant (à l'aide de grattoirs prévus pour cet usage) les solides collés aux parois .

VIII.1.5 - Appareil de mesure de la stabilité électrique :

L'appareil utilisé est un testeur de stabilité électrique Fann 23 D . Son emploi est comme suit :

- Bien agiter la boue durant 5 mn
- Relier l'électrode à l'appareil .
- Mettre le testeur sous tension en appuyant sur le bouton " On " .
- Plonger l'électrode dans la boue .
- Lancer la mesure en appuyant sur la touche " teste "
- Lire la valeur affichée sur le cadran digital .

VIII.1.6) Malaxeurs :

VIII.1.6.1 - Ultra - Terax T50 (3000 à 10000 tr / mn de vitesse)

Il est utilisé , spécialement pour la formulation des boues émulsionnées inverse , car :

- Il assure une bonne solubilité des émulsifiants dans le solvant (phase huileuse)
- Il favorise rapidement la formation d'émulsion , par sa vitesse élevée , en donnant des formes très fines de gouttelettes de la phase dispersée .
- Il donne une répartition homogène des particules des adjuvants

VIII.1.6.2. Hamilton - Beach :

C'est un agitateur simple , il est utilisé pour homogénéiser la boue ou l'émulsion avant la mesure des caractéristiques rhéologiques et la stabilité électrique .

VIII.1.7. Cellule haute température et étuve rotative (Hot Rolling) [7]

Les cellules sont constituées par des cylindres en acier d'une capacité de 500 cm³ environ .

Un joint " o "ring assure l'étanchéité . L'étuve possède un moteur électrique qui permet d'entraîner lentement quatre cellules fixées par un système d'agrafes latéralement sur un axe. On peut ainsi chauffer de la boue en agitation (jusqu'à 180°C) et mesurer ses caractéristiques après un certain temps de vieillissement à la température désirée . Ce matériel permet de se faire une idée des caractéristiques de la boue dans les conditions de fond de puits .

VIII.2 Etude des systèmes conventionnels de boues émulsionnées inverses :

Les systèmes conventionnels de boue étudiés sont les systèmes versadrill et carboadrill . Pour chaque système deux rapport (huile / eau) sont considérés , (80/20) et (50/50) .

VIII.2.1 Présentation des émulsifiants conventionnels :

Afin de pouvoir comparer les propriétés et les caractéristiques des émulsifiants conventionnels à celles des émulsifiants étudiés (sels d'acides gras et tensioactif non ionique), nous devons présenter quelques propriétés des émulsifiants des boues émulsionnés inverses conventionnellement versadrill et carbodrill .

- L'émulsifiant primaire de la boue versadrill s'appelle versamul
- L'émulsifiant primaire de la boue carbodrill s'appelle carbomul

Le tableau ci-dessous illustre les différentes propriétés des deux émulsifiants

Tableau VIII.1) Propriétés des émulsifiants conventionnels :

Paramètre	Versanul	Carbomul
Matière active anionique	Absence	Présence
Matière active cationique % eau	Présence 1,95	Absence 2
Solubilité dans l'eau	--	-
Solubilité dans CCl ₄ , Toluène , chloroforme	+	+
% en matière active (ionique + anionique)	82,6	-
Masse molaire (g)	375	385
Densité (g/cm ³)	0,9538	0,9535
C.C.M (md / l)	2.10 ⁻³	2,6 . 10 ⁻⁴

VIII.2.2. Composition des systèmes conventionnels :

Nous avons déterminé les caractéristiques rhéologiques des boues conventionnelles versadrill et carbodrill avec deux rapport (H / E) 80 / 20 et 50 / 50

Les compositions des différents systèmes sont regroupées dans le tableau VIII.2

Tableau VIII.2 : Composition des systèmes conventionnels

Systèmes conventionnels		Compositions		Spécification
Versadrill	Carbodrill	(H/E) 80 / 20	(H/E) 50 / 50	
Versacoat	Carbotéc	6 ml	18 ml	Emulsifiant (primaire)
Versamul	Carbomul	18 ml	6 ml	Emulsifiant (secondaire)
Versatrol	Carbotrol	15 g	15 g	Réducteur de filtrat
VG 69	Carbogel	5 g	5 g	Viscosifiant
Chaux	Chaux	30 g	30 g	(argile organique) Saponifiant
Saumure	Saumure	190 ml	500 ml	Phase aqueuse
Gas-oil	Gas-oil	760 ml	500 ml	Phase organique

La saumure est une solution de NaCl sursaturée composé de 320 grammes de NaCl par litre d'eau . Le NaCl provient du sel gemme de la région de saïda

Les conditions opératoires pour la préparation de ces boues sont les suivantes :

* Vitesse d'agitation : 3000 tr / mn

* Température de préparation : 20 à 25°C

* Ordre d'addition des composants des boues :

Huile + émulsifiants (primaire puis secondaire) durant cinq minutes ;
additifs (argile organophile , saponifiant et réducteur de filtrat) durant cinq minutes ; saumure durant cinq minutes .

VIII.2.3. Caractéristiques des systèmes conventionnels :

Les caractéristiques des systèmes conventionnels ont été déterminées et sont regroupées dans le Tableau VIII.3

Tableau VIII.3 : Caractéristiques des systèmes de boue conventionnelles à température Ambiante

Paramètres	Versadrill 80/20	Versadrill 50/50	Carbodrill 80/20	Carbodrill 50/50
Densité	0,89	1,00	0,87	1,03
Viscosité apparente (CP)	12	57,5	12	62
Viscosité plastique (CP)	12	48	11	54
Yield value (Ibs / 100 ft ²)	00	19	02	16
Gel 0 (Ibs / 100ft ²)	1	8	1	6
Gel 10 (Ibs / 100 ft ²)	3	11	2	9
Filtrat HP/HT (ml) 250°F/500 PSI	11 (H:9 / E : 2)	6,4 (H:6,4 / E:O)	15 (H:11/E:4)	11,8 (H:8,8/E : 3)
Rapport H/E (%)	81,72/18,28	53,4/46,6	82,80/17,20	53,4/46,6
Eau %	17	41	16	41
Huile %	76	47	77	47
Solide %	7	12	7	12
Stabilité électrique (volt)	200	190	150	82

Nous pouvons remarquer que les boues 80/20 présentent des densités se situant autour de 0,88 . Par contre les boues 50/50 ont des densités plus élevées se situant autour de 1,02 . Ceci résulte de la proportion d'huile qui allège la boue lorsqu'elle est en proportion plus élevée.

Aussi , les boues 50/50 ont des viscosités et des gels plus élevés par rapport aux boues 80/20 . Ceci est dû à la proportion de la phase dispersée , qui est élevée présente dans les boues 50/50 .

Tous les systèmes semblent avoir de bons filtrats HP/HT . Il faut signaler à cet égard que les systèmes Versadrill présentent de meilleurs filtrats par

rapport aux systèmes Carbodrill particulièrement la boue Versadrill 50/50 . Cette dernière possède un filtrat de 6,4 ml ne contenant que de l'huile .

Les rapports huile / eau déterminés par distillation des boues révèlent les teneurs réelles . En effet , les boues 50/50 sont plutôt des boues " 53/47 " et les boues 80/20 sont des boues " 82/18 " .

Quant aux stabilités électriques , nous remarquons que celles des boues du système Versadrill sont de l'ordre de (200 v) tandis que celles des boues du système Carbodrill sont de l'ordre de (100 v) .

Enfin , il semblerait que les boues Versadrill présentent en général , de meilleures caractéristiques que les boues du système Carbodrill .

VIII.3 - Essais de substitution du mélange (sel d'acide gras + non ionique) dans le systèmes conventionnels :

Nous allons tenter de substituer , les émulsifiants primaires et secondaires du systèmes Versadrill par le mélange de tensioactifs optimisé (sel d'acide gras + T.A non ionique)

Notre choix s'est porté sur les systèmes Versadrill (80/20) et (50/50) car et comme nous l'avons déjà signalé , ces systèmes présentent de meilleurs caractéristiques par rapport aux systèmes Carbodrill (80/20) et (50/50).

Avant toute substitution , il nous paraît nécessaire de souligner l'importance et le rôle que jouent les émulsifiants dans les boues de forage à émulsion inverse .

Les émulsifiants influencent les propriétés rhéologiques des émulsions de diverses manières :

- Par leur action directe sur la taille et la distribution granulométrique des produits ,
- Par leur influence sur l'énergie d'interaction particulaire (répulsion , agrégation) ,
- Par leur influence sur les propriétés rhéologiques du film interfacial ,
- Par leur influence sur la viscosité des phases (interne et continue) .

VIII.3.1. - Essai de substitution des émulsifiants conventionnels par les mélanges des tensioactifs (anioniques + non ioniques) :

Dans le chapitre précédent " Etablissement des diagrammes de phase " nous avons essayé de déterminer la concentration optimale du mélange des tansioactifs (anionique + non ionique) , cette concentration donne la plus grande valeur de la stabilité électrique pour les émulsion (50/50) et (80/20) .

Nous avons remarqué que la plus grande valeur de la stabilité électrique correspond à :

- 6,5 g/l sel d'acide gras à base de triéthanolamine + 2,5 g/l C₁₄ (OE)₇ (**Emulsifiant I**)
- 7 g/l sel d'acide gras à base de potassium + 2,5 g/l C₁₄ (OE)₇ (**Emulsifiant II**).

VIII.3.1.1. - Substitution des émulsifiants conventionnels par « Emulsifiant I » :

Les systèmes Versadrill (80/20) et (50/50) substitués sont préparés . Cette préparation est accomplie de la même manière que pour les systèmes conventionnels en remplaçant les émulsifiants primaire et secondaire (Versadrill et Versacoat) par notre mélange « Emulsifiant I »

La composition et les caractéristiques de ces boues sont déterminées et reportées sur les tableaux VIII.4 et VIII5 respectivement .

Tableau VIII.4: Composition des systèmes émulsionnés inverses substitués par « Emulsifiant I »

Composition	Versadrill 50/50	Versadrill 80/20
Sel d'acide gras à base de triéthanolamine	6,5 g	6,5 g
C ₁₄ (OE) ₇	2,5 g	2,5 g
Versatrol	15 g	15 g
VG 69	5 g	5 g
Chaux	30 g	30 g
Samaure	500 ml	190 ml
Gas-oil	500 ml	760 ml

Tableau VIII.5 Caractéristiques des systèmes de boues de forage substituées avec « Emulsifiant I » à température ambiante

<i>Composition</i>	<i>Versadrill 50/50</i>	<i>Versadrill 80/20</i>
<i>Densité</i>	1,01	0,93
<i>Viscosité apparente (CP)</i>	25	10,5
<i>Viscosité plastique (CP)</i>	21	10
<i>Yield Value (lbs/ 100 ft²)</i>	08	1
<i>Gel 0 (lbs/ 100 ft²)</i>	04	02
<i>Gel 10 (lbs/ 100 ft²)</i>	05	02
<i>Filtrat HP/HT (ml) 250°F/500 PSI</i>	12 (7 : H / 5 E)	08 (5, H/3 : E)
<i>Rapport H/E (%)</i>	51,14 / 48,86	81,72 / 18,28
<i>% Eau</i>	43	17
<i>% Huile</i>	45	76
<i>% Solide</i>	12	07
<i>Stabilité électrique (volt)</i>	07	283

Les systèmes substitués ont manifestés différents comportement :

* Concernant la boue versadrill 80/20 substituée , il résulte une légère augmentation de la densité par rapport à la boue conventionnelle . Quant aux caractéristiques rhéologiques , elles ont légèrement diminué , sauf le yield value qui présente une légère augmentation : Le rapport H/E n'a pas changé ainsi que les teneurs en huile , en eau et en solides :

La stabilité électrique est de l'ordre de (283 volt) , c'est à dire qu'elle a eu une augmentation de plus de 40% , on peut signaler à cet effet que « l'émulsifiant I » a bien tenu son rôle de former une émulsion plus stable que celle formée dans la boue conventionnelle .

Enfin le filtrat obtenu est maintenu à 8 ml , c'est une valeur plus faible que le filtrat de la boue conventionnel mais ce filtrat contient presque 3 ml d'eau , ce qui n'est pas meilleur , car le meilleur filtrat est celui qui ne contient que de l'huile .

* Aussi , pour la boue versadrill 50/50 substituée , on remarque une très légère augmentation de la densité , par contre , les valeurs rhéologiques ont chuté par rapport à celles des boues conventionnelles .

Enfin , la stabilité électrique à complètement chuté (07 volt) , c'est à dire qu'elle est plus faible que la valeur mesurée pour l'émulsion 50/50 (gas-oil + eau + « Emulsifiant I ») (49 volt) . On peut dire donc que cette émulsion n'est pas stable et qu'elle est déstabilisé par l'addition d'un certain composé de boue conventionnelle .

Tableau VIII.6. Caractéristiques rhéologiques des systèmes de boues de forage Substituées avec « Emulsifiant I » à 150°F

Caractéristiques rhéologiques	Versadrill 50/50	Versadrill 80/20
<i>Viscosité apparente (C.P)</i>	19	04
<i>Viscosité plastique (C.P)</i>	16	03
<i>Yield Value (lbs/100 ft²)</i>	06	02
<i>Gel 0 (lbs/100 ft²)</i>	02	01
<i>Gel 10 (lbs/100 ft²)</i>	02	01

* A cette température on peut remarquer que :

- Pour la boue versadrill 50/50 , les viscosités et les Yields values diminuent de près de deux fois leurs valeurs , tandis que les Gels diminuent légèrement par rapport à leur valeur à température ambiante .
- Pour la boue versadrill 80/20 , les viscosités chutent de près de trois fois leurs valeurs , le Yields value de près de deux fois ainsi que le Gel 0 et le Gel 10 .

VIII.3.1.2. - Substitution des émulsifiants conventionnels avec " Emulsifiant II "

La deuxième partie de ce travail consiste à substituer les émulsifiant conventionnels des boues versadrill (50/50) et (80/20) avec « Emulsifiant II » (7 g sel d'acide gras à base de potassium + 2,5 g C₁₄ (OE)₇) , la composition et les caractéristiques de ces nouvelles boues sont reportées sur les tableaux VIII.7 et VIII.8 respectivement :

Tableau VIII.7 : Composition des systèmes émulsionnés inverses substitué par « Emulsifiant II »

Composition	Versadrill 50/50	Versadrill 80/20
Sel d'acide gras à base de potassium	7g	7g
C ₁₄ (OE) ₇	2,5g	2,5g
Versatrol	15 g	15 g
VG 69	05 g	05 g
Chaux	30 g	30 g
Saumure	500 ml	190 ml
Gas-oil	500 ml	760 ml

Tableau VIII.8 : Caractéristiques des systèmes Versadrill (50/50) et (80/20) substitués Par « Emulsifiant II »

Paramètre		Versadrill 50/50	Versadrill 80/20
Densité		1,03	0,90
Viscosité Apparente (CP)	.à T. Ambiante	39,5	11,5
	.à 150°F	21	5,5
Viscosité Plastique (CP)	.à T. Ambiante	34	10
	.à 150°F	18	4
Yield Value (lbs/ 100 ft ²)	.à T. Ambiante	11	3
	.à 150°F	6	3
Gel 0 (lbs/ 100 ft ²)	.à T. Ambiante	5	1
	.à 150°F	4	1
Gel 10 (lbs/ 100 ft ²)	.à T. Ambiante	4	1
	.à 150°F	3	1
Filtrat HP/HT (ml) 250°F/500 PSI		8 (7 : H / 1 : E)	13 (11 : H / 2 : E)
Rapport H/E (%)		50,58 / 49,42	81,82 / 18,18
% Eau		43	16
% Huile		44	73
% Solide		13	11
Stabilité électrique (volt)		164	163

* Concernant la boue versadrill (80/20) substitué par « émulsifiant II » la densité n'a pas changé par rapport à celle de la boue conventionnelle .

Quant aux caractéristiques rhéologiques , elle ont légèrement diminué . le rapport H/E n'a pas changé ainsi que les teneurs en huile , en eau et en solides . La stabilité électrique cette fois a diminué jusqu'à la valeur (163 volt) , on peut dire que « l'Emulsifiant II » a permis de garder l'émulsion stable, enfin le filtrat obtenu s'est maintenu à 13 ml , c'est à dire une valeur plus élevée que celle de la boue conventionnelle avec une légère quantité d'eau , ce qui nous fait dire que c'est un filtrat acceptable .

* La boue versadrill (50/50) substituée par « l'Emulsifiant II » a manifesté de meilleures caractéristiques : la densité a légèrement augmenté , les caractéristiques rhéologiques sont proches des caractéristiques de la boue versadrill conventionnelle (50/50).

Quant au filtrat obtenu, il est meilleur par rapport aux autres boues substituées (8 ml) avec une très faible quantité d'eau (1ml)

Enfin la stabilité électrique mesurée est de l'ordre de (163 volts), c'est une valeur très acceptable , car elle a augmenté par rapport à la valeur mesurée pour l'émulsion (50/50) sans additifs c'est à dire (gas-oil , saumure , « Emulsifiant II ») et on peut dire que « l'émulsifiant II » a bien joué son rôle de former une émulsion stable et les additifs de la boue ont influencé cette stabilité positivement par une augmentation de plus de 3 fois .

VIII.3.1.3. - Influence de l'augmentation de la concentration en « émulsifiant II » :

Pour voir l'influence de l'augmentation de la concentration en « Emulsifiant II » on a proposé de préparer un boue avec une concentration de :

- 10 g/l sel acide gras à base de potassium + 5 g/l C₁₄ (OE)₇ .

Les caractéristiques de cette nouvelle boue substituée ont été déterminées , les résultats obtenus sont reportés sur le Tableau VIII.9 .

Tableau VIII.9. : Caractéristiques de la boue versadrill 50/50 substituée par 10 g/l de sel d'acide gras à base de potassium + 5 g C₁₄ (OE)₇

Paramètre	Versadrill 50/50
Densité	1,02
Viscosité apparente (C.P)	07
Viscosité plastique (.C P)	05
Yield value (lbs / 100 ft ²)	04
Gel 0 (lbs / 100 ft ²)	02
Gel 10 (lbs / 100 ft ²)	02
Filtrat HP/HT (ml) 250°F/500 PSI	28 (2 : H / 26 : E)
Rapport H/E (%)	54,26 / 45,74
% Eau	43
% Huile	51
% Solide	6
Stabilité électrique (volt)	07

D'après les caractéristiques de cette dernière boue on remarque que :

La densité a légèrement augmenté par rapport à la boue conventionnelle . Quant aux caractéristiques rhéologiques elles ont complètement chuté , sauf pour les gels , qui sont restés les mêmes.

La stabilité électrique a marqué une très faible valeur (7 volts) : elle a complètement chuté , ce qui prouve que la boue est déstabilisée par un certain phénomène d'instabilité des émulsions (inversion de phase , coalescence etc)

Enfin la valeur du filtrat confirme que la boue est déstabilisée car elle a un volume de (28 ml : eau) et seulement (2 ml : huile) , ce qui nous laisse dire qu'aux concentrations élevées en « Emulsifiant II » , la boue a tendance de se déstabiliser. il faut donc travailler à la concentration optimale mesurée.

VIII.3.1.4 - Influence de la température sur la boue versadrill 50/50 substitué par « Emulsifiant II »

Pour pouvoir étudier l'influence de la température , on fait subir à la boue versadrill (50/50) substituée par « Emulsifiant II » un hot rolling à 250°F durant 8 heures . les résultats des caractéristiques de cette boue après ce teste sont données dans le tableau VIII.10 .

Tableau VIII.10 Caractéristiques de la boues Versadrill (50/50) substituée avec « Emulsifiant II » après 8 heures de Hot Rolling à 250°F

Paramètre	Versadrill 50/50
Densité	1,02
Viscosité apparente (C.P)	49,5
Viscosité plastique (.C P)	40
Yield value (lbs / 100 ft ²)	19
Gel 0 (lbs / 100 ft ²)	08
Gel 10 (lbs / 100 ft ²)	08
Filtrat HP/HT (ml) 250°F/500 PSI	5 ml (4 : H / 1 : E)

On observe une augmentation des viscosités ainsi que le Yield Value et les Gels , parallèlement, on observe :

- Une amélioration des caractéristiques rhéologiques avec la température (Hot - Rolling)
- Une augmentation de l'efficacité du réducteur de filtrat car le filtrat obtenu a diminué jusqu'à 5 ml avec une faible quantité d'eau (1 ml)

VIII.3.1.5 - Contrôle de la stabilité de l'émulsion par le test de charge à la bentonite

Principe

- Prendre 1 litre de boue inverse Versadrill 50/50 substitué par « Emulsifiant II » .
- Ajouter 75 g/l de bentonite et agiter 5 mn ,
- Continuer à ajouter de la bentonite en agitant 5 mn à chaque ajout de 75 g/l .

* Il est admis que si la boue tolère au moins 225 g/l de bentonite sans rupture d'émulsion , celle-ci peut être considérée comme stable .

Les résultats obtenue après ce test sont regroupés sur le tableau VIII-11

Tableau VIII.11: Evolution de la stabilité électrique de la boue avec la charge En bentonite

Masse de bentonite (g/l)	Stabilité électrique (volt)	Observations
75	105	Stable
150	75	Stable
225	34	Stable

- Ce test de stabilité par la charge à la bentonite peut nous renseigner sur la limite de stabilité de l'émulsion .

La bentonite (argile très réactive) représente une charge qui peut tendre à déstabiliser l'émulsion par le fait de son affinité pour les solvants polaires (eau) .

Les interactions argile - molécules d'eau tend à inverser l'émulsion .

- Les résultat obtenus , ont montré une résistance du systèmes émulsionné préparé pour une concentration préconisée . avec l'augmentation de la masse d'argile nous sommes limités par la fluidité de la boue (agmentation de viscosité) .

VIII. 4 Conclusion

D'après l'étude des caractéristiques des boues conventionnelles Versadrill et Carbodrill, nous avons remarqué que la boue Versadrill ont présentés de meilleurs caractéristiques que la boues carbodrill. elles ont de faibles filtrats, des meilleurs caractéristiques rhéologiques et des stabilités électriques plus élevées.

La substitution « d'Emulsifiant I » dans les boues Versadrill (80/20) et (50/50) a révélé différents résultats. en effet la boue Versadrill (80/20) a donné un meilleur filtrat, ses caractéristiques rhéologiques sont proches des celles de la boue conventionnelle.

Quant à la stabilité électrique : elle est meilleure.

Cependant la boue Versadrill (50/50), n'a pas donné des bons résultats, et on constat que sa stabilité électrique n'a par dépassé (7 volt), ainsi cet « Emulsifiant » semble non performant pour pouvoir disperser des grandes phases aqueuses dans les boues de forage

- Quant à la substitution d'Emulsifiant II dans les boues conventionnelles Versadrill (80/20) et (50/50), ces deux boues ont révélé des bons résultats donc " Emulsifiant II " a prouvé son efficacité à pouvoir disperser des grandes phases aqueuses (50 % d'eau). Ce pouvoir peut être expliqué par l'effet du sel d'acide gras à base de potassium car le potassium (K) à une grande masse molaire par rapport au Calcium et au Sodium () par conséquence l'encombrement stérique autour de cet atome est important c'est pour cette raison qu'on peut dire que le sel d'acide gros à base de potassium, est un tension actif qu'on peut l'utiliser efficacement comme émulsifiant primaire ou secondaire dans les boues de forage émulsionné inverse

Conclusion.

Conclusion générale

Les fluides de forage à base d'huile et émulsionnés sont de plus en plus utilisés vu leurs performances et vu les avantages que peuvent présenter par rapport aux fluides à base d'eau surtout pour le forage du réservoir.

Les émulsifiants représentent la composante essentielle des boues émulsionnées vu leurs rôle pour la bonne stabilité des caractéristiques rhéologiques et de filtration lors du forage pétrolier.

La valorisation des acides gras trouve une grande importance dans l'industrie nationale. L'utilisation des sels d'acides gras en tant qu'émulsifiants dans les fluides de forage peut être avoir un apport économique considérable vu que jusqu'à présent les additifs essentiels des boues émulsionnées sont toujours importés.

La caractérisation des sels d'acide gras a montré la bonne performance des sels à base de triéthanolamine et de potassium. L'étude des propriétés des systèmes émulsionnés par ces sels a donné des résultats satisfaisants, surtout Pour le mélange relatif au sel d'acide gras à base de potassium, ce dernier à montrer son efficacité dans les boues émulsionnées inverse par la mesure des différentes caractéristiques après la substitution de celui ci dans la boue conventionnelle Versadrill .

L'étude des caractéristiques rhéologiques et de filtration des systèmes de boues émulsionnées VERSADRILL substituées par le mélange (sel d'acide gras + non ionique) a montré une grande similitude dans l'ensemble des caractéristiques. Cependant l'étude de l'influence de la concentration des émulsifiants sur la stabilité de la boue a montré un effet négatif car cette dernière détérioration de ces caractéristiques, il faut donc travailler avec des concentration bien définie.

La contribution du mélange d'agents de surface (anionique + non ionique) pour la bonne stabilité du système émulsionnée est d'une importance capitale. Il est d'un grand intérêt d'étudier les caractéristiques des différents mélanges (Sel d'acide gras + Tensioactif non ionique) pour pouvoir sélectionner les meilleures formulations.

Bibliographie.

Bibliographie

- [1] MAURICE NAUDET - Corps gras. Techniques de l'ingénieur 6, 1988, K330.
- [2] A. KARLESKIND - Manuel des corps gras, volume 1 et volume 2. Edition technique et documentation Paris, 1992.
- [3] D. AISSAT et R. CHERADI - caractérisation d'une coupe d'acides gras d'origine végétale en vue de sa valorisation. PFE génie chimique, 1995.
- [4] R. FRANCOIS - Les industries des corps gras. Edition Technique et documentation, Paris, 1974.
- [5] A. SID ALI et K. BENMAZA. - Etude de la valorisation d'une coupe d'acide gras d'origine végétale dans le domaine des tensioactifs. PFE génie chimique, 1996.
- [6] C. LARPENT - Tensioactifs. Technique de l'ingénieur 6, 1995, K 342.
- [7] J. PORE - Emulsion, micro émulsion, émulsion multiples. Les éditions techniques des industries des corps gras, NEUILLY, 1992.
- [8] A. SIDHOUM, A. DJEDRA - Récupération tertiaire du pétrole par injection d'eau améliorée sélections d'agents tensioactif et de polymère hydrosoluble pour une application au gisement de Tin Fouye. PFE, INHC, 1994.
- [9] GALENICA -5- agents de surface et émulsion (les systèmes dispersés). Technique et documentation (LAVOISIER), 1983.
- [10] MARC PAUBERT - Préparation et étude d'agents tensioactifs dérivés d'acide gras monomères et dimères. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 1993.
- [11] S.E. CHITOUR - Physico - chimie des phénomènes de surfaces. OPU, 1992.
- [12] LUCIEN MARCOU - Agents de surface. Technique de l'ingénieur, A 7610.
- [13] A.M. SCHWARTZ - Chimie et technologie des agents tensioactifs. Edition DUNOD 1955.
- [14] H. BANCOURT - Saponification. Technique de l'ingénieur 1994, J 5810.

[15]F. MOHABEDDINE - Etude monographique sur les Asphaltènes contribution à la récupération tertiaire du pétrole par micro émulsion. Thèse de magister, ENP, 1996.

[16]MR et Mme M. KHODJA - Etude de la substitution des émulsifiants des les boues conventionnelles. CRD, Boumerdes, 1997.

[17]C.GARCIA et PARIGOT - Boues de forage. Publications de IFP, TECHNIP, Paris 1968.

[18]H. CAMBEFORT - Forage et sondage. 5^{ème} édition, Eyrolles, paris 1966.

[19]D. ABID - Etude de synthèse sur le fluide de forage. CRD, Boumerdes, 2^{ème} version 1995