

N° d'ordre : 04/2017-C/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté de CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme** de **DOCTORAT 3^{ème} Cycle (LMD)**

En : CHIMIE

Spécialité : Analyse et Contrôle

Par : BENDADA Kheiredine

Sujet

**Etude par CGI des propriétés thermodynamiques superficielles
de la roche de réservoir de pétrole**

Soutenue publiquement, le 16 / 01 / 2017 , devant le jury composé de :

M GUERMOUCHE Moulay Hassan	Professeur à l'USTHB	Président
M HAMDI Boualem	Professeur à L'ENSSMAL	Directeur de thèse
Mme BOUCHENAF Naima	Professeur à U.BLIDA	Examineur
M DAHMANI Abdallah	Professeur à l'USTHB	Examineur
M AKRETCHE Djamel-Eddine	Professeur à l'USTHB	Examineur
M BESSEKHOUAD yassine	Maître de Conférence à ENSV	Examineur
Mme CALVET Rachel	Professeur à l'EMAC	Invitée

Remerciements

Tout d'abord, je rends grâce à Dieu, Le Tout Puissant, Le Clément et le Miséricordieux qui m'a aidé à terminer cette thèse de DOCTORAT 3ème CYCLE (LMD).

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit n'aurait pu être accompli sans l'aide, le soutien et les encouragements de nombreuses personnes que je suis heureux de pouvoir remercier ici.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une coopération scientifique Algéro-Française entre le Laboratoire d'Etude Physico-Chimie des Matériaux et Application à l'Environnement (USTHB) et le Laboratoire RAPSODEE de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (EMAC) (France).

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur **KHELIFI AISSA**, directeur du laboratoire d'Etude Physico-Chimie des Matériaux et Application à l'Environnement de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et de m'avoir permis de travailler dans des bonnes conditions.

Je remercie Monsieur le Professeur **Boualem Hamdi**, Directeur de thèse, et je tiens à lui témoigner ma reconnaissance pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en m'intégrant au sein de son équipe de recherche et en me proposant ce sujet. Je le remercie pour son aide et ses encouragements tout au long de mon travail.

Je remercie le Professeur **Ange Nzihou** pour m'avoir accueilli dans son laboratoire RAPSODEE, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (France).

Je tiens à exprimer mes remerciements à Madame **Rachel Calvet**, de l'Ecole des Mines, pour son aide scientifique, son suivi et sa rigueur tout au long de mon stage.

Je remercie très sincèrement Dr **BOUDRICHE Lilya**, Maître de Recherche A au centre CRAPC et membre de notre équipe, pour ses aides multiples, ses encouragements continus, ses conseils et son soutien moral tout au long de mes travaux de recherche.

Je remercie Monsieur le Professeur **Moulay Hassan GUERMOUCHE** directeur de laboratoire de la Chromatographie de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur **Abdellah DAHMANI**, et Monsieur le Professeur **Djamal-Eddine AKRATCHE**, pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à l'égard de mon travail en acceptant la charge d'examineur.

Je tiens a remercie également Madame **Naima BOUCHENAF** (Professeure U.BLIDA) et Monsieur **Yacine BENSSEKOUAD** (Maitre de conférence ENSV) d'avoir acceptés de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont également à mes collègues du laboratoire d'Etude Physico-Chimique des Matériaux et Application à l'Environnement.

Je voudrais également remercier toutes les personnes de l'Ecole des Mines d'Albi, avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, toujours avec le sourire, notamment : **Séverine Patry, Dhea Hai, et Mohamed Amine Mouzaoui**.

Enfin, je remercie ma famille, notamment mes chers parents, pour m'avoir surtout soutenue tout au long de mes études, merci d'avoir cru en moi et d'avoir contribué de façon incontestable à ma réussite.



Table des matières

Table des matières

Table des matières	I
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	XI
Nomenclature	XIII
Introduction générale.....	1
<i>Chapitre I: Etude bibliographique</i>	
I. Les réservoirs de pétrole	3
I.1 Définition	3
I.2 Roche de réservoir	3
I.2.1 Réservoir gréseux	4
I.2.2 Réservoir carbonaté	4
I.3 Caractéristiques de la roche de réservoir de pétrole.....	5
I.3.1 La porosité	5
I.3.2 La perméabilité	6
I.3.3 La mouillabilité	6
II. Les étapes d'exploitation d'un gisement de pétrole	7
II.1 Exploitations	7
II.2 Forage	7
II.2.1 Fluides de forage	8
II.2.1.1 Composition des différents types de fluide de forage	8
II.2.1.2 Fonctions des fluides de forage	10

II.3 L'extraction des hydrocarbures	10
III. Altération de la mouillabilité initiale de la roche de réservoir de pétrole	11
IV. Energie de surface	13
IV.1 Energie de surface d'un solide	13
V. L'adsorption	15
V.1 Le processus d'adsorption.....	16
V.2 La physisorption	16
V.3 La chimisorption	16
VI. La chromatographie gazeuse inverse	17
VI.1 Généralité	17
VI.2 Chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI).....	17
VI.2.1 Mise en œuvre de la CGI-DI.....	18
VI.2.2 Thermodynamique de la CGI-DI.....	19
a. L'enthalpie libre d'adsorption ΔG_a^0	19
b. L'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} et entropie d'adsorption ΔS_{ads} ...	21
VI.2.3 La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d	21
VI.2.4 L'indice de morphologie.....	23
VI.2.5 La composante spécifique de l'énergie de surface I_{sp}	24
VI.2.6 Les constantes d'acidité et de basicité de surface	26
VI.2.7 Les limites de la CGI-DI	27
VI.3 Chromatographie gazeuse inverse à concentration finie (CGI-CF).....	27
VI.3.1 Méthode de l'élution au point caractéristique.....	28
VI.3.3.1 Principe.....	28
VI.3.3.2 Indice d'irréversibilité.....	29
VI.3.3.3 Détermination de l'isotherme d'adsorption en CGI-CF par l'ECP..	30

VI.3.3.4 Calcul des fonctions de distribution des énergies des sites d'adsorption.....	31
VI.4 Etat de l'art sur les travaux en CGI sur les roches pétrolières.....	37
<i>Chapitre II: Partie expérimentale</i>	
I. Matériels et méthodes.....	45
I.1 Origine et préparation des roches.....	45
I.2 Echantillonnage des roches.....	45
I.3 Lavage de la roche.....	46
I.4 Protocole d'imprégnation par le tensioactif.....	47
II. Techniques de caractérisations physico-chimiques des roches.....	48
II.1 Caractérisation minéralogique.....	48
II.2 Caractérisations texturale et structurale.....	49
II.3 Mise en œuvre de la chromatographie gazeuse inverse (CGI).....	51
II.3.1 Couplage CGI-DI avec un générateur d'humidité.....	51
II.3.2 CGI à dilution infinie (CGI-DI).....	53
II.3.3 CGI à dilution infinie (CGI-CF).....	53
<i>Chapitre II: Partie expérimentale</i>	
I. Principales caractéristiques physico-chimiques des roches étudiées.....	55
I.1 Mesure de la distribution des tailles par granulométrie Laser.....	55
I.2 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X.....	57
I.3 Détermination de la composition chimique.....	58
I.4 Etude de la morphologie par Microscope Electronique à Balayage (MEB)..	58
I.5 Mesure de la surface spécifique par adsorption du krypton et application du modèle BET.....	59
I.6 Détermination des fonctions chimiques par Spectroscopie Infra Rouge à	

Transformée de Fourier.....	60
I.7 Conclusion.....	62
II. Etude des propriétés superficielles des roches pétrolières par CGI.....	63
II.1 Etude des propriétés superficielles des roches pétrolières par CGI-DI.....	63
II.1.1 Paramètres thermodynamiques.....	63
II.1.2 Les paramètres énergétiques obtenus par la CGI-DI.....	66
II.1.3 Caractère acido-basique des roches étudiées.....	68
II.2 Détermination des paramètres superficiels des roches pétrolières par CGI- CF.....	73
II.2.1 Les isothermes d'adsorption.....	73
II.2.2 Evolution de la surface spécifique.....	75
II.2.3 Etude de l'hétérogénéité de surface des roches pétrolières.....	79
II.3 Conclusion.....	84
III. Influence de l'humidité sur les paramètres superficiels déterminés par la CGI-DI.....	86
III.1 Conclusion	89
VI. Effet de l'imprégnation par des tensioactifs sur les paramètres superficiels déterminés par la CGI.....	90
VI.1 Effet de l'imprégnation sur la composante dispersive de l'énergie de surface obtenue par CGI-DI.....	92
VI.2 Etude par CGI-CF de l'effet de l'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL sur la roche OKJ21.....	96
VI.2.1 Evolution de la surface spécifique en fonction du taux d'imprégnation par le tensioactif.....	97
VI.2.2 Evolution de l'hétérogénéité de surface.....	99

VI.3 Conclusion.....	102
Conclusion générale	104
Références bibliographiques	118
Annexes	110

**LISTE
DES FIGURES ET DES
TABLEAUX**

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Figure I-1	Schéma d'un réservoir de pétrole	4
Figure I-2	Roche gréseuse imprégnée d'huile dans un piège anticlinal. La roche peut contenir de l'eau dans sa partie inférieure et du gaz dans sa partie supérieure	5
Figure I-3	L'opération de forage et ses paramètres	8
Figure I-4	Augmentation de la surface d'un solide d'une unité d'aire	14
Figure I-5	Détermination du temps net de rétention	18
Figure I-6	Détermination de l'enthalpie libre d'adsorption d'un groupement méthylène	21
Figure I-7	Détermination de l'indice de morphologie	24
Figure I-8	Détermination de la variation de l'enthalpie libre spécifique (I_{sp}) d'une sonde polaire en fonction de son paramètre χ_t	25
Figure I-9	Forme des fronts des pics chromatographiques suivant les quantités injectées	28
Figure I-10	Chromatogramme expérimental et le pic de thermodésorption associé	29
Figure I-11	Détermination de l'isotherme de désorption selon la méthode ECP	31
Figure I-12	Représentation schématique d'une surface hétérogène "patchwork"	32
Figure I-13	Evolution du taux de recouvrement pour une isotherme locale de Langmuir en fonction de la pression P et de son logarithme	33
Figure I-14	Détermination de l'indice d'hétérogénéité pour les roches pétrolières	36
Figure I-15	Effet de l'humidité sur la composante dispersive de l'énergie de surface de Berea Sandstone, déterminée à différentes températures	36

Figure I-16	Effet de l'humidité sur la constante de basicité de l'énergie de surface de Berea sandstone, déterminée à différentes températures	37
Figure I-17	Effet du taux d'humidité sur la composante dispersive de l'énergie de surface de la roche calcite	39
Figure I-18	Evolution de la composante dispersive de l'énergie de surface des deux roches en fonction de la température	39
Figure I-19	Fonctions de distribution des sondes hexane, benzène, isopropanol et pyridine à la surface de l'illite et de la kaolinite	42
Figure I-20	Fonction de distribution des sonde pyridine et isopropanol à la surface de l'Illite et Kaolinite en fonction du taux d'humidité	43
Figure II-1	Position géographique du gisement de Hassi-Messoud, Wilaya d'Ouargla, Algérie	45
Figure II-2	(a) Exemple de carotte prélevée, (b) exemple de carottier	46
Figure II-3	Le générateur d'humidité	52
Figure III-1	Distribution granulométrique de la roche OKN54 par granulométrie Laser	55
Figure III-2	Distribution granulométrique de la roche OKJ21 par granulométrie Laser	56
Figure III-3	Distribution granulométrique de la roche OMO62 par granulométrie Laser	56
Figure III-4	Distribution granulométrique de la roche OKN46 par granulométrie Laser.	57
Figure III-5	Diffractogrammes des RX des roches OKJ21, OKN46, OKN54, et OMO62	57
Figure III-6	Images MEB des roches OKJ21, OKN46, OKN54, et OMO62	59

Figure III-7	Spectre IRTF des roches pétrolières dans la région 600 à 4000 cm ⁻¹	60
Figure III-08	Evolution de l'enthalpie libre d'adsorption des alcanes linéaires avec la roche OKN46	64
Figure III-09	Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction de la température	67
Figure III-10	Détermination des constantes acide-base de la roche OKJ21	70
Figure III-11	Détermination des constantes acide-base de la roche OKN46	71
Figure III-12	Détermination des constantes acide-base de la roche OMO62	71
Figure III-13	Détermination des constantes acide-base de la roche OKN54	72
Figure III-14	Isothermes d'adsorption de l'octane sur les quatre roches obtenues par CGI-CF à 40 °C	74
Figure III-15	Isothermes d'adsorption de l'isopropanol sur les quatre roches obtenues par CGI-CF à 40 °C	74
Figure III-16	Adsorption d'une sonde octane (a) à plat sur une surface plane et (b) non plane sur une surface poreuse	76
Figure III-17	Corrélation entre l'indice d'irréversibilité et la composante dispersive de l'énergie de surface des quatre roches	78
Figure III-18	Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption à l'octane des quatre roches à 40 °C	80
Figure III-19	Calcul de l'indice d'hétérogénéité $I_{\text{hété}}$	81
Figure III-20	Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption à l'isopropanol des quatre roches à 40°C	83
Figure III-21	Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction du taux d'humidité mesurée à 40 °C	88
Figure III-22	Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction du taux d'humidité mesurée à 60 °C	88

Figure III-23	Thermogramme de la roche OKJ21 imprégnée à 10% avec le tensioactif VERSAMUL	91
Figure III-24	Evolution de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction du taux d'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL	92
Figure III-25	Evolution de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction du taux d'imprégnation par le tensioactif SE	93
Figure III-26	Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d des roches en fonction de la température, à 10% du taux d'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL, obtenue par CGI-DI	94
Figure III-27	Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d des roches en fonction de la température, à 10% du taux d'imprégnation par le tensioactif SE., obtenue par CGI-DI	95
Figure III-28	Evolution des isothermes d'adsorption de la roche OKJ21 obtenues à l'octane (A) et à l'isopropanol (B) en fonction du taux d'imprégnation par le VERSAMUL, obtenue par CGI-CF à 40 °C	96
Figure III-29	Evolution de la surface spécifique à l'octane et à l'isopropanol en fonction de l'imprégnation par le tensioactif, obtenue par CGI-CF à 40 °C	98
Figure III-30	Evolution des fonctions de distribution à l'octane en fonction du taux d'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL, obtenues par CGI-CF à 40°C	100
Figure III-31	Evolution des fonctions de distribution à l'isopropanol en fonction du taux d'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL, obtenues par la CGI-CF à 40 °C	101
Figure III-32	Evolution des indices d'hétérogénéité à l'octane et à l'isopropanol en fonction de l'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL, obtenus par la CGI-CF à 40 °C	102

Figure A1	Exemple de linéarisation des premiers points de l'isotherme d'adsorption	110
Figure A2	Transformée de BET de l'isotherme d'adsorption	111
Figure A3	Correction de l'adsorption multicouche d'une isotherme expérimentale, (a) isotherme expérimentale, (b) isotherme correspondante corrigée de l'adsorption multicouche	112
Figure A4	Evolution de la quantité adsorbée N en fonction de l'inverse du paramètre $x' = x/1-x$	114
Figure B1	Extrapolation droite et gauche à zéro de la FDCA expérimentale, obtenue pour un noir de carbone, la pyridine étant utilisée comme sonde	119
Figure B2	Représentation de la FDCA extrapolée obtenue pour un noir de carbone avec la pyridine	120
Figure B3	Lissage de la FDCA par transformée inverse de Fourier pour un noir de carbone avec la sonde pyridine	120
Figure B4	Transformée de Fourier de la dérivée seconde de la FDCA	121
Figure B5	FDRJ d'ordre 0 (a-FDCA), 2 (b) et 4 (c) calculées pour la désorption de la pyridine sur un noir de carbone	122
Figure B6	Accumulation de cinq FDRJ d'ordres 0, 2 et 4, calculées pour un noir de carbone avec la pyridine	123
Figure B7	FDRJ d'ordre 0 (a), 2 (b) et 4 (c) obtenues par accumulation de cinq FDRJ d'ordre 0 (a), 2 (b) et 4 (c) puis regroupement et lissage calculées pour un noir de carbone avec la pyridine.	123

Liste des tableaux

<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
Tableau I-1	Paramètres χ_t des sondes polaires	26
Tableau I-2	Evolution de la composante dispersive de l'énergie de surface des deux roches en fonction de la température	41
Tableau II-1	Caractéristiques des tensioactifs utilisés pour la préparation des roches imprégnées	47
Tableau III-1	Composition atomique des roches OKJ21, OKN46, OKN54, et OMO62	58
T		
Tableau III-2	Valeurs des surfaces spécifiques, et des constantes BET, obtenues par adsorption du krypton	60
Tableau III-3	Valeurs de l'énergie libre d'adsorption $-\Delta G_a^\circ$ des différentes sondes sur les quatre roches, obtenues par CGI-DI, à 130 °C	63
Tableau III-4	Valeurs des enthalpies d'adsorption des différentes sondes sur les roches étudiées.	65
Tableau III-5	Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface, γ_s^d , de l'indice de morphologie, $I_M(\chi_t)$, et de la composante spécifique de l'énergie de la surface, I_{sp} , obtenues par la CGI-DI à 100 °C sur les roches étudiées	66
Tableau III-6	Valeurs des nombres donneur et accepteur des sondes utilisées	69
Tableau III-7	Valeurs des enthalpies spécifiques des quatre sondes CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF et l'éther, sur les roches étudiées, obtenues par la CGI-DI	69
Tableau III-8	Valeurs des constantes acide-base des roches étudiées	72

Tableau III-9	Valeurs des surfaces spécifiques, et constantes BET, obtenues par adsorption du krypton à -196 °C et par CGI-CF à 40 °C, pour les quatre roches étudiées	75
Tableau III-10	Valeurs des indices d'irréversibilité I_{irr} des quatre roches déterminées à 40 °C	78
Tableau III-11	Valeurs des indices d'hétérogénéité des roches, obtenues à l'octane par CGI-CF à 40 °C	81
Tableau III-12	Valeurs de l'indice d'hétérogénéité des quatre roches obtenues par CGI-CF à 40°C	83
Tableau III-13	Variation des paramètres obtenus par CGI-DI en fonction du taux d'humidité à 40 °C	86
Tableau III-14	Variation des paramètres obtenus par CGI-DI en fonction du taux d'humidité à 60 °C	87
Tableau III-15	Evolution des paramètres obtenus par CGI-CF en fonction du taux d'imprégnation.	97
Tableau III-16	Effet de l'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL sur les valeurs de la surface spécifique des billes de verre, obtenues par CGI-CF à 40°C	99
Tableau A1	Paramètres de simulation de l'isotherme de Langmuir pour une surface hétérogène composée de 4 domaines isoénergétiques de capacité locale d'adsorption N_0^j et de constante C^j	114
Tableau A2	valeurs des paramètres N_0 et C calculées par transformée LI et transformée BET de l'isotherme complexe simulée	115

Nomenclature

ϕ_t	La porosité de la roche de réservoir
γ_S^d	La composante dispersive de l'énergie de surface
γ_S^K	La composante relative aux interactions de Keesom.
γ_S^D	La composante relative aux interactions de Debye.
γ_S^H	La composante relative aux interactions de type liaison hydrogène
γ_S^p	La somme de toutes les interactions résultant des forces d'origine non dispersives
t_r	Le temps de rétention
t_n	Le temps net de rétention
t_0	Le temps mort
V_N	Volume net de rétention
D_C	Le débit corrigé
J	Le coefficient de James Martin
ΔG_a^0	L'enthalpie libre d'adsorption
T_a	La température ambiante
T_C	La température de la colonne
ΔP	La pression à l'entrée de la colonne
P_{atm}	La pression atmosphérique
η_{Ta} et η_{Tc}	Les viscosités du gaz vecteur à la température considérée
S	La surface spécifique du solide
m_a	La masse du solide introduite dans la colonne
π_0	La pression d'étalement de référence
P_0	La pression gazeuse de référence
ΔH_{ads}	L'enthalpie d'adsorption
ΔS_{ads}	L'entropie d'adsorption
W_a^D	Le travail d'adhésion
γ_L^d	La composante dispersive de l'énergie de surface de la sonde
γ_{CH_2}	L'énergie de surface d'un solide formé uniquement de groupements

	méthylène
$\Delta G_a^{CH_2}$	L'enthalpie libre d'adsorption d'un groupement méthylène
N_A	Le nombre d'Avogadro
a_{CH_2}	L'aire occupée par le groupement méthylène adsorbé
V_n et V_{n+1}	Les volumes nets de rétention des alcanes avec n et n+1 atome de carbone
$I_M(X_t)$	L'indice de morphologie
I_{SP}	La composante spécifique de l'énergie de surface
ΔG_a^{sp}	L'enthalpie libre spécifique d'adsorption
K_A et K_B	Les paramètres acide et basique du solide
N_D et N_A	Les nombres donneurs et accepteurs de différentes sondes
I_{irr}	L'indice d'irréversibilité
S_{rv}	Aire du pic chromatographique ou aire réversible
S_{th}	Aire du pic de thermodésorption
N_{des}	Le nombre des molécules sonde désorbées.
P	La pression partielle de la sonde à la sortie de la colonne, directement liée à la hauteur du signal.
t_r	Le temps de rétention de la sonde et t_0 : le temps de rétention du méthane.
D_c	Le débit corrigé.
m	La masse du solide contenu dans la colonne.
L	La longueur de la colonne.
$N(P,T)$	Isotherme d'adsorption mesurée.
N_0	Nombre de molécules correspondant à la formation de la monocouche.
$\theta^i(P,T)$	Isotherme locale.
M	Poids moléculaire de la sonde
$\chi(\varepsilon)$	La fonction de distribution de l'énergie d'adsorption
N' et P'	Quantité de sonde désorbée et la pression à l'équilibre corrigées de l'adsorption multicouches.
R	Constante universelle des gaz parfaits.
T	Température de mesure
I_{hete}	L'indice d'hétérogénéité

***Introduction
générale***

Introduction générale

L'économie algérienne est fortement dépendante des revenus des hydrocarbures représentant 50% du PIB, 75% des revenus fiscaux et plus de 98% des exportations [1]. A cet effet l'industrie pétrolière reconsidère aujourd'hui les méthodes de récupération assistée du pétrole qui présentent actuellement, certains problèmes. En effet, l'optimisation de la récupération assistée du pétrole est tributaire de la résolution de plusieurs questions relevant de la physico-chimie des interfaces qui sont liées aux phénomènes de la mouillabilité de la roche de réservoir de pétrole [2, 3].

La roche réservoir de pétrole est définie comme étant une roche où s'accumulent des hydrocarbures (gaz ou liquide) et l'eau (saumure). Sous l'effet de la pression, les hydrocarbures de la roche-mère migrent vers la surface à travers les strates de roches sédimentaires. Au cours de cette migration, les hydrocarbures peuvent rencontrer une couche imperméable, ils se retrouvent piégés en dessous de ce toit (roche-couverture), au sein d'une roche poreuse et perméable qui devient la roche de réservoir de pétrole. Les propriétés fondamentales d'un réservoir de pétrole qui déterminent l'accessibilité aux hydrocarbures, sont liées directement aux caractéristiques de la roche de réservoir de pétrole telles que la porosité, la perméabilité et la mouillabilité.

La mouillabilité est définie comme étant la capacité d'un fluide à interagir avec une surface de solide en présence d'un autre fluide. Dans le système roche/huile/saumure (réservoir de pétrole), la mouillabilité à l'eau de la roche (par comparaison à l'huile) est définie comme étant l'aptitude de ses pores à être recouverts préférentiellement par l'eau plutôt que par l'huile ce qui permet l'extraction d'une grande quantité des hydrocarbures. Cependant, au cours du forage, de nombreux problèmes sont rencontrés, les interactions entre les boues de forage et la roche de réservoir peuvent entraîner des changements significatifs dans la mouillabilité et la perméabilité et conduire à une réduction importante dans la productivité d'un puits de pétrole [4-6]. Ces interactions sont de nature physique et chimique, et elles déterminent l'énergie de formation d'une unité de surface d'interface. En conséquence, la caractérisation de l'énergie de surface est essentielle pour la compréhension de la nature fondamentale de la mouillabilité de la roche de réservoir de pétrole.

A cet effet, la chromatographie gazeuse inverse a été mise en œuvre pour la détermination des propriétés superficielles et des paramètres thermodynamiques des roches réservoirs de pétrole d'Algérie et pour voir l'effet des fluides et additifs utilisés pour la préparation des boues de

Introduction générale

forage sur ces mêmes paramètres. Ces données devraient permettre la compréhension du phénomène d'inversion de la mouillabilité observée durant le forage.

Le premier chapitre de ce manuscrit est introductif et bibliographique, il s'articule autour de deux parties :

La première partie sera consacrée à la présentation de la roche de réservoir de pétrole et ses propriétés fondamentales. Et la seconde partie abordera la théorie de la technique de caractérisation principale retenue dans notre étude, la chromatographie gazeuse inverse, technique particulièrement bien adaptée pour l'étude des propriétés superficielles d'un solide.

Le second chapitre de notre manuscrit sera constitué de quatre parties. Dans la première partie nous présenterons le matériel et les méthodes utilisés dans ce travail. La deuxième partie traitera les principales caractéristiques physico-chimiques de la roche de réservoir brute. Les caractérisations, structurales, texturales, morphologiques et minéralogiques de la roche de réservoir de pétrole seront mises en évidence par application de plusieurs techniques d'analyse.

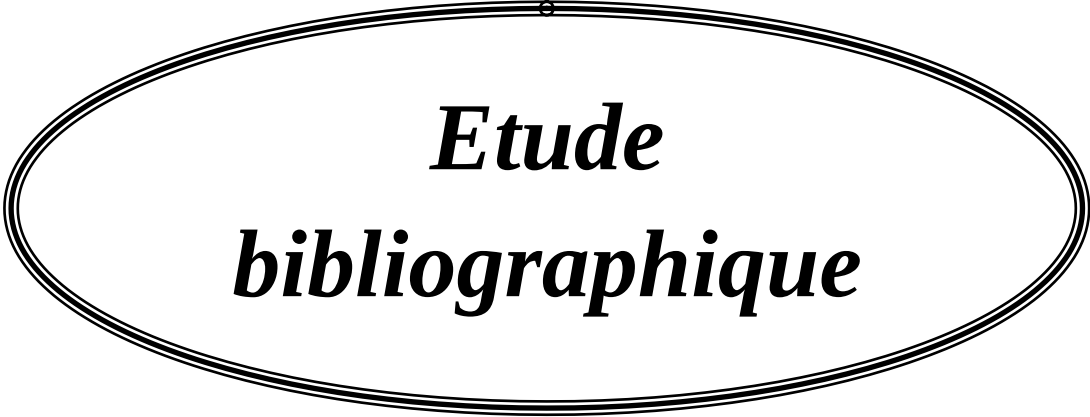
Puis dans la troisième partie de ce chapitre, les paramètres superficiels des roches de réservoir de pétrole seront déterminés par la technique de la chromatographie gazeuse inverse (CGI), cette technique se décline selon la quantité de la sonde injectée en deux modes :

- La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI) qui permet d'accéder à la composante dispersive de l'énergie de surface, à la composante spécifique, et aux indices de nanomorphologie qui donnent des informations sur la morphologie du solide à l'échelle moléculaire. Cette technique est sensible aux sites les plus énergétiques.
- La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie (CGI-CF) qui a pour but une connaissance plus complète de l'hétérogénéité de surface du solide sous la forme d'une fonction de distribution en énergies des sites d'adsorption, fonction dépendant de la nature de la molécule sonde injectée et de sa capacité à discriminer les différents sites d'adsorption présents à la surface du solide.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous étudierons, par la mise en œuvre de la chromatographie gazeuse inverse, la modification des propriétés de surface des roches pétrolières sous l'influence de deux traitements (l'humidité et l'imprégnation par des tensioactifs utilisés pour la préparation des boues de forage).

Ce chapitre sera suivi d'une conclusion générale.

Chapitre I



***Etude
bibliographique***

I. Les réservoirs de pétrole

I.1 Définition

Un réservoir est une formation de sous-sol, poreuse et perméable, renfermant une accumulation naturelle, individuelle et séparée, d'hydrocarbures (huile et/ou gaz), limitée par une barrière de roche imperméable (roche de couverture) et souvent par une barrière aquifère caractérisée par un système de pression naturelle unique [7].

Un gisement est constitué d'un ou de plusieurs réservoirs superposés ou proches latéralement. Certains gisements sont constitués de plusieurs dizaines ou même de plusieurs centaines de réservoirs. On les appelle des multicouches.

La caractéristique essentielle de ces réservoirs c'est que ce sont des milieux poreux. Les fluides y sont donc stockés et vont se déplacer dans les pores de dimensions très faibles (ordre micromètre), d'où des forces de capillarités non négligeables entrent en jeu [8].

I.2 Roche de réservoir

La roche-réservoir est définie comme une roche où des hydrocarbures s'accumulent. Sous l'effet de la pression, les hydrocarbures de la roche-mère migrent vers la surface à travers les strates de roches sédimentaires. Au cours de cette migration, les hydrocarbures peuvent rencontrer une couche imperméable, ils se retrouvent piégés en dessous de ce toit (roche-couverture), au sein d'une roche poreuse et perméable qui devient la roche-réservoir. (Figure I-1). Les roches - réservoir sont des roches sédimentaires formées à partir de dépôts stratifiés de débris d'érosion ou de restes d'organismes aquatiques, à partir de précipitations chimiques ou encore à partir d'anciennes structures organiques (récifs).

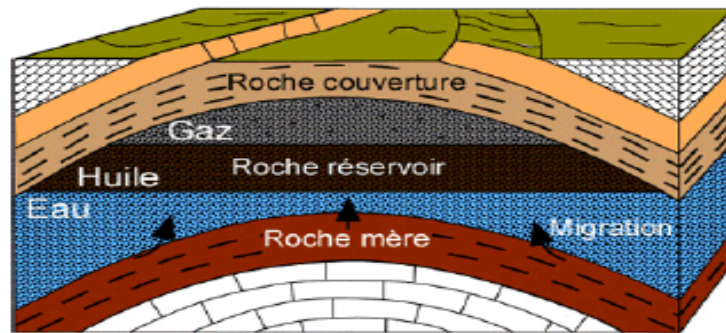


Figure I-1 : Schéma d'un réservoir de pétrole[7].

Deux grands types de roches forment l'essentiel des réservoirs d'huile, les grès ou sables consolidés, et les carbonates.

I.2.1 Réservoir gréseux

Ce sont de loin les plus répandus, ils représentent 80% des réservoirs et 60% des réservoirs d'huile. La roche est formée de grains de quartz (SiO_2). Si les grains sont libres il s'agit du sable. Si les grains sont cimentés entre eux il s'agit de grès. Il existe aussi des grès argileux, des grès carbonatés...etc [7]. L'huile se concentre dans les interstices entre grains. Le volume de pores utiles, ou communicants, représente de 2 à 35 % du volume total de la roche.

I.2.2 Réservoirs carbonatés

Les carbonates sont constitués de calcaire (dominé par CaCO_3) et/ou de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). La porosité résulte de vides entre grains mais aussi de fissures et de zones en partie dissoutes ou qui ont subi une substitution des atomes de Ca par des atomes de Mg moins volumineux. La taille des vides peuvent varier de quelques mms, voire cms (fissures, zones dissoutes, vides de récifs) à moins de 1 mm. La porosité des carbonates est en général inférieure à 20 % [9].

La roche de réservoir ne contient pas uniquement de l'huile, mais également de l'eau et parfois du gaz (Figure I-2). Par ségrégation gravitaire les fluides tendent à se répartir verticalement suivant leur densité, avec l'eau dans la partie inférieure. La roche contenant

l'eau forme un aquifère, souvent de taille plus importante que la partie imprégnée d'huile. L'huile peut être séparée en différents compartiments de la roche mais être en contact du même aquifère et soumis à la même pression. L'eau est en général un meilleur mouillant de la roche que l'huile (sauf pour quelques calcaires). Du gaz peut être aussi présent dans les pores, ou apparaître par dégazage du pétrole lorsque la pression des fluides de la roche diminue. Le gaz, bien que non mouillant et léger, reste bloqué si la taille des pores est très faible dans la direction verticale créant une pression capillaire s'opposant à celle créée par la gravité. Ces fluides sont soumis à une pression et à une température dépendant de la profondeur ainsi que d'autres paramètres comme le gradient géothermique local. Ces grandeurs influent sur les propriétés des fluides, (comme la viscosité), et jouent ainsi indirectement sur le drainage de l'huile. Avant exploitation la pression est en général fixée par la pression hydrostatique, s'accroissant d'un bar tous les 10 m de profondeur, avec des cas où le gradient est supérieur et peut même atteindre le gradient géostatique, environ 2 bars tous les 10 m. Le gradient géothermique est en moyenne 1°C tous les 30 m avec des variations importantes suivant les endroits. La profondeur des gisements exploités va de moins de 100 m à presque 6000 m dans le sous sol [7, 10].

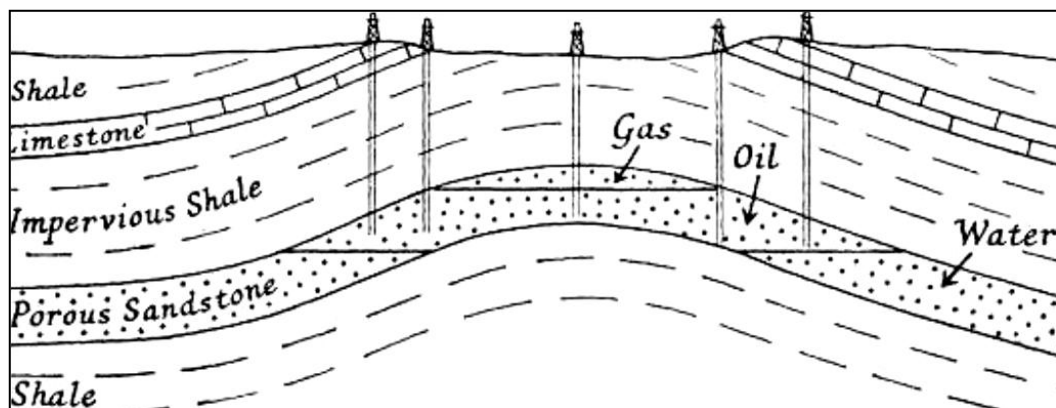


Figure I-2 : Roche gréseuse imprégnée d'huile dans un piège anticlinal. La roche peut contenir de l'eau dans sa partie inférieure et du gaz dans sa partie supérieure [11].

I.3 Caractéristiques de la roche de réservoir de pétrole

Les propriétés de base d'une roche de réservoir de pétrole, qui déterminent sa potentialité à produire des hydrocarbures, sont la porosité, la perméabilité et la mouillabilité [12].

I.3.1 La porosité

La porosité d'une roche de réservoir de pétrole ($\emptyset$) représente la quantité des hydrocarbures en place. La porosité totale ($\emptyset_t$) est égale au rapport du volume total des pores sur le volume total de la roche.

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

$\emptyset_t$: Porosité total de la roche exprimée en %

V_{pores} : Volume des vides en Cm^3

V_{total} : Volume totale de la roche en Cm^3

La porosité de la roche est influencée par la taille des grains, leur arrangement, leurs formes, le ciment et la compaction, elle peut atteindre 30% dans les grès et les sables.

I.3.2 La perméabilité

La perméabilité réfère à la capacité du sédiment ou de la roche à laisser circuler les fluides qui se trouvent dans les pores. La mesure s'exprime en Darcy, elle est liée à la vitesse à laquelle les hydrocarbures peuvent être produits. Plus la perméabilité est faible, plus l'écoulement sera difficile.

Il est à noter qu'une faible perméabilité est moins gênante dans un gisement gazier que dans un gisement d'huile du fait de la plus faible viscosité du gaz.

I.3.3 La mouillabilité

La mouillabilité est définie comme étant la tendance d'un fluide à diffuser sur la surface d'un solide en présence d'un autre fluide immiscible [12].

Dans un réservoir de pétrole, la mouillabilité peut être définie comme la propriété de cette surface à être préférentiellement recouverte par l'eau ou par l'huile [13]. La mouillabilité à l'eau par exemple, (par comparaison à l'huile), d'un échantillon de roche-réservoir est définie comme étant l'aptitude de ses pores à être recouverts préférentiellement par l'eau plutôt que par l'huile ce qui permet l'extraction d'une grande quantité des hydrocarbures.

Ce paramètre joue un rôle très important dans la migration du pétrole, les procédés de sa récupération et l'estimation des réserves récupérables [4-6].

C'est le phénomène d'interactions entre un liquide et une paroi solide en présence d'autres fluides non miscibles. Il influence la rétention des hydrocarbures ainsi que les déplacements des fluides géologiques. Ce paramètre influence les valeurs d'autres paramètres pétrophysiques telles que la perméabilité et la pression capillaire, donc la saturation en eau ou en huile, et la répartition des fluides au sein des milieux poreux [14].

II. Les étapes d'exploitation d'un gisement pétrolier

La production d'un gisement de pétrole comprend généralement trois étapes

II.1 Exploration

La recherche du pétrole fait appel à des méthodes modernes pour déceler des formations rocheuses susceptibles de contenir du pétrole. La méthode par étude sismique est la plus importante pour la recherche de pétrole. On sait que les ondes sismiques se propagent à des vitesses différentes selon la nature du sol. Cette méthode consiste à appliquer un minuscule tremblement de terre, les ondes sismiques réfléchies ou réfractées vont être étudiées à l'aide d'un appareil très sensible pour donner une image tridimensionnelle du fond du sol.

II.2 Forage

Cette étape révèle si la structure rocheuse identifiée contient effectivement des hydrocarbures. Le forage s'effectue avec un outil animé d'un mouvement de rotation généralement formé de trois molettes en acier très résistant qui, en roulant sur les roches et par des percussions multiples et rapides, les désagrège (Figure I-3).

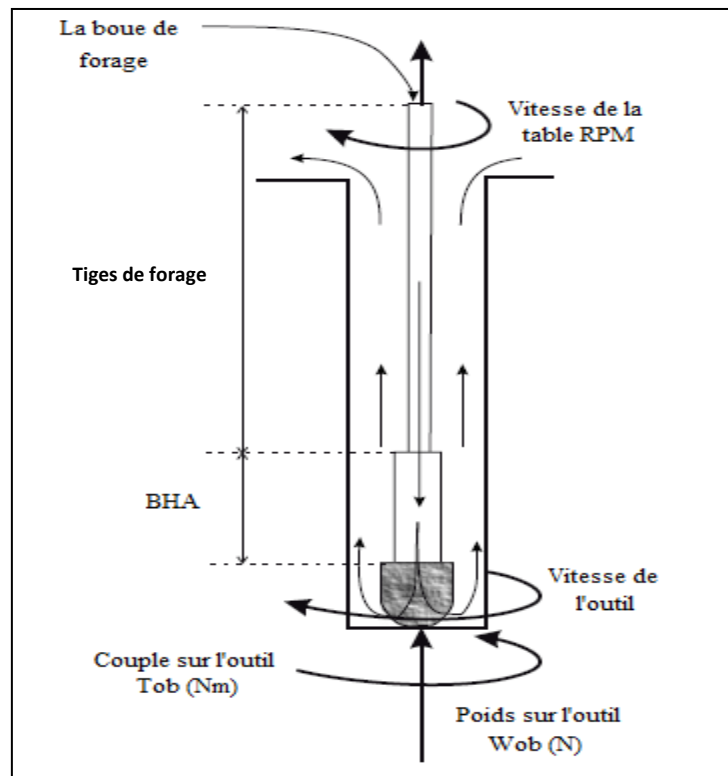


Figure I-3 : L'opération de forage et ses paramètres [15].

Le succès d'une opération de forage est assuré par plusieurs facteurs, parmi lesquels celui du choix des fluides de forage. Ces fluides dits complexes, du fait de leur nature même, et appelés plus classiquement **boues de forage**, sont le plus souvent des émulsions/suspensions, de divers constituants dont les fonctions sont multiples.

II.2.1 Fluides de forage

Appelés aussi boue de forage, est un système composé de différents constituants liquides (eau, huile) et/ou gazeux (air ou gaz naturel) contenant en suspension d'autres additifs minéraux et organiques (argiles, polymères, tensioactifs, déblais, ciments, ...). L'American Petroleum Institute (API) définit le fluide de forage comme un fluide en circulation continue durant toute la durée du forage, aussi bien dans le sondage qu'en surface.

II.2.1.1 Composition des différents types de fluide de forage

Les fluides de forage ont évolué d'un simple mélange d'eau et d'argile appelé "boue" vers des systèmes de plus en plus complexes composés d'eau ou huile avec une multitude d'additifs répondant aux caractéristiques requises et aux problèmes rencontrés. Traditionnellement, les

fluides de forage ont été classés en trois catégories selon le fluide de base utilisé dans leur préparation (l'air, l'huile ou eau).

a) Les fluides de forage à base d'eau (WBM)

Ils sont dans la plupart des cas constitués par des suspensions de bentonites dans l'eau (30 à 60 g/L) dont les caractéristiques rhéologiques et de filtration sont souvent ajustées par des polymères (des viscosifiants, réducteurs de filtrats, inhibiteurs de gonflement, des agents alourdisants et des colmatants). La nature des électrolytes et leur concentration dans les formulations de boues à l'eau sont choisies en prenant en compte les caractéristiques de la formation (activité de l'eau des formations argileuses, dissolution des formations salines).

b) Les fluides de forage à base d'huile (OBM)

Les fluides à base d'huile sont des fluides dont la phase continue est une huile minérale (pétrole brut, fuel, gazole, ...) et la phase dispersée est de l'eau. Par définition les fluides de forage à base d'huile contenant plus de 5% d'eau sont appelés boues de forage en émulsion inverse ; avec moins de 5% d'eau, on a les boues à l'huile. Ces fluides sont souvent désignés par "Oil-Based Muds" ou **OBM**. La phase continue la plus utilisée jusqu'à ces dernières années était le gazole, mais actuellement la législation relative à la protection de l'environnement impose l'utilisation d'huiles minérales ou "synthétiques", ne contenant plus de composés aromatiques. Des agents émulsifiants et mouillants sont alors utilisés pour favoriser la stabilité de l'émulsion. Les propriétés rhéologiques (thixotropie) de cette émulsion sont ajustées par l'addition d'agents viscosifiants, généralement des argiles organophiles et des tensioactifs. Les formulations peuvent contenir également des agents réducteurs de filtrats (composés asphalténiques et polymères) et d'autres additifs spéciaux. Il faut signaler qu'aujourd'hui la plupart des travaux de recherche portent sur l'amélioration des boues inverses synthétiques, vu leurs avantages économiques et environnementaux, comparativement aux fluides classiques à base de gazole.

c) Les fluides de forage gazeux

Ce sont des fluides dont la phase continue est du gaz mélangé avec de l'eau en proportions variables provenant de la formation traversée (inévitablement) ou ajoutée intentionnellement. Le gaz peut être de l'air ou du gaz naturel, et peut appartenir à une mousse ou à un brouillard.

II.2.1.2 Fonctions des fluides de forage

Les boues de forage doivent avoir des propriétés leur permettant d'optimiser les fonctions suivantes:

- Assurer la remontée des déblais du fond du puit jusqu' à la surface par la circulation d'un fluide visqueux dans l'espace annulaire. Ces déblais donnent des informations géologiques sur les formations traversées lors du forage.
- Maintenir les déblais en suspension lors d'un arrêt de circulation dans le but d'empêcher la sédimentation des déblais afin de redémarrer le forage sans coincement et ceci est possible grâce à la nature thixotrope du fluide.
- Refroidir et lubrifier l'outil pour éviter l'usure rapide des pièces métalliques en mouvement.
- Maintenir les parois du puits en raison de la pression hydrostatique exercée par le fluide en écoulement et permettre de contrôler la venue des fluides des formations rocheuses traversées. Du fait de cette différence de pression, le fluide va "filtrer" dans les formations perméables et déposer un film sur la paroi appelée "**cake de filtration**". Ce gâteau permet de réduire la perméabilité des parois et d'isoler le fluide de forage de la formation, mais ne doit pas être épais afin d'éviter une diminution du diamètre nominal du trou et un risque de coincement de l'outil. Le fluide de forage joue donc un rôle déterminant dans la résolution du problème de stabilité des parois du puit de par sa densité mais également de par sa capacité à former une barrière limitant les transferts de fluides entre l'espace annulaire et la formation.
- Enfin la boue ne doit être ni corrosive ni abrasive pour l'équipement, ni toxique ou dangereuse pour le personnel et elle ne doit pas présenter de risque d'incendie.

II.3 L'extraction des hydrocarbures

La production d'un gisement pétrolier se déroule généralement en trois étapes, dont les deux premières permettent de récupérer en moyenne 30 % des réserves d'hydrocarbures[7, 16]. Ces réserves se trouvent enfouies à plusieurs kilomètres à des températures et des pressions parfois extrêmes (jusqu'à 200 bar). La première étape de production (ou récupération primaire) consiste à générer au fond des puits de pétrole ou de gaz une pression inférieure à la pression du réservoir. Ainsi sous l'effet de la différence de pression, les hydrocarbures vont se diriger vers le puits et remonter à la surface. Au bout d'un certain temps, la pression du gisement diminue et la différence de pression ne suffit plus à la remontée. Le taux de récupération primaire se situe autour de 5 % OOIP (OOIP pour Original Oil in Place ou l'huile

présente initialement dans le gisement) pour les bruts lourds et peut atteindre 25% OOIP sur certains gisements de pétrole léger, très fluide. On entre alors dans une seconde étape, la récupération secondaire ou IOR (Improved Oil Recovery). On injecte de l'eau ou du gaz à la base du gisement pour balayer le plus de surface possible et pousser l'huile vers les puits de production tout en maintenant la pression dans le réservoir. L'IOR devient insuffisant lorsque le rapport eau injectée/pétrole produit est trop important. La récupération moyenne après cette étape se situe autour de 30 % OOIP. Une troisième étape dite de Récupération Assistée du Pétrole (Enhanced Oil Recovery : EOR) peut permettre la récupération d'une partie du pétrole restant (entre 5 % et 20 % OOIP), grâce à des méthodes dont la caractéristique principale est de changer les propriétés de mobilité de l'huile dans le réservoir par des procédés thermiques ou chimiques [16].

III. Altération de la mouillabilité initiale de la roche de réservoir

Une roche de réservoir mouillable à l'eau est définie comme étant l'aptitude de ces pores à être recouverts par l'eau plutôt que par l'huile. Cette situation est idéale pour pouvoir récupérer un maximum d'hydrocarbure. Cependant la roche de réservoir est une roche de surface fortement énergétique, des pores bien développés et un grand rapport surface/volume. Elle peut adsorber fortement des molécules polaires telles que les tensioactifs et les polymères utilisés durant le forage[17]. Plusieurs études ont montré que les interactions entre les boues de forage et la roche de réservoir peuvent entraîner des changements significatifs dans la mouillabilité et la perméabilité et conduire à une réduction importante dans la productivité d'un puits de pétrole [4].

Bobek et al [18]. Et Amott [13] ont remarqué que les boues de forage à base d'huile rendent la roche de réservoir plus mouillable aux hydrocarbures. Depuis de nombreuses études ont porté sur l'effet des boues de forage, leurs filtrats ou leurs composantes sur la mouillabilité initiale de la roche.

Cuiec [19] a étudié le changement de la mouillabilité, par la méthode d'Amott, pour des roches gréseuses et des roches carbonatées contaminées par des boues de forage à base d'huile. Les résultats obtenus ont indiqué que toutes les boues étudiées provoquent un changement dans la mouillabilité initiale de la roche.

Balard et al [20] ont constaté, par la méthode de mesure de l'angle de contact, que les boues de forage à base d'huile forment une surface de verre sur la roche de réservoir, cette surface de verre est plus mouillable aux hydrocarbures même à très faible concentration.

Yan et al[4] ont testé dix-huit composantes utilisées dans la préparation des boues de forage à base d'huile sur des roches mouillables à l'eau, des roches mouillables aux hydrocarbures et des roches de mouillabilité mixte. Les expériences ont été réalisées par la méthode combinée USBM/Amott. Les résultats obtenus ont montré que toutes les composantes testées rendent la roche plus mouillable aux hydrocarbures.

Ces constatations sont utiles pour évaluer l'effet de chaque composante des boues de forage sur la mouillabilité de la roche notamment les tensioactifs.

Menezes et al. [21] ont examiné l'effet des tensioactifs commerciaux sur la mouillabilité de la roche. Ils ont utilisé le quartz comme un modèle de la roche de réservoir, Yan et al. [4] examinent l'effet des tensioactifs sur la mouillabilité sur un noyau de grès et sur le quartz. tandis que Skalli [6] a utilisé Micas comme modèle de roche. Tous les résultats obtenus ont montré que les tensioactifs, ont la tendance d'altérer les roches mouillables à l'eau à une mouillabilité intermédiaire même à une mouillabilité franche aux hydrocarbures.

A cet effet nous avons examiné dans cette étude l'effet des tensioactifs utilisés dans le forage sur les paramètres superficiels de la roche de réservoir de pétrole.

Au premier temps nous avons déterminé les paramètres énergétiques superficiels des roches étudiées par la chromatographie gaz inverse, puis nous avons évalué l'effet de tensioactifs utilisés dans le forage sur ces mêmes paramètres.

Le principe et la théorie de la chromatographie gaz inverse sera détaillé dans ce qui suit.

La connaissance des propriétés superficielles des roches pétrolières, notamment leur énergie de surface γ_s^d , constitue une caractéristique importante dans la compréhension des phénomènes de surface comme l'adsorption, l'adhésion, la mouillabilité... etc. Elles peuvent être déterminées lors du mouillage d'un solide par un liquide (technique de mesure de l'angle de contact) ou de l'adsorption d'une molécule à l'état gazeux ou liquide (technique de la chromatographie gaz inverse).

Dans un premier temps, nous allons définir les différents types d'interactions entre un solide et le milieu environnant, l'énergie de surface d'un solide et les bases du phénomène d'adsorption gazeuse.

IV. Energie de surface

La définition de la surface d'un matériau est une notion complexe qui varie suivant l'échelle à laquelle se trouve l'observateur. A une échelle macroscopique, la matière semble se présenter sous une forme continue. Toutefois cette notion de continuité disparaît à l'échelle microscopique. Les atomes constituant la matière sont liés entre eux par des forces qui s'équilibrent de manière à en assurer la cohésion. Les atomes superficiels subissent un champ de force différent de celui subi par les atomes présents à l'intérieur du réseau cristallin. De la situation particulière de ces atomes de surface, il existe un champ de force superficiel attractif qui tend à rétablir la symétrie du champ de force existant dans la matière en satisfaisant leurs liaisons chimiques. Ces champs de force sont proportionnels aux nombres de voisins proches mais aussi à l'énergie potentielle d'interaction entre 2 atomes à une distance moyenne « r ». La résultante de forces extérieures subie par les atomes superficiels engendre donc une énergie de surface dans le cas d'un solide également appelée tension superficielle pour un liquide [1].

IV.1 Energie de surface d'un solide

Dans un solide, les atomes sont soumis à différentes forces assurant leur cohésion et dont la résultante est nulle. Par contre, à la surface du solide (interface gaz-solide), cette résultante n'est pas nulle et l'adsorption de molécules gazeuses ou liquides, provenant du milieu avoisinant, compense ces forces.

Par définition, l'énergie de surface d'un composé, γ_s est la variation d'enthalpie libre (ΔG) qui accompagne l'augmentation de la surface de ce composé d'une unité d'aire (Figure I-4).

$$\gamma_s = \frac{W_{\text{claivage}}}{2} \quad (1)$$

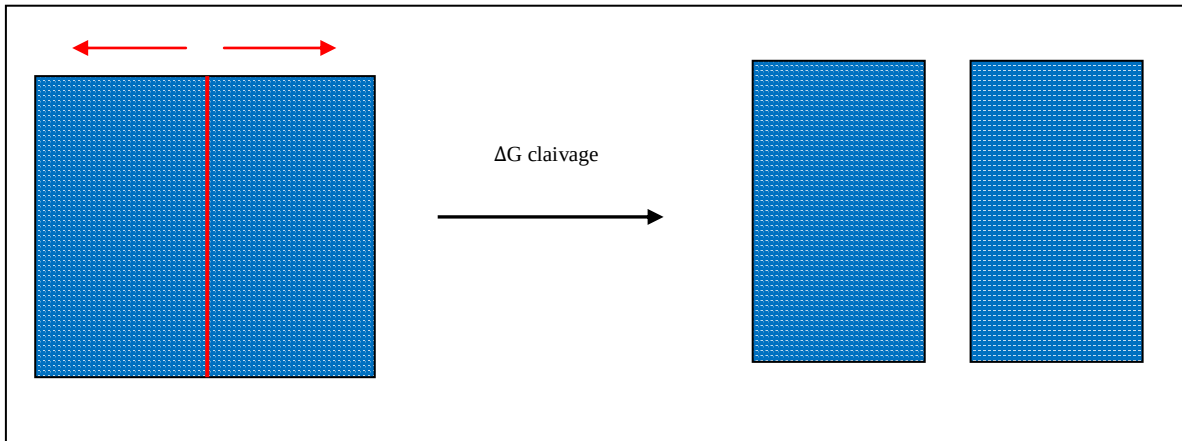


Figure I-4 : Augmentation de la surface d'un solide d'une unité d'aire.

Pour un solide, la surface A étant constante, on définit alors l'énergie de surface comme étant la moitié de l'énergie nécessaire pour réaliser réversiblement le clivage d'une unité de surface, dans un plan parallèle à la surface considérée. Cette notion d'énergie de clivage ne peut avoir de sens que pour des solides ayant une structure en feuillets. Pour les autres solides cette notion reste purement théorique.

La grandeur γ_s peut être exprimée par la somme de plusieurs termes représentant diverses interactions moléculaires de type Van der Waals (forces de Keesom, Debye et London), et les interactions de type acide/base, liaison Hydrogène ...etc :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^K + \gamma_s^D + \gamma_s^H + \dots \quad (2)$$

γ_s^d : est la composante relative aux interactions dispersives (forces de London).

γ_s^K : est la composante relative aux interactions de Keesom.

γ_s^D : est la composante relative aux interactions de Debye.

γ_s^H : est la composante relative aux interactions de type liaison hydrogène.

Cependant, cette équation est souvent simplifiée en deux termes γ_S^d et γ_S^p , qui sont respectivement le terme relatif aux interactions dispersives et le terme relatif aux interactions spécifiques. On obtient alors l'équation simplifiée suivante [22] :

$$\gamma_S^d = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (3)$$

Où γ_S^d représente la composante dispersive de l'énergie de surface du solide et γ_S^p la somme de toutes les interactions résultant des forces d'origine non dispersives. Il est important de noter que l'effet des forces de dispersion est particulièrement important puisqu'il intervient quelque soit la sonde injectée et la surface du solide étudiée.

V. L'adsorption

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou l'augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface [23]. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va être adsorbé l'adsorbable. Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbable dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les quantités adsorbées quant à elles sont proportionnelles aux surfaces développées mais également à la température et à la pression.

Un solide adsorbe moins lorsque la température augmente. Il existe sur chaque solide des sites appropriés dits d'adsorption ou sites actifs possédant des propriétés physico-chimiques compatibles avec l'adsorbable.

L'adsorption de gaz sur un solide est une réaction exothermique. Les chaleurs mises en jeu sont souvent supérieures à celles de la condensation de l'adsorbable, l'écart entre les deux chaleurs dépend fortement de la nature du couple adsorbant-adsorbable. En effet, si les interactions entre l'adsorbable et l'adsorbant sont plus fortes que celles pouvant être échangées par deux molécules d'adsorbables, alors la chaleur d'adsorption sera supérieure à celle de la condensation de l'adsorbant.

V.1 Le processus d'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui décrit les interactions existantes entre la surface d'un solide et les molécules en phase gazeuse ou liquide. Deux mécanismes d'adsorption sont distingués : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

V.2 La physisorption

La physisorption est un phénomène exothermique, réversible, de faible degré de spécificité. En fonction des pressions de l'adsorbable, on distingue dans un premier temps la formation d'une monocouche puis de multicouches pour aboutir à de fortes pressions à des condensations capillaires sur des solides mésoporeux. Le phénomène étant réversible, il est possible d'étudier aussi bien l'adsorption que la désorption.

Les forces qui interviennent lors de l'adsorption physique sont faibles et souvent de type Van der Waals. Ces interactions peuvent se décomposer en trois forces distinctes : les interactions de Keesom, de Debye et de London.

Il existe également d'autres interactions dites spécifiques qui peuvent être responsables de la physisorption comme les forces liées à des interactions acide base mais aussi dues à des liaisons hydrogènes, ioniques, métalliques...

V.3 La chimisorption

Contrairement à la physisorption, la chimisorption est un phénomène irréversible, dépendant de la réactivité de l'adsorbable avec l'adsorbant et confinée à la formation de monocouche altérant ainsi définitivement l'adsorbant.

Elle met en jeu un échange d'électrons entre la surface du solide et l'adsorbable. D'ailleurs, l'énergie d'interaction est très élevée comparée à celle de la physisorption. Elle équivaut à l'énergie mise en jeu lors de la formation de liaisons chimiques covalentes au sens de Lewis.

La chimisorption modifie les propriétés du solide et ne peut donc pas être utilisée pour caractériser la texture des matériaux divisés et poreux, c'est pourquoi nous parlerons ici uniquement de l'adsorption physique qui ne met en jeu que les forces responsables des interactions entre les molécules des gaz réels et de la condensation des vapeurs et qui ne change donc pas les propriétés du matériau étudié.

Après avoir défini les différents types d'interactions entre un solide et le milieu environnant, l'énergie de surface d'un solide et les bases du phénomène d'adsorption, nous allons aborder

dans ce qui suit, la théorie de la technique faisant l'objet de ces travaux de thèse, **la chromatographie gazeuse inverse**.

VI. Chromatographie gazeuse inverse ou CGI

VI.1 Généralités

Cette méthode apparue dans les années 60 s'est révélée très efficace pour l'étude des propriétés de surfaces des solides divisés. A l'heure actuelle, plus de 30 % des articles publiés dans le domaine de la chromatographie ont trait à la CGI. De surcroît, on peut dénombrer de nombreux articles de CGI appliquée à des solides de divers domaines d'activité comme l'agroalimentaire [24, 25], la chimie fine [26-31], la chimie macromoléculaire [32-35], la chimie minérale [3, 36-39], et récemment dans le domaine de la pétrochimie [17, 40-42]...

La CGI est basé sur l'adsorption de molécules de gaz. Le terme inverse signifie que la situation est inversée par rapport à la chromatographie analytique. En effet, en CGI les molécules injectées appelées molécules sondes sont parfaitement identifiées. Quant à la phase stationnaire bien définie en chromatographie analytique, elle est constituée en CGI du solide à analyser. Les temps de rétention des sondes sont le reflet de leur interaction avec la surface du solide et permettent d'accéder aux propriétés physicochimiques de la surface de ce solide. L'hétérogénéité énergétique, la morphologie et la nature chimique de la surface peuvent influencer l'adsorption des molécules sondes. Toutefois les interactions échangées entre la surface et les sondes dépendent fortement des quantités de molécules sondes injectées. C'est précisément ce qui distingue les deux méthodes employées en chromatographie gazeuse inverse :

- La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI) traduit les interactions entre la molécule isolée et la surface du solide étudié.
- La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie (CGI-CF) traduit les interactions d'une population de molécules sonde avec la surface du solide étudié.

VI.2 Chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI)

La chromatographie gaz inverse à dilution infinie (CGI-DI) consiste à injecter de très faible quantité de molécules sonde dans une colonne chromatographique contenant le solide à étudier. La dilution de ces molécules est telle que l'on considère qu'il n'y a pas d'interaction

intermoléculaire, et n'interviennent que les interactions molécules sondes-surface du solide à étudier.

Expérimentalement, on injecte des vapeurs de molécules sondes de façon à se situer dans le domaine représenté par la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption appelée domaine de Henry. Dans ce cas, le temps de rétention est indépendant de la quantité de sondes injectées.

Selon la nature de la sonde (apolaire, polaire, linéaire, ramifiée ou cyclique), plusieurs grandeurs thermodynamiques et superficielles peuvent être déterminées, comme les composantes dispersive et spécifique de l'énergie de surface, les composantes acide et basique et l'indice de morphologie.

VI.2.1 Mise en œuvre de la CGI-DI

De point de vue expérimental la grandeur mesurée est le temps de rétention t_r qui reflète le temps que la sonde met pour traverser la colonne en allant de l'injecteur au détecteur. A partir de ce temps, on calcule le temps net de rétention t_n , qui est le temps de rétention auquel on a soustrait le temps mort de la colonne t_0 . Ce dernier est déterminé par l'injection d'une molécule non retenue par le solide à étudier (méthane) (Figure I-5).

$$t_N = t_R - t_0 \quad (4)$$

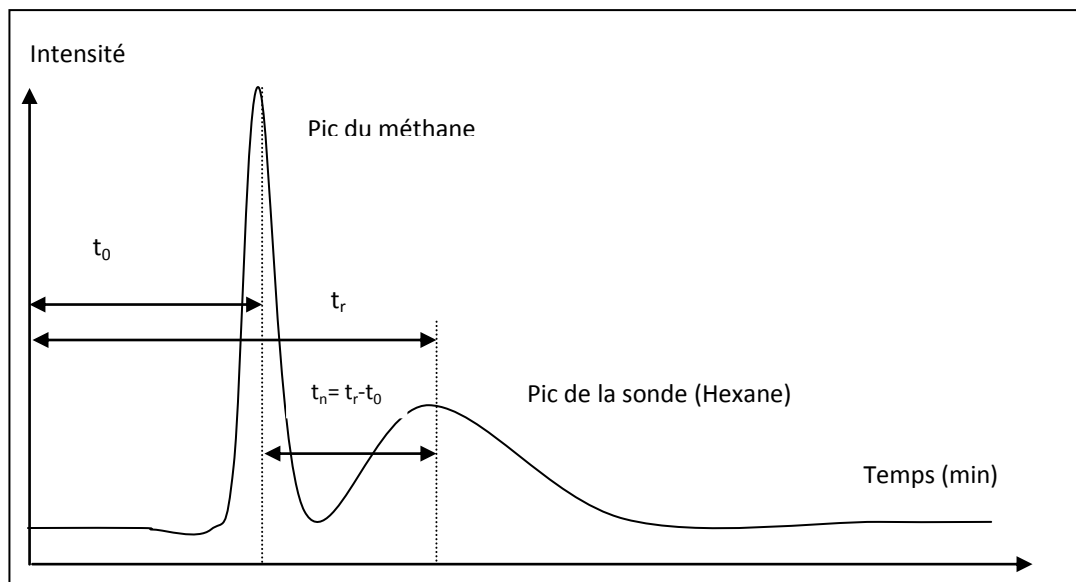


Figure I-5 : Détermination du temps net de rétention

Le volume net de rétention V_N permettant de déterminer les grandeurs thermodynamiques est lié au temps de rétention par la relation (5) :

$$V_N = D_C \times (t_R - t_0) \quad (5)$$

Où D_C est le débit corrigé lié au débit mesuré par un débitmètre suivant la relation :

$$D_C = D_m \cdot j \left(\frac{T_C}{T_a} \right) \left(\frac{\eta_{Ta}}{\eta_{Tc}} \right) \quad (6)$$

T_a et T_C sont respectivement les températures ambiante et de la colonne.

η_{Ta} et η_{Tc} les viscosités du gaz vecteur à la température considérée.

j : est le coefficient de James Martin qui prend en compte la compressibilité du gaz vecteur sous l'action de la perte de charge ΔP :

$$j = \frac{3 \left(1 + \frac{\Delta P}{P_{atm}} \right)^2 - 1}{2 \left(1 + \frac{\Delta P}{P_{atm}} \right)^3 - 1} \quad (7)$$

Avec ΔP la pression à l'entrée de la colonne et P_{atm} la pression à la sortie de colonne soit la pression atmosphérique, ce coefficient est toujours inférieur ou égal à 1 [43].

VI.2.2 Thermodynamique de la CGI-DI

La chromatographie en phase gazeuse à dilution infinie a été largement utilisée pour déterminer les paramètres thermodynamiques caractéristiques de l'interaction de gaz avec la surface d'un solide.

La chromatographie gazeuse inverse, impose que l'adsorption des sondes se fasse de manière réversible à la surface du support chromatographique étudié, et sans aucune interaction entre les molécules sondes injectées. Dans ces conditions, l'adsorption des sondes se faisant de manière réversible, les potentiels chimiques du gaz (μ_{ig}) et de la surface (μ_{is}) sont égaux :

$$\mu_{ig} = \mu_{is}$$

$$\text{Où : } \mu_{ig} = \mu_{ig}^\circ(T) + RT \ln(P_i)$$

En dilution infinie, la concentration du soluté en surface du solide σ_i (en mole.m⁻²) peut être reliée à la pression partielle P_i (en Pa) du soluté dans la phase gazeuse par une constante K indépendante de la pression :

$$k = \frac{\sigma_i}{p_i}$$

Les deux expressions précédentes permettent d'écrire :

$$\mu_{is} = \mu_{ig} = \mu_{ig}^{\circ} + RT \ln \frac{\sigma_i}{k}$$

Soit encore

$$\mu_{is} = \mu_{ig} = \mu_{ig}^{\circ} + RT \ln \sigma_i - RT \ln k$$

Quoi qu'il en soit, à dilution infinie, on peut envisager que la sonde adsorbée adopte un Comportement de gaz parfait dans un espace à deux dimensions. On établit ainsi l'équation D'état bidimensionnel :

$$\Pi \cdot A = n_s \cdot R \cdot T$$

Où : n_s est le nombre de moles adsorbées, A la surface du solide (m^2), et Π la pression bidimensionnelle ou pression de surface.

Pour un soluté i :

$$\sigma_i \frac{\Pi_i}{RT}$$

Le potentiel de la surface peut alors s'écrire :

$$\mu_{is} = \mu_{ig} = \mu_{ig}^{\circ} + RT \ln \Pi_i - RT \ln kRT$$

En supposant que l'état de référence soit représenté par P_0 et Π_0 , il vient :

$$\mu_{is} = \mu_{ig} = \mu_{ig}^{\circ} + RT \ln \Pi_i - RT \ln kRT + RT \ln \frac{\Pi_i}{\Pi_0}$$

Pour le gaz, on a :

$$\mu_{ig} = \mu_{ig}^{\circ} + RT \ln P_0 + RT \ln \frac{P_i}{P_0}$$

Posons :

$$\mu'_{is}(T) = \mu_{is}^{\circ}(T) - RT \cdot \ln \frac{KRT}{\Pi}$$

$$\mu_{ig}^{\circ}(T) = \mu'_{ig}(T) - RT \cdot \ln (P_0)$$

Ce qui conduit à :

$$\mu_{ig}(T) = \mu_{ig}^{\circ}(T) - RT \cdot \ln \frac{\Pi_i}{\Pi_0}$$

$$\mu_{ig}(T) = \mu_{ig}^{\circ}(T) - RT \cdot \ln \frac{P_i}{P_0}$$

$$\Delta \mu_i^{\circ} = \frac{\sigma \Delta G_i^{\circ}}{\partial_{ni}}$$

Pour une mole de sonde i adsorbée on obtient :

$$\Delta G_i^\circ = \Delta \mu_i^\circ(T) = \mu_{is}^\circ(T) - \mu_{ig}^\circ(T)$$

$$\Delta G_i^\circ = -RT \cdot \left(KRT \frac{P_0}{\Pi_0} \right)$$

Le calcul des grandeurs thermodynamiques nécessite le choix d'un état standard pour les molécules adsorbées. Dans la phase adsorbée, l'état des molécules est mal connu et toujours sujet à discussion. Si l'on considère que ces molécules adsorbées restent à l'état gazeux (et donc ne passent pas à l'état liquide), il existe deux états de référence possibles :

- **Etat standard de Kemball et Rideal (1946) [44]**

Les deux auteurs ont supposé que le soluté adsorbé occupait un volume $A \delta$ où δ symbolisait l'épaisseur de la couche d'adsorbable adsorbé, A la surface et que le soluté se comportait comme un gaz parfait. Ils en ont déduit pour une pression $P_{atm} = 1,013 \cdot 10^5$ Pa, une température $T = 273,15$ K et une épaisseur de $\delta = 6 \cdot 10^{-10}$ m que la pression d'étalement de référence π_0 était égale à $6,08 \cdot 10^{-5}$ N/m.

- **Etat standard de Boer (1952) [45]**

Dans ce second état de référence, la distance intermoléculaire dans l'état adsorbé égale à la distance moyenne entre deux molécules adsorbées dans l'état de référence thermodynamique tridimensionnel est pris en considération. Arbitrairement la distance prise comme référence est celle observée pour un gaz parfait, à 0 °C sous une pression de 1 atm. On en tire donc :

$$P_{atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad \text{et} \quad \pi_0 = 3,38 \cdot 10^{-4} \text{ N.m}^{-1}$$

a. L'enthalpie libre d'adsorption ΔG_a^0

Après un certain temps, t_r , le soluté émerge de la colonne. La chromatographie gazeuse permet d'apprécier les interactions soluté-surface solide en supposant que le soluté se comporte comme un gaz parfait (pas d'interaction entre les molécules de soluté). Il est alors possible d'établir une relation entre le volume net de rétention et l'enthalpie libre d'adsorption. Au cours de son séjour dans la colonne, la molécule passe de manière réversible de la phase adsorbée à la phase mobile où elle est entraînée par le gaz vecteur. Le temps de rétention s'écrit alors : $T_r = t_m \cdot (1 + K')$

Où K' représente le rapport du nombre de moles dans l'état adsorbé au nombre de moles dans la phase gazeuse.

Pour une tranche de colonne de section ∂A et de volume mort ∂V_m , le nombre de moles dans la phase gazeuse est $C\partial V$ et le nombre de moles dans la phase adsorbée est $\sigma\partial A$.

Si la colonne est homogène, on peut alors écrire :

$$\frac{\partial A}{\partial V_m} = \frac{S \cdot m}{V_m}$$

Où S est la surface spécifique et m la masse du support. K' s'exprime donc par :

$$K' = \frac{\sigma}{C} \cdot \frac{\partial A}{\partial V_m} = \frac{\sigma S m}{C V_m}$$

Où C est la concentration molaire volumique de la phase gazeuse en $\text{mole} \cdot \text{m}^{-3}$

Et σ la concentration de soluté à la surface du solide en $\text{mole} \cdot \text{m}^{-2}$

Or d'après les relations précédentes :

$$V_n = V_r - V_m \text{ avec } V_m = j \cdot D_{s,tm} \text{ et } V_r = j \cdot D_{s,tr} = j \cdot D_{s,tm}(1 + K')$$

On obtient donc :

$$V_n = K' V_m$$

$$\sigma = K \cdot P \text{ et } C = \frac{P}{RT} \text{ il vient : } K' = KRT \cdot \frac{Sm}{V_m}$$

L'énergie libre d'adsorption standard (ΔG°) est définie par l'énergie mise en jeu lors du transfert isothermique d'une mole de gaz d'adsorbât situé dans un état de référence correspondant à la pression P_0 à une forme adsorbée caractérisée par une pression partielle à l'équilibre P . On a donc :

$$\Delta G_a = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

A dilution infinie, il est difficile de mesurer la pression partielle à l'équilibre, mais elle peut être reliée au temps de rétention ou au volume de rétention dans la technique de chromatographie.

Comme nous opérons à dilution infinie, le volume de rétention V_n , dans la région de la loi de Henry est donné par :

$$V_n = A \cdot \frac{\Gamma}{C} A \Gamma R T / P$$

Avec $C = P/RT$

Où

C : concentration d'adsorbat en phase gazeuse (mol/cm³),

Γ : quantité adsorbée en phase stationnaire (mol/g),

T : température expérimentale,

R : constant des gaz parfaits.

A l'interface gaz - solide, la quantité adsorbée peut s'identifier avec l'excès superficiel de Gibbs :

$$\Gamma = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\pi}{d \ln P} \right) = \frac{p}{RT} \left(\frac{d\pi}{dP} \right) = \frac{\pi}{RT}$$

où π est la pression d'étalement du soluté adsorbé. Dans un état adsorbé de référence, $\pi = \pi_0$.

L'énergie libre d'adsorption peut donc être calculée à partir du volume de rétention :

$$-\Delta G_a^0 = RT \ln \left(\frac{V_n P_0}{S \cdot m_a \cdot \pi_0} \right) \quad (8)$$

Ou

$$-\Delta G_a^0 = RT \ln V_n + C \quad (9)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, S la surface spécifique du solide en m²/g, m_a la masse du solide introduite dans la colonne en gramme, π_0 la pression d'étalement de référence, P_0 la pression gazeuse de référence et C une constante dépendant de l'état de référence choisi pour les phases gazeuse et adsorbée.

D'un point de vue pratique, on s'affranchit très souvent de la constante C [46]. A savoir qu'au sein d'une famille d'homologues chimiques, le logarithme du volume de rétention net est une fonction linéaire du nombre n d'atomes de carbone du soluté pour n supérieur ou égal à 4.

En injectant un mélange de sondes n-alcanes dans la colonne contenant le solide à analyser, la pente de la droite obtenue lors du tracé de l'enthalpie libre d'adsorption $\Delta G = -RT \ln V_n$ en

fonction du nombre d'atomes de carbone pour chaque alcane, correspond à l'incrément d'enthalpie libre par groupe méthylène $\Delta G_a^{CH_2}$ (Figure I-6).

Dans cette étude, les enthalpies libres d'adsorption sont calculées à partir du volume net de rétention (équation 13) tout en négligeant la constante C.

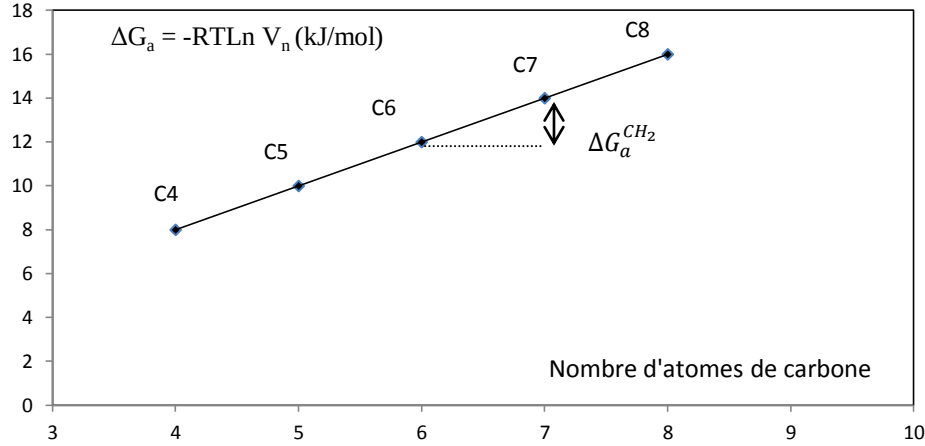


Figure I-6 : Détermination de l'enthalpie libre d'adsorption d'un groupement méthylène

b. L'enthalpie d'adsorption ΔH_{ads} et entropie d'adsorption ΔS_{ads}

L'enthalpie isostérique d'adsorption, ΔH_a , est la chaleur d'adsorption lorsque une mole d'adsorbât est adsorbée par une quantité de solide infinie sans changer la fraction de la surface couverte par l'adsorbât.

A partir du volume net de rétention mesuré à différentes températures, l'enthalpie d'adsorption en dilution infinie est donnée par la relation suivante :

$$-\Delta H_s = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{ads}}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\partial (R \ln V_n)}{\partial \frac{1}{T}} \quad (10)$$

A partir de la droite $R \ln(V_N) = f(1/T)$ et plus particulièrement de la pente de cette droite, on peut alors remonter à l'enthalpie d'adsorption.

Connaissant l'enthalpie et l'enthalpie libre d'adsorption d'une sonde et en appliquant l'équation suivante, nous pouvons en déduire l'entropie d'adsorption :

$$\Delta S_{ads} = \frac{\Delta H_s}{T} - \frac{\Delta G_{ads}}{T} \quad (11)$$

VI.2.3 La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d

D'après les travaux de Fowkes [47], le travail d'adhésion W_a^D entre deux surfaces échangeant des interactions uniquement de type dispersif s'écrit :

$$W_a^D = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} \quad (12)$$

Avec γ_s^d et γ_L^d respectivement les composantes dispersives de l'énergie de surface du solide et de la sonde.

Pour un système solide constitué uniquement de groupement méthylène, l'équation 12 devient :

$$W_a^D(CH_2) = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (13)$$

Où γ_{CH_2} est l'énergie de surface d'un solide formé uniquement de groupements méthylène - le polyéthylène - $\gamma_{CH_2} = 35,6 - 0,058 (T - 20)$ avec T la température en °C.

D'autre part Yan et al [48] montre que le travail d'adsorption des alcanes linéaires est proportionnel à l'énergie libre d'adsorption :

$$\Delta G_a^{CH_2} = N_A \cdot a_{CH_2} \cdot W_a^D(CH_2) \quad (14)$$

N_A est le nombre d'Avogadro.

a_{CH_2} est l'aire occupée par le groupement méthylène adsorbé (0,06 nm²). Elle a été estimée à partir de la liaison séparant deux atomes de carbone dans une liaison C-C et la distance séparant deux alcanes.

$\Delta G_a^{CH_2}$ est l'enthalpie libre d'adsorption d'un groupement méthylène donnée par l'équation :

$$\Delta G_a^{CH_2} = -RT \ln \frac{V_{n(n)}}{V_{n(n+1)}} \quad (15)$$

Où V_n et V_{n+1} sont les volumes nets de rétention des alcanes avec n et n+1 atome de carbone.

On peut alors établir la formule de Dorris et Gray [49] :

$$\Delta G_a^{CH_2} = 2 \cdot N_A \cdot a_{CH_2} \cdot \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_{CH_2}} \quad (16)$$

Soit en tenant compte de l'équation 15 :

$$\gamma_s^d = \frac{\left(RT \ln \frac{V_{n(n+1)}}{V_{n(n)}} \right)^2}{4 \cdot N_A^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}} \text{ en } mJ/m^2 \quad (17)$$

L'étude de l'adsorption de molécules linéaires d'alcane permet alors de déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface.

N'omettons pas toutefois que la méthode de Dorris et Gray est basée sur différentes hypothèses et ne s'applique pas lorsque l'adsorbant n'est pas plan à l'échelle moléculaire et/ou lorsqu'il est énergétiquement hétérogène.

L'hypothèse selon laquelle la surface d'un solide est plane à l'échelle moléculaire est rarement satisfaite.

L'injection de sondes cycliques ou ramifiées permet alors la détermination d'un indice de nanomorphologie reflétant l'écart à cette planéité [50, 51].

VI.2.4 L'indice de morphologie

La surface réelle d'un solide à l'échelle moléculaire est très rarement plane. En effet à la surface des solides existent très fréquemment des défauts de structures (marches cristallines, lacunes, joints de grain...), des molécules adsorbées polluantes, des fractures ou dislocation de la structure cristalline. Ces irrégularités de surface sont très souvent apparentées à des sites d'adsorption très actifs engendrant ainsi l'hétérogénéité énergétique de la surface.

L'accessibilité de la surface d'un solide dépend fortement à la fois de la rugosité de la surface elle-même mais également de l'encombrement stérique des molécules injectées. Une molécule cyclique ou ramifiée a tendance, par exemple, à s'adsorber plus difficilement dans un pore qu'une petite molécule linéaire.

Pour rendre compte de ces effets de rugosité, la CGI-DI apporte des renseignements forts utiles pour estimer la nanomorphologie de la surface d'un solide à travers un indice de morphologie $I_M(X_t)$ proposé par Balard et al [50].

Le paramètre (X_t) proposé par BRENDLE [52] est une grandeur qui traduit le nombre de groupements CH_2 et CH_3 que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière que la molécule ramifiée. Il est basé sur les indices de topologie de Wiener "w" [53] et calculé pour chaque molécule apolaire par la relation suivante :

$$X_t = 1,8789 w^{0,3271} \quad (18)$$

w : est l'indice de Wiener, relatif à la somme des distances, exprimée en nombre de liaisons C-C entre chaque couple d'atomes de carbone constituant la molécule.

Dans le cas d'une surface rugueuse, les enthalpies libres d'adsorption des sondes cycliques et ramifiées sont nettement en dessous de celles des alcanes linéaires. L'indice de morphologie $I_M(X_t)$ selon Balard, tient compte de la diminution de l'énergie libre d'adsorption, $-\delta(\Delta G_a^M)$, calculée en soustrayant l'énergie libre d'adsorption de la sonde ramifiée ou cyclique à l'énergie libre d'adsorption de l'alcane linéaire comptant le même nombre d'atomes de carbone ou, plus simplement, ayant le même (X_t) (Figure I-7). Cet indice est donné par l'équation :

$$I_M(X_t) = e^{\frac{-\delta(\Delta G_a^M)}{RT}} \quad (19)$$

Le terme $-\delta(\Delta G_a^M)$ correspond à la contribution du facteur morphologique à la perte d'énergie d'interaction pour un alcane cyclique ou ramifié par rapport à l'alcane linéaire équivalent en nombre d'atomes de carbone.

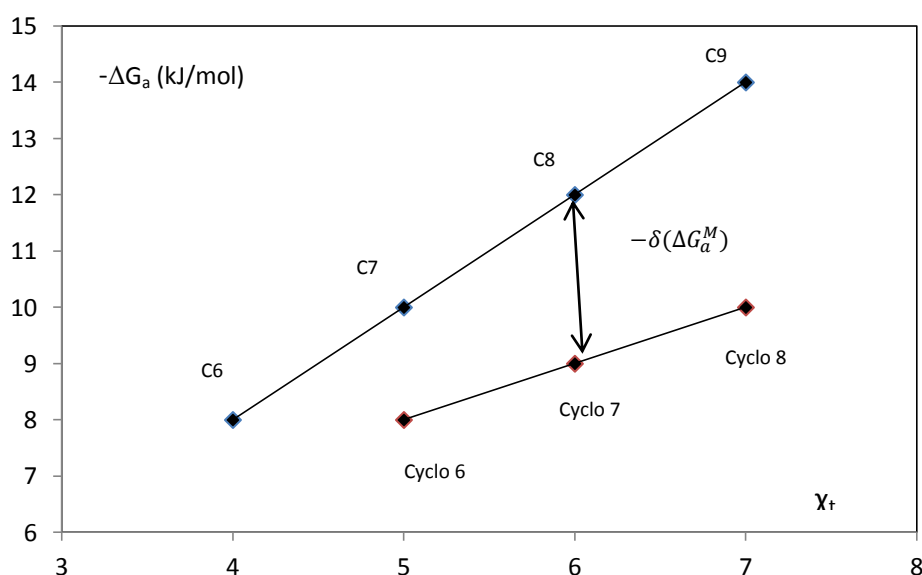


Figure I-7 : Détermination de l'indice de morphologie

Si la surface du solide peut être considérée comme plane à l'échelle moléculaire, $I_M(X_t)$ tend vers 1, plus la rugosité de la surface augmente plus $I_M(X_t)$ décroît rapidement jusqu'à des valeurs de l'ordre de 0,1 pour certains solides.

C'est ce calcul qui sera utilisé lors de la détermination des indices de morphologie dans ces travaux.

L'injection de sondes cycliques ou ramifiées permet donc d'estimer la rugosité et plus particulièrement la morphologie de la surface du solide.

L'injection de sondes polaires, quant à elle, va nous donner accès à la composante spécifique de l'énergie de surface du solide [54].

VI.2.5 La composante spécifique de l'énergie de surface I_{SP}

Les interactions spécifiques incluent tous les types d'interactions à l'exception des interactions dispersives. Pour les oxydes métalliques, ce sont les interactions acide-base qui sont le plus souvent déterminantes dans leur comportement [50].

Les interactions échangées par une sonde polaire comportant un hétéroatome (Cl, O, N ...) ou des liaisons multiples peuvent être séparées en deux termes, les interactions dispersives et spécifiques :

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{sp} \quad (20)$$

Expérimentalement, pour estimer ces enthalpies libres spécifiques d'adsorption, nous injectons des molécules acides ou basiques respectivement pour sonder le caractère basique ou acide de la surface du solide étudié. L'enthalpie libre d'adsorption mesurée correspond à la somme des interactions dispersives et spécifiques.

A partir de la droite obtenue lors de l'injection de molécules sondes d'alcane linéaires, par simple différence entre l'énergie totale obtenue par injection de la sonde polaire et celle liée aux interactions dispersives échangées entre la surface du solide et la molécule sonde apolaire, nous pouvons estimer la composante spécifique I_{SP} .

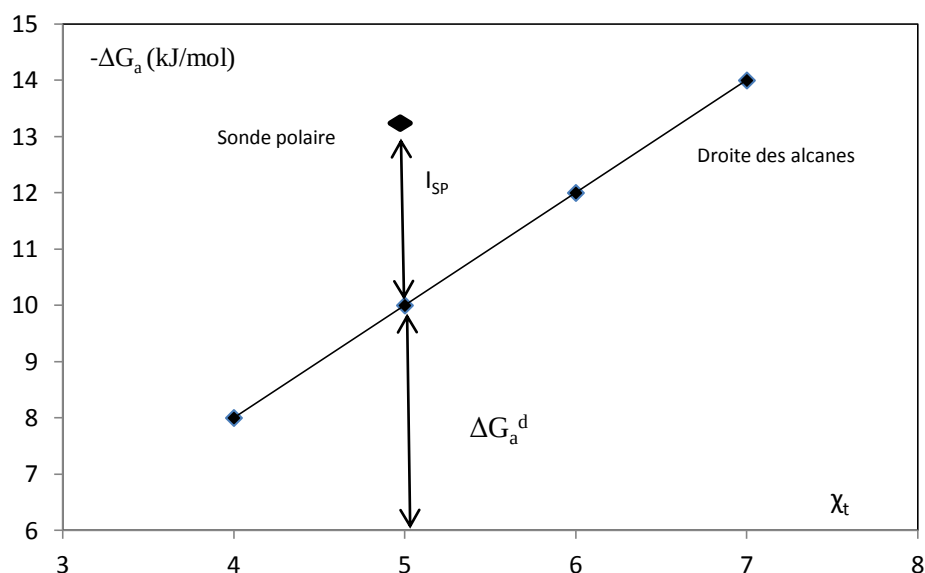


Figure I-8 : Détermination de la variation de l'enthalpie libre spécifique (I_{sp}) d'une sonde polaire en fonction de son paramètre χ_t .

Brendlé et al [52] a pu élargir le concept d'indice de topologie (χ_t) aux sondes polaires, (Tableau I-1).

Tableau I-1 : paramètres χ_t des sondes polaires

Sonde polaire	χ_t
Chloroforme	3,21
Acétone	3,61
THF	4,79
Diéthyléther	4,77

VI.2.6 Les constantes d'acidité et de basicité de surface

Les interactions acide-base interviennent très fréquemment dans de nombreux phénomènes comme la dispersion d'un solide dans un milieu organique, la mouillabilité, la catalyse, le renforcement ou encore l'adhésion.

Pour quantifier ce genre d'interaction, il suffit d'injecter des molécules sondes acide ou basique au sens de Lewis permettant ainsi d'estimer l'enthalpie d'adsorption de ces molécules sondes. Toutefois, pour déterminer le caractère acide ou basique de la surface d'un solide, deux approches sont envisageables :

- L'approche de Drago (1965)

Ce modèle [55] relie l'enthalpie d'adsorption de la molécule sonde acide ou basique à un paramètre électrostatique E et à un paramètre covalent C défini pour le solide et la sonde.

$$-\Delta H^{AB} = E_A E_B + C_A C_B \quad (21)$$

Où A et B représentent respectivement l'acidité et la basicité.

Le seul inconvénient de cette approche est qu'elle ne tient pas en compte le caractère amphotère possible des molécules sondes.

- L'approche de Gutmann (1966)

L'équation de Gutmann [56] relie l'enthalpie d'adsorption à deux paramètres symbolisant la capacité à la fois du solide et de la sonde à donner ou à accepter des électrons.

$$\Delta H = \frac{AN_1 DN_2}{100} + \frac{AN_2 DN_1}{100} = K_A DN_2 + K_B AN_2 \quad (22)$$

Où 1 et 2 représentent respectivement le solide et la sonde.

K_A et K_B les paramètres acide et basique du solide.

Les paramètres AN_2 DN_2 sont connus et sont facilement accessibles dans la littérature.

La transformée linéaire de cette équation permet de calculer les deux paramètres K_A et K_B

$$\frac{-\Delta H^{SP}}{AN_2} = \frac{DN_2}{AN_2} K_A + K_B \quad (23)$$

Contrairement à l'approche de Drago, cette approche peut s'appliquer à des systèmes amphotères ; c'est d'ailleurs la raison pour laquelle ce modèle est le plus employé surtout en CGI-DI.

VI.2.7 Les limites de la CGI-DI

La CGI-DI est une méthode de caractérisation de surface, qui comme on vient de le voir dans les chapitres précédents, permet suivant la nature de la molécule sonde injectée de remonter à différents paramètres thermodynamiques comme les composantes dispersive ou spécifique de l'énergie de surface, les enthalpies libres d'adsorption, les enthalpies d'adsorption, les entropies d'adsorption, les indices de morphologie et les constantes d'acidité et de basicité de surface.

Toutefois ces grandeurs thermodynamiques ne sont valables que pour une surface parfaite, c'est-à-dire une surface pour laquelle le potentiel d'interaction reste constant d'un site d'adsorption à un autre. Or aucune surface réelle d'un solide ne peut être considérée comme vraiment homogène et la présence de sites ayant différents potentiels d'interaction, va nécessairement influencer les propriétés mesurées par CGI-DI au travers d'une variation importante du temps de résidence de la sonde sur les différents sites visités en fonction de leurs énergies d'interaction.

En conséquence, les données thermodynamiques délivrées par la CGI-DI sont plus représentatives des sites les plus énergétiques sur la surface du solide étudié. A l'inverse, la chromatographie gazeuse inverse à concentration finie (CGI-CF) offre une description plus satisfaisante de l'ensemble des sites recouvrant la surface du solide.

VI.3 Chromatographie gazeuse inverse à concentration finie (CGI-CF)

La CGI-CF consiste à recouvrir la surface solide d'une monocouche théorique par injection d'un volume donné de la sonde à l'état liquide (les volumes injectés peuvent varier d'une fraction de microlitre à une dizaine de microlitres en fonction de l'aire d'adsorption du solide contenu dans la colonne). Ainsi tous les sites énergétiques présents à la surface du solide prennent part au processus d'adsorption. Mais alors, les interactions sonde-sonde, dans ce cas, ne peuvent plus être négligées contrairement à celui de la CGI-DI.

La CGI-CF peut se décliner selon deux techniques, la méthode de l'élution au point caractéristique et la méthode par analyse frontale. Lors de notre étude, seule la première a été mise en oeuvre et sera décrite.

VI.3.1 Méthode de l'élution au point caractéristique**VI.3.1.1 Principe**

La méthode d'élution au point caractéristique "Elution Characteristic Point method" (ECP) consiste à injecter quelques microlitres de molécules sondes à l'état liquide afin d'analyser le front diffus du pic chromatographique.

Ces pics, contrairement à ceux rencontrés en CGI-DI, sont fortement déformés. Cela s'explique par le fait que les dernières molécules sortant de l'injecteur arrivent sur une surface déjà saturée par la sonde et ne sont pas retenues.

Lors de l'injection de quantités croissantes de molécules sondes, nous observons très fréquemment la superposition des fronts diffus comme le montre la figure I-9.

Cette caractéristique est propre aux isothermes de type II ou type IV.

Suivant la forme des fronts des pics chromatographiques, Conder [43] a montré qu'il était possible de remonter aux types d'isothermes d'adsorption.

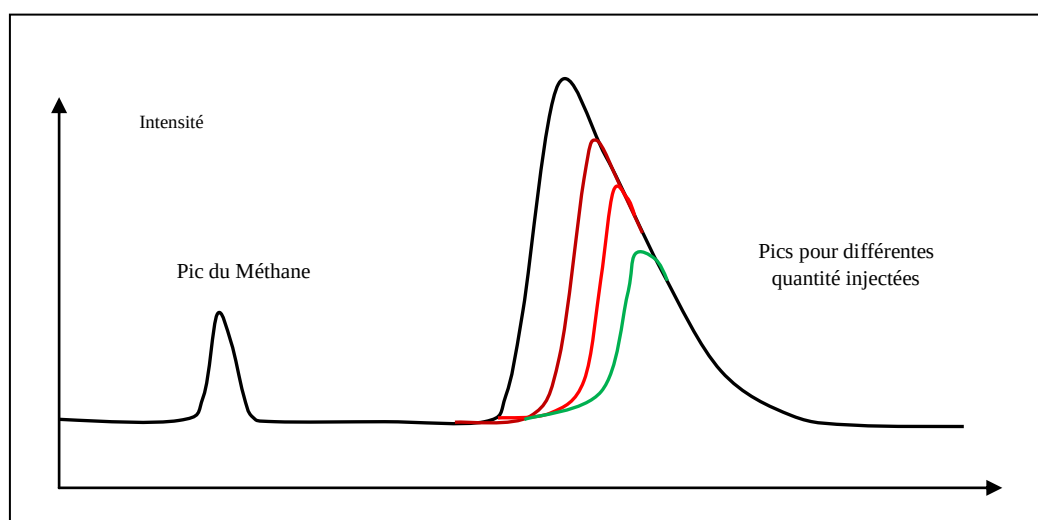


Figure I-9 : Forme des fronts des pics chromatographiques suivant les quantités injectées

VI.3.1.2 Indice d'irréversibilité

Avant de passer à l'exploitation du chromatogramme expérimental, il convient de considérer un point important. A la surface d'un solide il existe toujours des sites de très haute énergie. Ceci fait que même si le signal paraît être revenu expérimentalement à la ligne de base, on ne peut exclure qu'une faible fraction des molécules reste fixée irréversiblement à la surface du solide. Pour s'en assurer, à la fin de l'analyse, on augmente la température du four pour atteindre une température bien supérieure à la température d'analyse. Un second pic est alors observé correspondant à la thermodésorption des molécules fortement fixées, à la surface du solide, à la température d'analyse (Figure I-10).

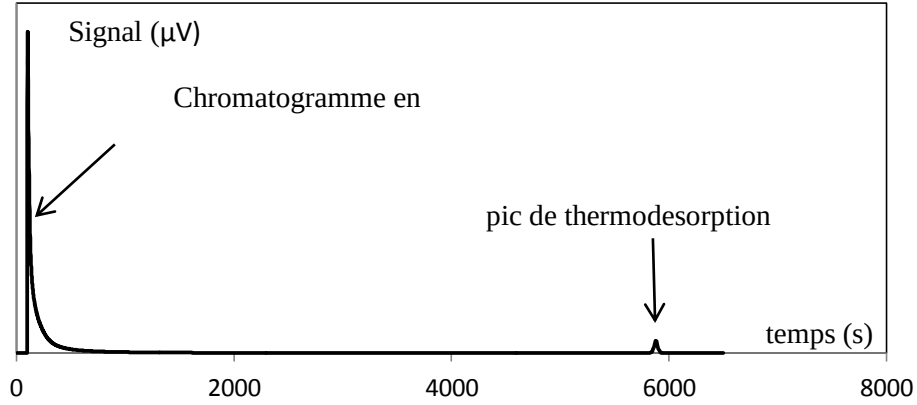


Figure I-10 : Chromatogramme expérimental et le pic de thermodesorption associé.

Selon la sonde injectée, l'aire relative du pic de thermodesorption peut varier de 0 à une dizaine de pourcents de l'aire du pic chromatographique.

En associant l'analyse isotherme et la thermodesorption, nous avons accès à une estimation de la proportion de sites de très haute énergie, sites qui jouent un rôle important dans certaines applications comme le renforcement des élastomères ou la catalyse. Le rapport de l'aire du pic de thermodesorption à l'aire totale égale à la somme des aires des deux pics procure un indice d'irréversibilité I_{irr} donné par la relation suivante :

$$I_{irr} = \frac{S_{th}}{(S_{rv} + S_{th})} \quad (24)$$

S_{rv} aire du pic chromatographique ou aire réversible

S_{th} aire du pic de thermodesorption

Nous allons voir maintenant comment exploiter le pic chromatographique.

VI.3.1.3 Détermination de l'isotherme d'adsorption en CGI-CF par l'ECP

La méthode d'élution au point caractéristique permet l'acquisition de l'isotherme de désorption à partir d'un seul pic chromatographique [43] par analyse du front descendant de ce dernier.

La dérivée première de l'isotherme peut être calculée à partir du temps de rétention net et de la hauteur du signal en accord avec l'équation suivante :

$$\left(\frac{\partial N_{des}}{\partial P} \right)_{L, t_r} = \frac{D_c(t_r - t_0)}{mRT} \quad (25)$$

N_{des} : le nombre des molécules sonde désorbées.

P : la pression partielle de la sonde à la sortie de la colonne, directement liée à la hauteur du signal.

t_r : le temps de rétention de la sonde et t_0 : le temps de rétention du méthane.

D_c : le débit corrigé.

m : la masse du solide contenu dans la colonne.

L : la longueur de la colonne.

L'équation 25 s'intègre facilement et permet d'accéder à la quantité désorbée au temps t_r :

$$N_{des} = \frac{D_c}{m.R.T} \int_0^p t_r dp \quad (26)$$

Il advient qu'au point du chromatogramme correspondant au temps t_r , l'aire S_{des} est proportionnelle à la quantité de sonde désorbée N_{des} et la hauteur du signal est proportionnelle à la pression relative (Figure I-11). Connaissant la quantité de sonde désorbée pour différentes valeurs de pressions relatives, le tracé de l'isotherme de désorption de la sonde à la surface du solide est ainsi aisément réalisable.

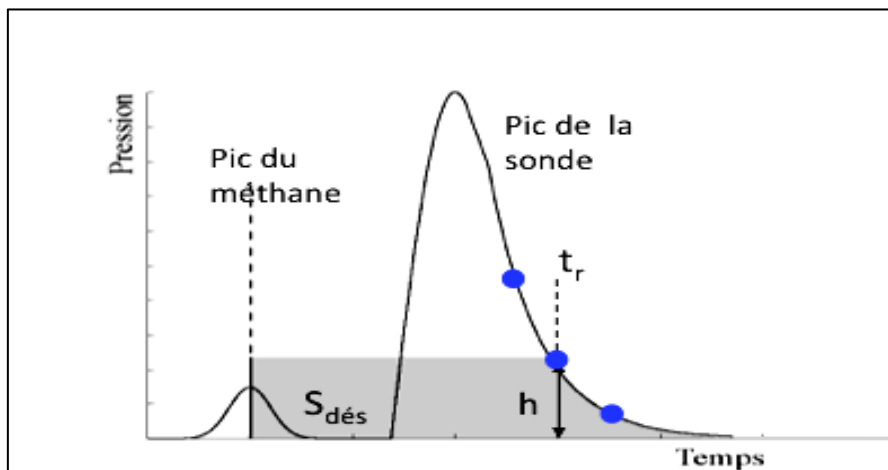


Figure I-11 : Détermination de l'isotherme de désorption selon la méthode ECP.

A partir de l'isotherme de désorption, plusieurs données peuvent être obtenues comme la surface spécifique, la constante BET (annexe -A-) et la constante de Henry.

VI.3.1.4 Calcul des fonctions de distribution des énergies des sites d'adsorption**a. Notion d'hétérogénéité de surface d'un solide**

L'hétérogénéité énergétique de surface d'un solide est une notion très difficilement mesurable qui intervient de manière prépondérante dans le mécanisme de l'adsorption. L'origine, de cette hétérogénéité énergétique de surface est très souvent liée à de multiples paramètres. La nature chimique de surface, la densité de groupements fonctionnels peuvent engendrer une hétérogénéité énergétique, mais aussi les défauts de structures ainsi que les molécules polluantes adsorbées à la surface.

Tous ces paramètres qui engendrent l'hétérogénéité sont susceptibles d'influencer la capacité d'interaction du solide avec les molécules sondes. Il est évident que les propriétés superficielles d'un solide sont indirectement dictées par l'hétérogénéité énergétique.

Il apparaît ainsi que la notion d'énergie globale de surface d'un solide, telle qu'elle est utilisée habituellement, n'a qu'un caractère statistique qui caractérise un comportement macroscopique global du solide étudié, elle perd ainsi tout son sens au niveau microscopique.

Il est donc d'un intérêt évident de disposer de méthodes permettant au minimum d'estimer, voire de mesurer l'importance de l'hétérogénéité de surface d'un solide sous la forme notamment de fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption obtenus par la méthode CGI-CF.

b. Notion d'isotherme complexe

Considérons une surface hétérogène constituée de domaines homogènes de tailles finies, en nombres finis, chacun étant caractérisé par une énergie caractéristique d'adsorption et formant un patchwork à la surface du solide comme l'illustre la figure I-12

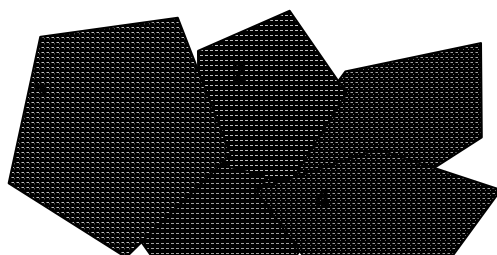


Figure I-12 : Représentation schématique d'une surface hétérogène "patchwork"

Si la taille des domaines est grande devant la taille des molécules sondes adsorbées, pas d'effet notable de frontière, il est raisonnable de considérer que l'isotherme globale est égale à

la somme des contribution de chaque isotherme locale correspondant à chacun des domaines homogènes du point de vue de l'adsorption [57, 58].

Ainsi, l'estimation de l'hétérogénéité de surface d'un solide, à partir des fonctions de distribution des énergies d'adsorption, est basée généralement sur le modèle de l'adsorption physique qui admet que l'isotherme globale peut être considérée comme la somme des isothermes locales [58, 59].

$$N(P, T) = N_0 \cdot \sum_{i=1}^n \theta^i(P, T) \cdot \chi(i) \quad (27)$$

Où

$N(P, T)$ est l'isotherme d'adsorption mesurée

N_0 est le nombre total de sites d'adsorption de la surface hétérogène étudiée.

$\theta^i(P, T)$ est le taux de recouvrement relatif des sites du i ème domaine, à une pression P et une température absolue T .

$\chi(i)$ est nombre de sites des i ème domaines présentant la même énergie d'interaction.

n le nombre nécessaire de domaines homogènes pour d'écrire l'ensemble de la surface hétérogène, sachant qu'un même domaine homogène peut correspondre à un ensemble de domaines plus petits de mêmes caractéristiques du point de vue de l'adsorption.

c. Notion de l'isotherme locale

Concernant les isothermes locales, elles sont définies, en règle générale, comme des isothermes de type de Langmuir (adsorption en monocouche) c'est à dire que l'on écrit :

$$\theta^i(P, T) = \frac{B \cdot P}{1 + B \cdot P} \quad (28)$$

Avec B est la constante de Langmuir

Sur la figure I-13 nous représentons une isotherme d'adsorption de Langmuir en fonction de la pression et en fonction du logarithme de cette même pression partielle.

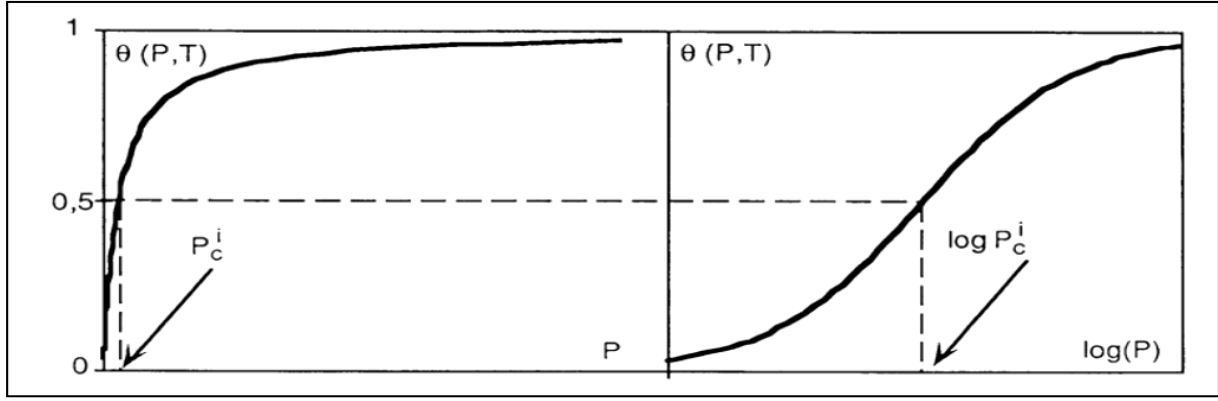


Figure I-13 : Evolution du taux de recouvrement pour une isotherme locale de Langmuir en fonction de la pression P et de son logarithme.

Nous voyons que l'isotherme, en fonction du logarithme de la pression, présente un point d'inflexion à une pression relative P_c que nous appellerons pression caractéristique de l'isotherme, correspondant à une probabilité que le site soit recouvert à 50%.

d. Notion d'échelle d'énergie

L'équation (31) peut être réécrite sous une forme où les coefficients de distribution et les isothermes locales apparaissent comme des fonctions de l'énergie caractéristique des domaines correspondants. L'isotherme globale peut alors être écrite sous la forme de la série ci-après pour un nombre fini de domaines et donc une distribution discrète des énergies caractéristiques :

$$N(P, T) = N_0 \cdot \int_{\Omega} \theta(\varepsilon, T, P) \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (29)$$

Où

$\chi(\varepsilon)$ la fonction de distribution de l'énergie d'adsorption (FDAE) décrivant les énergies qui existent à l'interface solide-gaz et Ω le domaine physique de l'énergie d'adsorption exploré, ε l'énergie caractéristique liée aux mesures de pression [42, 59] par l'équation :

$$\varepsilon = -RT \ln \left(\frac{P}{K} \right) \text{ avec } K = C \cdot 10 \sqrt{M \cdot T} \quad (30)$$

Où M est le poids moléculaire de la sonde, T est la température absolue expérimentale (K), C une constante dépendant de la pression: $C=1,76 \cdot 10^4$ quand la pression est donnée en torr et $C=2,346 \cdot 10^3$ quand la pression est donnée en kPa.

C'est à partir de l'analyse de la forme de cette isotherme corrigée de l'adsorption multicouche que nous allons pouvoir accéder à la fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption de la sonde considérée.

D'un point de vue mathématique, la résolution de l'équation intégrale (28), ci-dessus, n'est pas une tâche facile, car elle n'admet pas une solution unique. De nombreux auteurs décrivent des solutions approchées passant par une approximation de cette fonction dans l'espace des énergies caractéristiques ε des sites d'adsorption. Cependant, la forme approchée la plus simple de l'isotherme locale, est *l'approximation de la condensation* (fonction en escalier). Selon cette hypothèse, à chaque marche correspond un type de site, la hauteur de la marche étant proportionnelle au nombre de sites[60].

e. Approximation de la condensation

Cette approximation [77-79] adoptée par Roginsky suppose que lorsque la pression mesurée est inférieure à la pression caractéristique, la probabilité d'occupation d'un site est nulle, par contre au dessus de cette pression elle est égale à 1 et à $\frac{1}{2}$ lorsqu'elles sont égales.

$$\begin{aligned}\theta_{CA}(\varepsilon_c, P_m, T_m) &= 0 & \text{si } P_m < P_c \\ \theta_{CA}(\varepsilon_c, P_m, T_m) &= \frac{1}{2} & \text{si } P_m = P_c \\ \theta_{CA}(\varepsilon_c, P_m, T_m) &= 1 & \text{si } P_m > P_c\end{aligned}$$

En d'autre terme, les molécules sondes sont adsorbées quand leur énergie d'adsorption est plus basse que celle du site (ε_c) et nulle dans le cas où elle est supérieure à (ε_c).

La fonction de distribution $\chi_{CA}(\varepsilon)$ dans le cadre de l'approximation de la condensation (FDAC) est directement reliée à la dérivée première de l'isotherme d'adsorption par l'équation suivante :

$$\chi_{CA}(\varepsilon) = \frac{1}{N_0 RT} p'^{\frac{dN'(P', T)}{dP'}} \quad (31)$$

N' et P' sont respectivement la quantité de sondes désorbées et la pression à l'équilibre corrigées de l'adsorption multicouches, N_0 la quantité d'adsorbat nécessaire pour former la monocouche, R constante universelle des gaz parfaits et T , la température de mesure.

Toutefois, l'approximation de la condensation n'est acceptable qu'au voisinage du zéro et ne devient plus valable pour des températures au dessus de la température ambiante, qui est généralement nécessaire pour effectuer une analyse en CGI-CF. D'où la nécessité de trouver

une autre approximation de l'isotherme locale. C'est le but de la méthode de Rudzinski-Jagiello [58].

f. Approximation de Rudzinski-Jagiello[58, 59]

L'approximation de la condensation est valable pour des faibles températures, alors que les températures usuellement employées en chromatographie gazeuse inverse sont supérieures à 40 °C pouvant atteindre des températures de l'ordre de 350 °C.

A ces températures élevées Rudzinski et Jagiello ont constaté que la dérivée de l'isotherme locale s'annule très rapidement pour des énergies d'adsorption proches de l'énergie caractéristique ε_C du site d'adsorption.

Cette approximation (Annexe –B-) conduit au calcul d'une fonction de distribution plus proche de la fonction de distribution réelle à travers un développement limité autour de ε . Il est donc possible d'obtenir une expression de $\chi(\varepsilon)$ uniquement à partir des dérivées paires de $\chi_{CA}(\varepsilon)$ de la FDCA, selon l'équation suivante :

$$\chi(\varepsilon) = \sum_{j=0}^{+\infty} (RT)^{2j} b_{2j} \cdot \chi_{CA}^{2j}(\varepsilon) \text{ avec } b_0 = 1 \text{ et } b_{2j} = (-1)^j \frac{\pi^{2j}}{(2j+1)!} \quad (32)$$

Mais le développement limité (36) est uniquement valable s'il n'y a pas d'interactions entre molécules adsorbées. Récemment, une méthode a été développée, permettant de prendre en considération l'énergie latérale des interactions et qui donne accès à la FDCA corrigée prenant en compte cette interaction. Ainsi, l'équation locale de Langmuir peut être utilisée [42]. Cette approche est basée sur la décomposition de l'extrapolation des FDCA en deux composantes homogène et hétérogène de la surface du solide pour une sonde utilisée dont un exemple est donné par la figure I-14.

Cette décomposition permet l'accès à un indice d'hétérogénéité I_{hete} , égal au rapport entre la composante de la surface homogène (A_{Homo}) et la surface totale de la FDCA expérimentale FDCA (A_{exp}) (Figure I-14). Ainsi, I_{hete} est donné par la relation suivante :

$$I_{hete} = \frac{A_{exp} - A_{homo}}{A_{exp}} \quad (33)$$

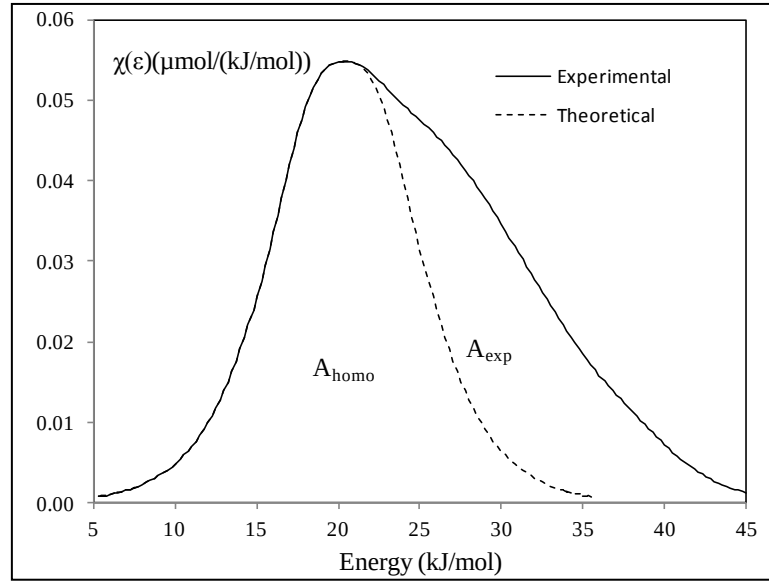


Figure I-14 : Détermination de l'indice d'hétérogénéité pour les roches pétrolières.

Il est possible d'appliquer l'approximation de Rudzinski-Jagiello jusqu'à l'ordre 4 (appelée FDRJ), en utilisant une méthode de calcul basée sur les transformées de Fourier pour accéder aux dérivées paires de la FDCA[59]. Rappelons simplement que les séries de Fourier sont du type :

$$\chi_{CA}(\varepsilon) = A_0 + \sum_{n=1}^N A_n \sin(n\omega\varepsilon_c) + \sum_{n=0}^N B_n \cos(n\omega\varepsilon_c) \quad (34)$$

Cette méthode particulièrement performante permet un filtrage aisé du bruit expérimental qui, rappelons le, peut induire des fluctuations plus importantes que le signal lui même au niveau de la dérivée énième.

Cette méthode suppose donc pouvoir calculer la FDCA à partir du chromatogramme obtenu dans les conditions de la chromatographie à concentration finie et d'être capable d'effectuer la dérivation multiple de cette fonction de distribution FDCA, sans amplifier le bruit instrumental.

VI.4 Etat de l'art sur les travaux en CGI sur les roches pétrolières

La chromatographie gazeuse inverse est devenue une méthode performante pour la détermination des propriétés énergétiques superficielles des roches pétrolières, et la quantification des interactions entre la surface de la roche et les fluides qui existent dans un réservoir de pétrole (hydrocarbure, eau).

Dans une étude effectuée par Arsalan et al [41], la chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie a permis de fournir des informations sur l'évolution des propriétés de surface de deux roches gréseuses (Ottawa sand et Berea sandstone) sous l'influence de l'humidité et de la température, les force responsables de l'attraction à l'interface roche-fluide de réservoir ont été quantifiées et tracées (Figures I-15 et I-16).

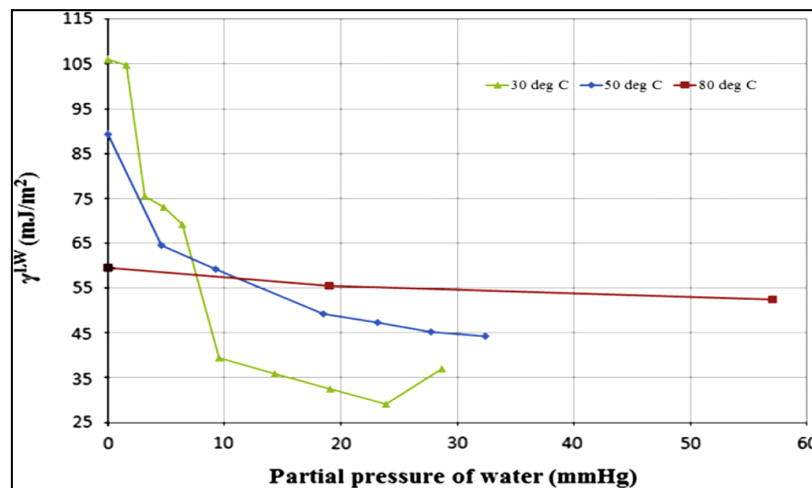


Figure I-15 : Effet de l'humidité sur la composante dispersive de l'énergie de surface de Berea sandstone, déterminée à différentes températures [41].

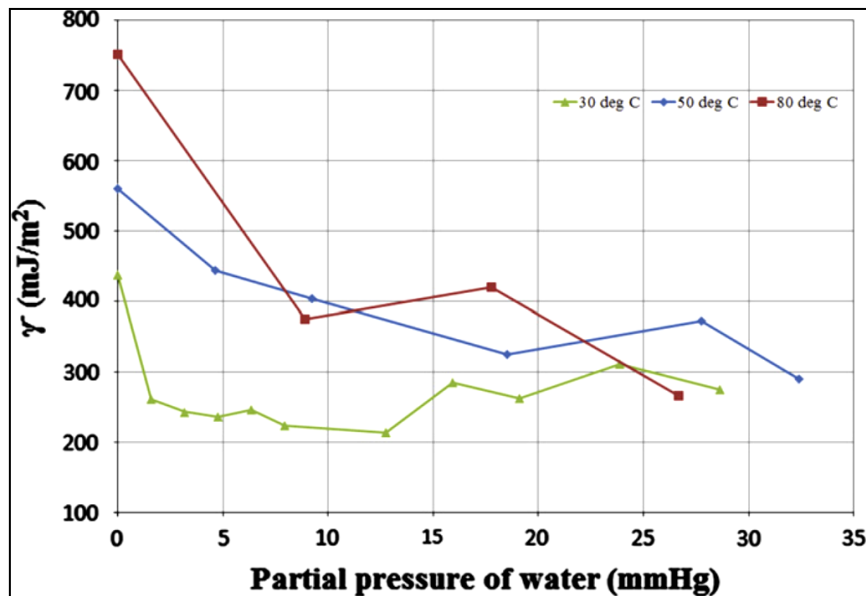


Figure I-16 : Effet de l'humidité sur la constante de basicité de l'énergie de surface de Berea sandstone, déterminée à différentes températures [41].

Les auteurs ont constaté qu'avant humidification, la composante dispersive de l'énergie de surface (notée γ^{LW} dans la figure I-15) diminue avec l'augmentation de la température, alors que les constantes d'acidité et basicité montrent une évolution contrastée. Dans le cas de la roche Berea sandstone, la composante de basicité augmente avec l'augmentation de la température, ceci est expliqué par la désactivation des groupements fonctionnels responsables des interactions acido-basique avec les sondes injectées.

Après humidification, à une température d'analyse donnée, les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface, pour les deux roches, diminuent de façon significative à mesure que le taux d'humidité augmente. Ceci prouve que les molécules d'eau jouent un effet d'écran protecteur des sites les plus énergétiques à la surface des deux roches, empêchant les molécules sondes d'accéder aux sites. Les propriétés acido-basiques montrent la même évolution, sauf à des taux d'humidité élevés, les sondes polaires commencent à se dissoudre dans les couches d'eau formées sur la surface des roches étudiées. Ce qui conduit à une évolution contrastée des propriétés acido-basiques.

Dans une autre étude effectuée par le même auteur [17], la chromatographie gazeuse inverse a été utilisée à dilution infinie pour la caractérisation des propriétés énergétiques superficielles des deux roches carbonatées (calcite et dolomite). L'évolution de la composante dispersive et

des propriétés acido-basiques de l'énergie de surface a été déterminée en fonction de la température et du taux d'humidité (Figures I-17 et I-18).

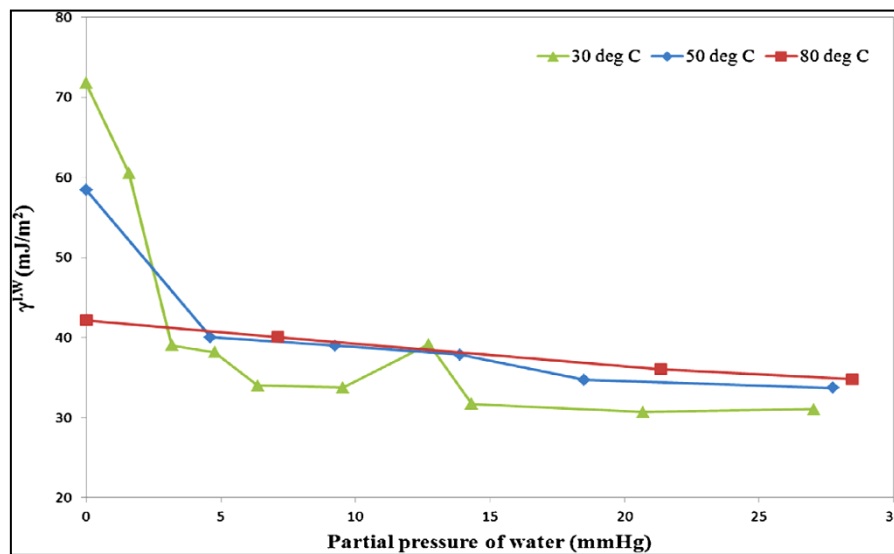


Figure I-17 : Effet du taux d'humidité sur la composante dispersive de l'énergie de surface de la roche calcite [17].

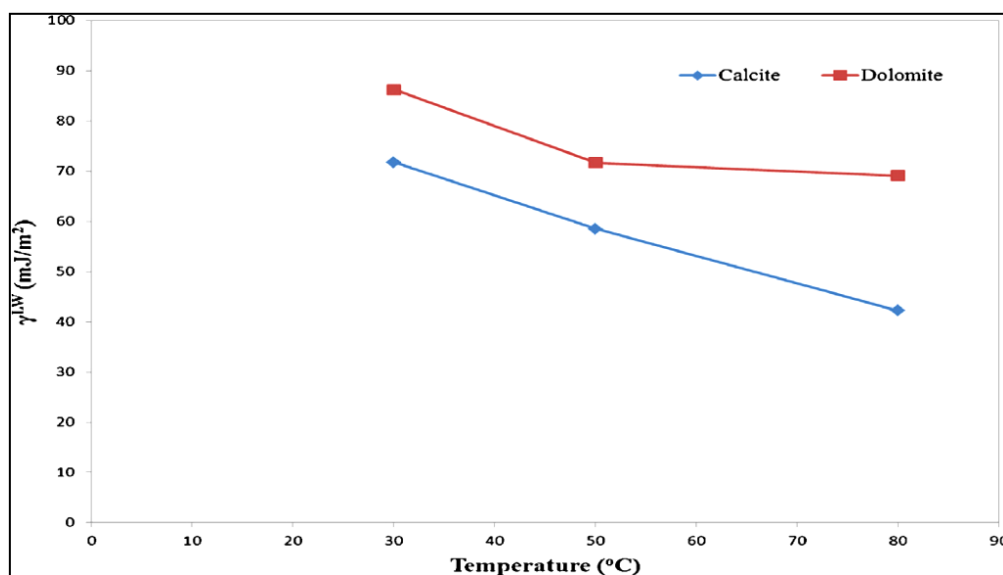


Figure I-18 : Evolution de la composante dispersive de l'énergie de surface des deux roches en fonction de la température [17].

Les résultats obtenus montrent que, pour une température donnée, la composante dispersive de l'énergie de surface obtenue par la dolomite est plus élevée que celle pour la calcite. Avec

l'augmentation de la température la composante dispersive diminue pour les deux roches (calcite et dolomite). Cependant les propriétés acido-basiques montrent une évolution contrastée avec l'augmentation de la température. Dans le cas de la calcite, la composante spécifique de l'énergie de surface diminue avec l'augmentation de la température, cette constatation a été attribuée au fait que la température provoque la désactivation des groupements fonctionnels superficiels susceptibles d'interagir avec les sondes injectées. L'inverse est vrai pour la dolomite, où l'augmentation de la température provoque l'activation des sites basiques, quant aux sites acides, ils restent non influencés par la température.

Les auteurs ont constaté aussi que la composante dispersive de l'énergie de surface des deux roches étudiées diminue avec l'augmentation du taux d'humidité. Les propriétés acido-basiques montrent une évolution similaire à celle de la composante dispersive de l'énergie de surface, sauf une augmentation notable pour la constante de basicité a été remarquée dans le cas de la dolomite. Cette augmentation a été attribuée à la dissolution de la sonde injectée (le dichlorométhane) dans les couches d'eau formées sur la surface de la roche à un taux d'humidité élevé.

Afin de déterminer la mouillabilité de la roche de réservoir de pétrole, une autre étude a été effectuée par le même auteur [40]. La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie a été utilisée pour la caractérisation des paramètres superficiels d'une roche d'origine du Moyen Orient (Arabie Saoudite). Les composantes dispersive et spécifique de l'énergie de surface ont été déterminées à différentes températures et différents taux d'humidité. Les résultats obtenus ont été utilisés pour développer une nouvelle approche pour quantifier la mouillabilité de la roche pétrolière à travers un indice dit indice de mouillabilité (WI). Cet indice basé sur l'amplitude relative du travail d'adhésion entre la surface de la roche et les autres fluides (eau, hydrocarbures) est donné par la relation suivante :

$$WI = \frac{W_{WS}^A - W_{OS}^A}{W_{WS}^A + W_{OS}^A}$$

Avec

W_{WS}^A : est le travail d'adhésion entre l'eau et la roche

W_{OS}^A : est le travail d'adhésion entre les hydrocarbures et la roche.

Cet indice varie entre -1 et 1

Si WI tend vers 0, la roche a une mouillabilité intermédiaire

Si WI tend vers 1, la roche est mouillable à l'eau.

Si WI tend vers -1, la roche est mouillable aux hydrocarbures.

Dans une autre étude effectuée par Balard [61], la chromatographie gazeuse inverse a permis de fournir des informations sur l'évolution des propriétés de surface de deux argiles (illite et kaolinite), utilisées comme modèles de roches pétrolières, sous l'influence de l'humidité et de la température.

La CGI à dilution infinie a permis de suivre l'évolution de la composante dispersive de l'énergie de surface des roches étudiées en fonction de la température et de l'humidité (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Evolution de la composante dispersive de l'énergie de surface des deux roches en fonction de la température

	illite			kaolinite		
Température de mesure	40	80	120	40	80	120
γ_s^d (mJ/m ²)						
Sec	174	167	179	141	171	160
Humide (temp. Sat 0 °C)	91	162	155	108	142	156
Humide (temp. Sat 20 °C)	57	128	154	61	112	135

Les résultats obtenus montrent qu'avant humidification des deux argiles, il n'y a quasiment pas de changement de γ_s^d à mesure que la température augmente. Cependant les valeurs restent plus élevées que celles obtenues par CGI-DI sur des poudres siliciques amorphes (approximativement 60 mJ/m²). De tels ordres de grandeur ont été également enregistrés sur des silicates à structure lamellaire comme la H-magadiite [3]. Ces valeurs élevées ont été attribuées à la rétention des sondes alcanes au sein même de la structure hétérogène créée par la disposition irrégulière des feuillets des lamelles au niveau des surfaces latérales.

Après humidification, à une température d'analyse donnée, une diminution notable dans les valeurs de γ_s^d a été remarquée, à mesure que le taux d'humidité augmente. Ceci prouve que

les molécules d'eau occupent les sites énergétiques superficiels susceptibles d'interagir avec les sondes injectées. A un taux d'humidité donné, à mesure que la température d'analyse augmente, les valeurs de γ_s^d augmentent, cela confirme la dissipation de l'effet écran provoqué par la présence des molécules d'eau, laissant apparaître de nouveau les sites les plus énergétiques.

L'hétérogénéité de la surface des roches étudiées a été examinée par la CGI à concentration finie, permettant la détermination de l'isotherme d'adsorption en présence d'eau. A partir de cette isotherme, la fonction de distribution des sites énergétiques a été déterminée par injection de quatre sondes : apolaire (hexane), peu polaire (benzène), et deux autres sondes très polaires, l'une avec un caractère basique (pyridine) et l'autre avec un caractère acide (propan-2-ol). La figure I-19 représente les fonctions de distribution des différentes sondes.

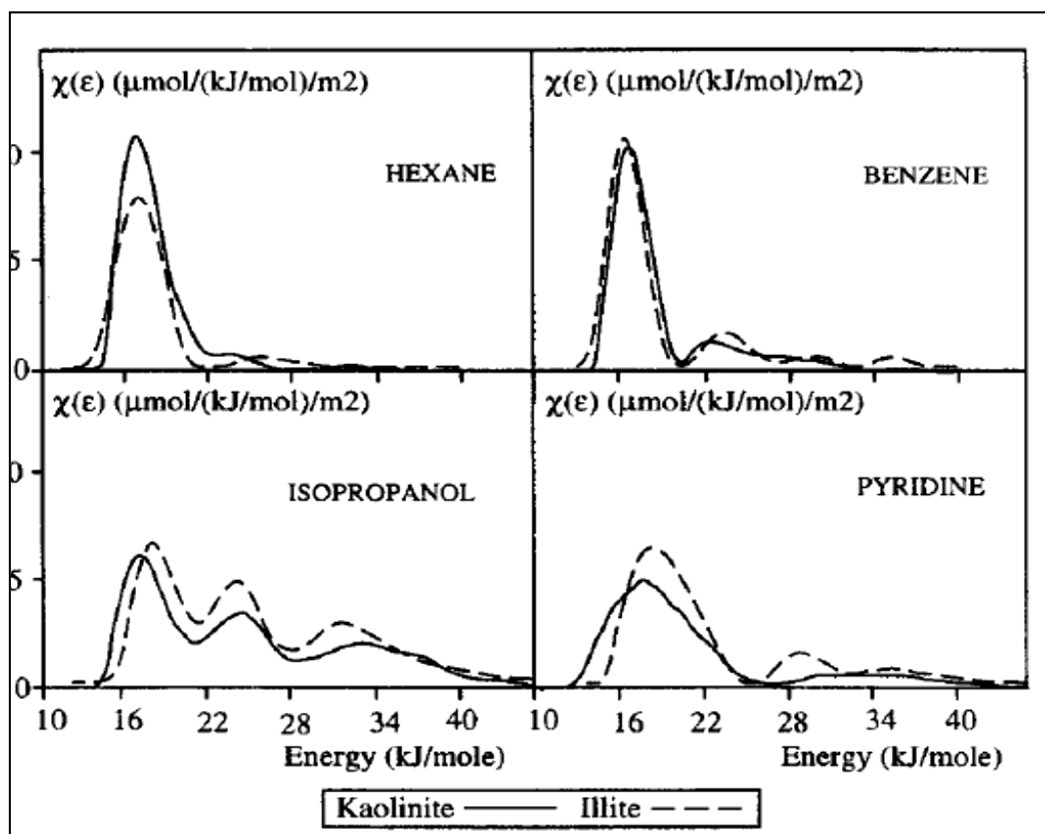


Figure I-19 : Fonctions de distribution des sondes hexane, benzène, isopropanol et pyridine à la surface de l'illite et de la kaolinite [61].

Les résultats obtenus montrent qu'entre les deux argiles, l'illite présente la plus grande hétérogénéité de surface déduite par la présence de pics plus intenses vers les hautes énergies notamment avec les sondes très polaires.

Les auteurs ont étudié l'influence de l'eau adsorbée sur l'hétérogénéité des deux argiles, l'illite et la kaolinite, en fonction du pourcentage d'humidité. Pour cela, ils ont suivi l'évolution des fonctions de distribution des sites d'adsorption, calculées à partir des isothermes de désorption, pour les sondes polaires isopropanol et pyridine en voie sèche et pour deux pourcentages d'humidité. La figure I-20 regroupe les différentes fonctions de distribution données en voie sèche et à différentes températures du saturateur : 0 et 24 °C.

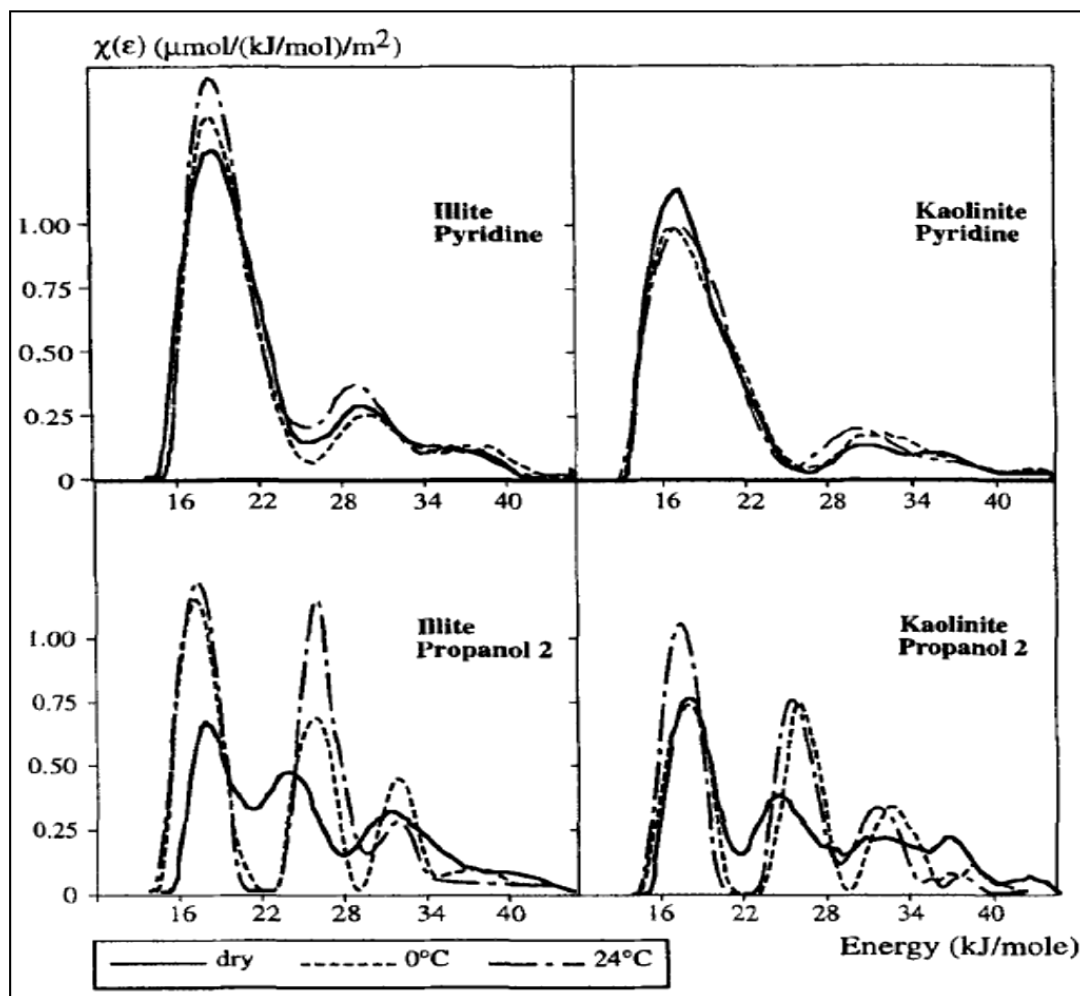


Figure I-20 : Fonction de distribution des sonde pyridine et isopropanol à la surface de l'Illite et Kaolinite en fonction du taux d'humidité [61].

La première observation montre que l'eau diminue les interactions entre le propan-2-ol et les deux argiles. Pour les deux produits, l'humidité a tendance à masquer les sites de plus haute énergie laissant ainsi les sites de moins haute énergie plus accessibles aux molécules sondes (diminution de la largeur des pics principaux s'accompagnant d'une augmentation de leur intensité). Ces phénomènes, apparaissant sur les fonctions de distribution de la kaolinite, sont

beaucoup plus marqués pour l'illite. L'eau adsorbée provoque une disparition totale des sites de haute énergie de l'illite alors qu'elle atténue simplement ceux de la kaolinite. A l'inverse, les fonctions de distribution obtenues avec la pyridine ne changent pas significativement avec l'humidité relative sur les deux argiles.

Après avoir présenté des notions générales sur les roches pétrolières, l'effet des tensioactifs sur la mouillabilité, la théorie de la CGI, notre principale technique de caractérisation, ainsi qu'un état de l'art des travaux réalisés avec cette technique sur les roches pétrolières, nous allons maintenant décrire la partie expérimentale de ce travail.

Chapitre II



*Partie
expérimentale*

I. Matériels et méthodes

I.1 Origine et préparation des roches

Quatre roches pétrolières provenant de quatre puits différents, situés dans la région de Hassi Messaoud, Wilaya d'Ouargla (Algérie) (Figure II-1), ont été ciblées pour réaliser notre étude. Les roches seront notées : OKJ21, OKN46, OKN54 et OMO62.



Figure II-1 : Position géographique du gisement de Hassi-Messaoud, Wilaya d'Ouargla, Algérie.

I.1.1 Echantillonnage des roches

Le prélèvement d'échantillons dans les roches s'est surtout développé à partir des années 1950 avec l'arrivée sur le marché d'outils de coupe de plus en plus performants et du développement des machines les mettant en œuvre. La méthode de prélèvement des solides s'appelle le carottage. Cette méthode consiste à prélever un échantillon (carotte) représentatif qui n'a subi qu'un minimum d'altération découlant de son échantillonnage, le prélèvement s'effectue à l'aide d'un outil appelé carottier (Figure II-2).

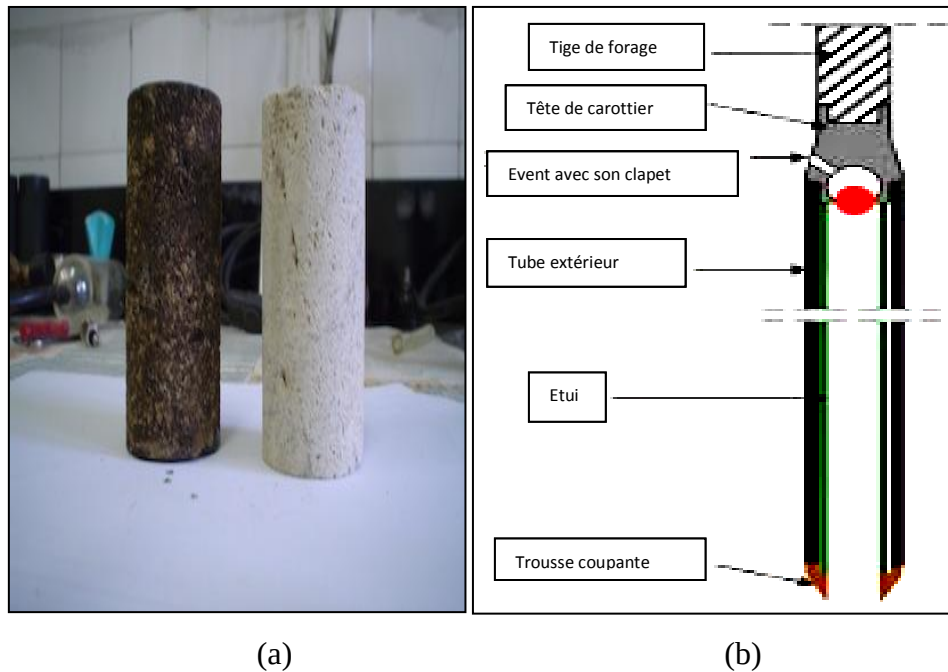


Figure II-2 : (a) Exemple de carotte prélevée, (b) exemple de carottier.

La méthode consiste à découper un échantillon de roche et le remonter en surface. Quand l'outil de forage est entré dans la roche, les géologues peuvent décider de réaliser un carottage. On remonte alors le train de tiges et on remplace l'outil de forage par un carottier. Cet outil creux de forme cylindrique, fendu sur la partie au contact de la roche, est d'une longueur de 9, 18 ou 27 mètres. La fente permet de laisser passer l'eau destinée à refroidir le métal en contact avec la roche et de démonter les débris de découpage. Le découpage se fait en douceur et sans broyer la roche, en introduisant de la grenaille d'acier (grain de 1,5 à 4 mm de diamètre), par l'intermédiaire des tiges. En ajustant au mieux les paramètres de rotation et poussée, la roche est découpée par usure. Pour remonter à la surface l'échantillon (carotte) découpé, il faut le coincer dans le tube en introduisant par l'intermédiaire de l'injection, des grains de sable ou petits graviers, entre la carotte et les parois du tube.

Les carottes récupérées sont très utiles pour déterminer les caractéristiques de la roche de réservoir de pétrole.

I.1.2 Lavage de la roche [62]

Les carottes prélevées sont fortement contaminées par les fluides et les additifs utilisés durant le forage, une méthode de lavage des roches est donc nécessaire pour éliminer les contaminants et restaurer l'état initial de la roche de réservoir.

La méthode utilisée dans cette étude est la distillation/extraction, c'est la méthode la plus utilisée. L'échantillon (carotte) est placé dans un appareil Soxhlet ou Dean-Stark, et nettoyé avec reflux du solvant (toluène). Dans l'appareil de Dean-Stark, le toluène est éliminé par distillation en continu, puis condensé et ensuite répartie sur la partie supérieure de l'échantillon. Dans l'appareil Soxhlet, l'échantillon est trempé dans le solvant à haute température, qui est périodiquement siphonné, distillé ensuite condensé et redistribué vers l'extracteur.

Les carottes obtenues après lavage ont été préalablement réduites au marteau, puis broyées au mortier. Pour chacune des roches, la fraction inférieure à 100 μm , obtenue après tamisage, a été prise comme référence dans notre étude.

I.2 Protocole d'imprégnation par le tensioactif

Afin d'étudier l'influence des tensioactifs utilisés pour préparer les boues de forage, sur les paramètres énergétiques superficiels des roches de réservoir, nous avons eu recours à la technique chromatographie gaz inverse. Lors de cette étude, nous avons procédé à une imprégnation contrôlée de la surface de la roche de réservoir par des additifs utilisés dans les boues de forage. L'imprégnation a été réalisée sur la roche OKJ21 avec les tensioactifs VERSAMUL et SE (Secondary Emulsifier) dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau II-1. Ces polymères ont été choisis comme agents imprégnant dans cette étude car ils sont très utilisés dans la préparation des boues de forage à base d'huile.

Tableau II-1 : Caractéristiques des tensioactifs utilisés pour la préparation des roches imprégnées.

Produit	Fournisseur	Utilisation	Classe	σ (g/cm³)
VERSAMUL	MISwaco/ Shlumberger	OBM (Boues de Fourrage à base d'Huile)	Cationique 71%	0,928
SE (secondary Emulsifier)	AVA	OBM (Boues de Fourrage à base d'Huile)	Anionique	0,958

La masse de la roche OKJ21 nécessaire pour remplir les colonnes chromatographiques a été dispersée dans une quantité donnée de tensioactif, à laquelle on ajoute 20 mL de tétrachlorure de carbone (solvant), le tout étant maintenu à température ambiante sous faible agitation. Après 5 heures de contact, le solvant est évaporé à l'air libre puis dans une étuve à 60 °C à pression atmosphérique, jusqu'à évaporation totale du solvant. La poudre obtenue est ensuite utilisée pour le remplissage des colonnes.

Selon la masse du tensioactif (mg), la roche OKJ21 a été préparée avec plusieurs taux d'imprégnation selon l'équation suivante :

$$\tau(\%) = \frac{m_T}{m_R} \times 100$$

Avec: m_T et m_R sont les masses du tensioactif et de la roche, respectivement.

$\tau(\%)$ le taux d'imprégnation en pourcentage.

II. Techniques de caractérisations physico-chimiques des roches

II.1 Caractérisation minéralogique

II.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans les roches et de préciser autant que possible la nature des minéraux argileux.

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme».

Les analyses des phases cristallines présentes dans le solide ont été faites avec un diffractomètre de chez PanAlytical, modèle X'pert Pro MPD. Ce diffractomètre fonctionne à 45 kV et 40 mA. L'anode utilisée est le cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). L'acquisition des diffractogrammes se fait sur un balayage de 8 à 90° (2θ).

Les échantillons à analyser se présentent sous forme de poudre. Cette dernière est tassée dans un porte-échantillon, de façon à bien lisser la surface pour que la réflexion se fasse correctement à la surface de l'échantillon à analyser.

Le porte-échantillon tourne à la vitesse de 8 tours/s, vitesse spécifique aux poudres.

II.1.2 Détermination de la composition chimique par fluorescence X

L'appareillage de Fluorescence X utilisé dans cette étude est de type PANALYTICAL EPSILON 3XL X-Ray. Cette technique permet l'analyse chimique élémentaire. Elle consiste à bombarder la matière avec des rayons X. Si l'énergie des photons incidents est suffisamment élevée, l'élément est ionisé et un électron d'une couche interne est émis. L'élément ionisé est dans un état excité, instable. Il tend à revenir à un état stable grâce à une transition d'un électron d'une couche supérieure vers le vide laissé par l'électron éjecté. Ce processus de désexcitation est accompagné par l'émission d'un photon X, c'est la fluorescence X. Si l'on regarde le spectre en énergie des rayons X obtenu, on observe des pics caractéristiques des éléments présents, et la hauteur des pics est proportionnelle à leur quantité.

Les mesures ont été réalisées avec environ 200 à 300 mg de poudre.

II.2 Caractérisations texturale et structurale

II.2.1 Mesure de la distribution de taille par granulométrie Laser

La répartition granulométrique des poudres a été obtenue à l'aide d'un granulomètre Laser (Mastersizer 2000 de Malvern), en voie sèche et en voie liquide. En voie sèche, la pression de dispersion est de 3,5 bars et en voie liquide, le dispersant est l'eau.

Dans cette technique, un faisceau Laser monochromatique traverse le milieu dans lequel les particules sont dispersées, et la quantité de lumière déviée ainsi que l'angle de déviation permettent la mesure précise de la taille des particules qui constituent l'échantillon à analyser.

II.2.2 Morphologie par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique classique et très puissante pour l'observation de la surface des solides.

Le MEB est constitué de deux parties principales : la colonne qui contient le canon à électrons et la chambre d'observation où l'on place l'échantillon balayé par le faisceau d'électrons. Ainsi l'interaction faisceau d'électrons - matière, génère des électrons qui sont collectés par un détecteur, puis convertis en un signal amplifié et utilisé pour moduler la brillance de

l'écran d'observation. Celui-ci est d'autant plus brillant que le nombre d'électrons émis est important.

Dans notre étude, les observations au microscope électronique à balayage, réalisées sur un appareil type XL30 ESEM FEG (Field Emission Gun pour canon à émission de champ) de la société Philips, nous ont permis de visualiser la microstructure des roches étudiées.

II.2.3 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique (exprimée en unité de surface par gramme d'échantillon, m^2/g) a été déterminée sur un appareil type ASAP 2010 de chez Micrometrics, en appliquant le modèle BET (BRUNAUER, EMMET, TELLER).

De par la nature et la structure de nos échantillons, le gaz adsorbé choisi est le krypton à la température de l'azote liquide. L'encombrement moléculaire du krypton de $0,152 \text{ nm}^2$ et sa faible pression de saturation à température de l'azote liquide font que nous obtenons une grande précision sur les faibles volumes absorbés. C'est le gaz qui convient le mieux pour réaliser des mesures sur des poudres à faibles surfaces spécifiques, comme c'est le cas de nos roches.

Les échantillons analysés ont été dégazés à une température de 110°C jusqu'à l'obtention d'un vide quasi stable d'environ 0,01mbars (environ 12 heures).

II.2.4 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'étude a été réalisée sur un appareil de type Nicolet 5700 FT-IR de la société Thermo Electron Corporation, avec une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre de scans égal à 64. Le domaine spectral étudié s'étend de 600 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Les mesures sont réalisées à partir d'une pastille de KBr préparée à 1% en échantillon. La pastille est obtenue à l'aide d'une presse hydraulique en appliquant une pression de 10 kPa.

II.2.5 Analyse thermique ATG-DSC

L'analyse thermogravimétrique (ATG) apporte des informations sur la variation en masse d'un matériau et les transformations qu'il peut subir à une température donnée.

Dans notre étude, les mesures sont faites sur une ATG-DSC 111 de chez Setaram.

Ce couplage, ATG-DSC mesure, via une microbalance la perte en masse associée à un événement thermique. La mesure s'est faite sous flux d'azote à 50 ml/min avec une montée de température de 10°C/min .

°C/min allant de 20 à 200 °C. L'échantillon a été placé dans des creusets en Platine après avoir réalisé un blanc avec le même type de creuset.

II.3 Mise en œuvre de la chromatographie gazeuse inverse (CGI)

Pour cette étude, deux types de chromatographes en phase gazeuse ont été utilisés, le premier est de type Perkin Elmer auto system XL, muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), le gaz vecteur utilisé est l'azote à un débit de l'ordre de 30 ml/min, mesuré moyennant un débitmètre à bulles de savon. Le deuxième chromatographe est de type HP 6890 Séries de la société «Agilent Technologies», équipé de deux détecteurs à ionisation de flamme (FID), le gaz vecteur utilisé dans ce chromatographe est l'hélium à un débit de 30 ml/min, mesuré moyennant un débitmètre électronique (VeriFlow 500 -Agilent Technologies)

Les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement fixées le long de cette étude à 130 °C et 150 °C.

II.3.1 Couplage CGI-DI avec un générateur d'humidité

Le montage conçu pour étudier l'effet de l'humidité sur les paramètres obtenus par la CGI-DI, se compose principalement de deux modules : un chromatographe et un générateur d'humidité.

- ***Le chromatographe***

Le premier module est un chromatographe de type HP 6890 Séries de la société Agilent Technologies équipé de deux détecteurs à ionisation de flamme (FID).

- ***Le générateur d'humidité***

Le générateur que nous avons conçu est basé sur le principe du générateur à mélange plus précis pour atteindre de faibles taux d'humidité relative. Il comprend deux débitmètres massiques, un saturateur encore appelé bulleur, une chambre de circulation, un détecteur de pression, une sonde capacitive et une électronique associée à cette sonde et aux débitmètres massiques (Figure II-3).

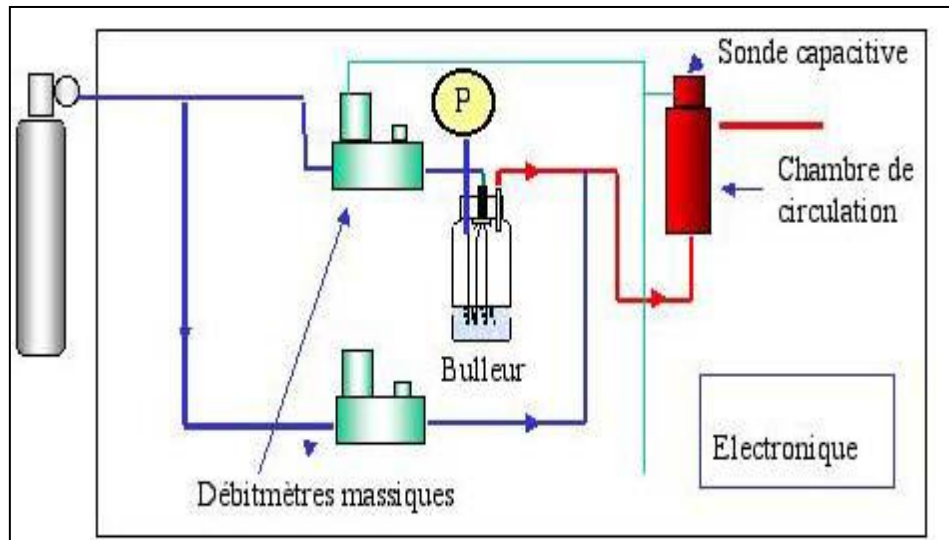


Figure II-3 : Le générateur d'humidité

Le principe de ce générateur est très simple. Il consiste à mélanger deux gaz, l'un saturé en humidité et l'autre sec (hélium). Une partie du gaz sec qui arrive à l'entrée du générateur va passer à travers un saturateur d'humidité lui permettant de se charger en vapeur d'eau. Ce saturateur d'humidité est constitué d'un récipient cylindrique en verre de 4 cm de diamètre et de 15 cm de hauteur rempli d'eau déminéralisée dans laquelle est plongée une dizaine de capillaires. Ces capillaires de diamètre inférieur au millimètre permettent de maximiser la surface de contact du gaz avec l'eau par formation de microbulles. Le chapeau métallique qui coiffe le récipient de verre est équipé également d'une prise de pression. Pour une consigne d'humidité donnée au boîtier électronique, un signal commande à la fois le débitmètre de la ligne de gaz sec ainsi que celui qui contrôle le courant de gaz qui est acheminé vers le saturateur afin que le mélange de gaz dans la chambre de circulation atteigne l'humidité souhaitée. La sonde capacitive qui mesure en direct la température du gaz ainsi que l'humidité relative dans la chambre de circulation permet de réguler automatiquement le taux d'humidité du gaz en sortie du générateur. Nous pouvons ainsi faire varier le pourcentage d'humidité relative en sortie de générateur de 1 à 70 %.

Les expériences ont été réalisées à deux températures 40 et 60 °C.

II.3.2 CGI à dilution infinie (CGI-DI)

Les colonnes en acier inoxydable de 1/4" de pouce de diamètre et 10 cm de longueur sont remplies de poudre des roches étudiées. Leur longueur permet d'adapter une masse de poudre répondant à un compromis entre une séparation des pics chromatographiques et une perte de charge inférieure à 1 bar, de manière à éviter les fuites au niveau des raccords. La gamme de masse de poudre dans les colonnes est comprise, généralement, entre 1 g et 2 g.

Une fois la colonne remplie, une pesée permet de déterminer la masse du solide introduite. La colonne est ensuite bouchée avec un peu de laine de verre aux deux extrémités et conditionnée à 170 °C pendant une nuit sous courant du gaz vecteur avant l'analyse. Le conditionnement a pour objectif de nettoyer la surface du solide à étudier, grâce à la désorption de certaines substances polluantes de la surface du solide, notamment l'eau.

Le même procédé a été suivi pour la préparation des colonnes avec les solides imprégnés, sauf que dans ce cas, les colonnes utilisées sont de 1/8" et de longueurs différentes, elles varient entre 20 cm et 120 cm.

Les sondes utilisées sont des alcanes linéaires : l'hexane (C6), l'heptane (C7), l'octane (C8), le nonane (C9), le décane (C10), l'undécane (C11), et le dodécane (C12), des alcanes cycliques : le cyclohexane (Cyclo 6) et le cycloheptane (Cyclo 7), sonde ramifiée 2,5-dimethylhexane (DMH), et des sondes polaires : dichloromethane, benzène, toluène et le xylène. Toutes ces sondes, de chez Fluka, présentent un degré de pureté supérieur à 99%.

II.3.3 CGI à dilution infinie (CGI-CF)

Les colonnes chromatographiques en acier inoxydable sont de 10 cm et 20 cm de longueur et de 1/4" de diamètre, remplies de poudre correspondant aux roches étudiées. La procédure de préparation des colonnes utilisées en DI est appliquée en CF.

La gamme de masse de poudre dans les colonnes est comprise entre 1 et 2 g. La colonne est ensuite obturée avec de la laine de verre aux deux extrémités et conditionnée sous courant d'hélium à 170 °C pendant 24 heures.

Les sondes injectées sont l'octane (Fluka) et l'isopropanol (Fluka) de pureté supérieure à 99%.

Les mesures de temps de rétention sont réalisées à l'aide du logiciel RecordView de la société Infocorp. Quant aux traitements des chromatogrammes, ils sont effectués à l'aide des logiciels développés par la société Adscientis (Wittelsheim, France).

Chapitre III



Résultats et discussion

**Partie I : Principales caractéristiques
physico-chimiques des roches pétrolières**

I. Principales caractéristiques physico-chimiques des roches étudiées

I.1 Mesure de la distribution des tailles par granulométrie Laser

La distribution granulométrique de la poudre tamisée ($<100\mu\text{m}$) des quatre roches OKJ21, OKN46, OKN54, et OMO62, (Figures III1-III4), s'étend de 0,12 à 272 μm avec une population plus intense en volume aux environs de 100 μm . Une seconde population beaucoup moins importante mais plus fine (inférieure à 21 μm), a été observée dans le cas des roches OMO62 et OKN46.

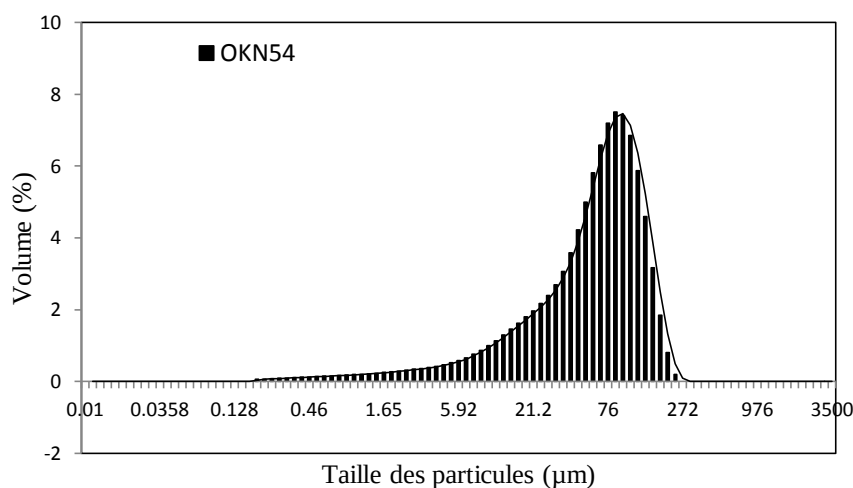


Figure III-1 : Distribution granulométrique de la roche OKN54 par granulométrie Laser.

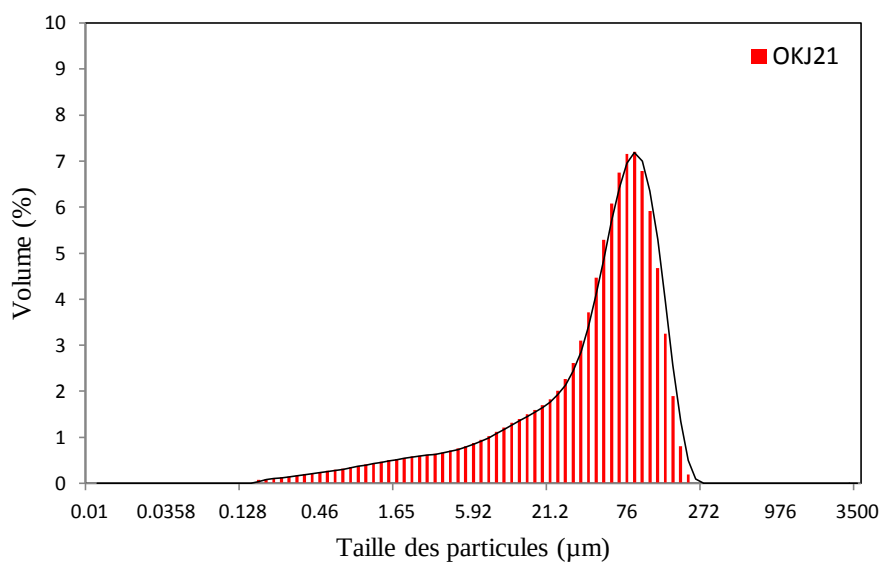


Figure III-2 : Distribution granulométrique de la roche OKJ21 par granulométrie Laser.

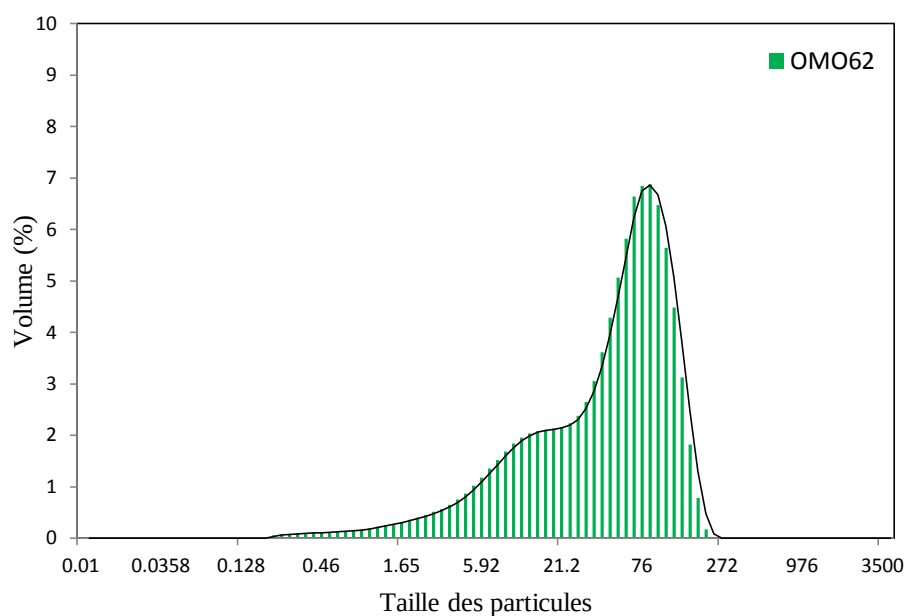


Figure III-3 : Distribution granulométrique de la roche OMO62 par granulométrie Laser.

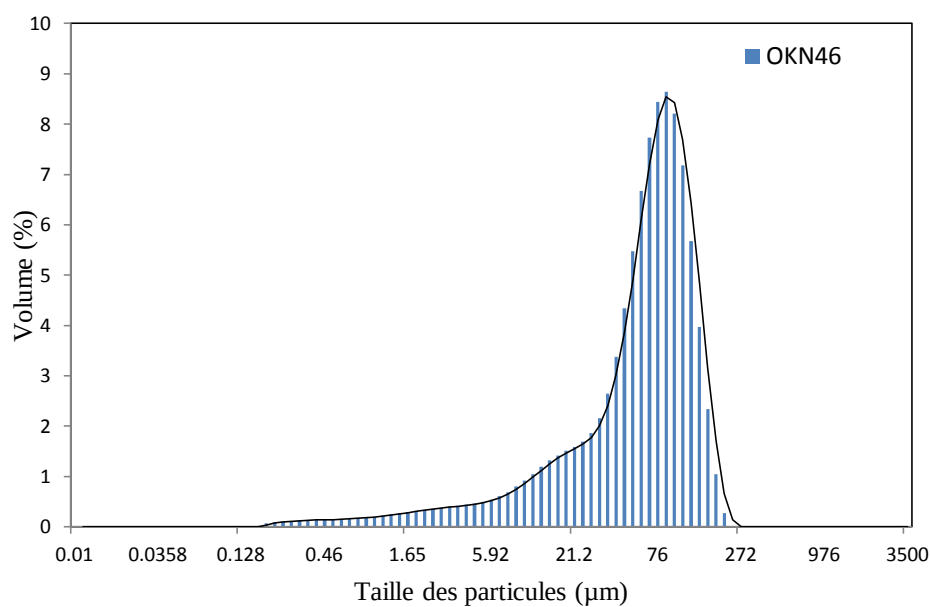


Figure III-4 : Distribution granulométrique de la roche OKN46 par granulométrie Laser.

I.2 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique permet d'identifier les phases minéralogiques présentes dans les roches.

Les bases des données utilisées pour identifier les pics sont : la PDF 2 (Release 2000), la PDF 4 et la COD (Cristallographique Open Database).

Les résultats illustrés dans la Figure III-5 indiquent que les roches sont principalement constituées de Quartz (SiO_2).

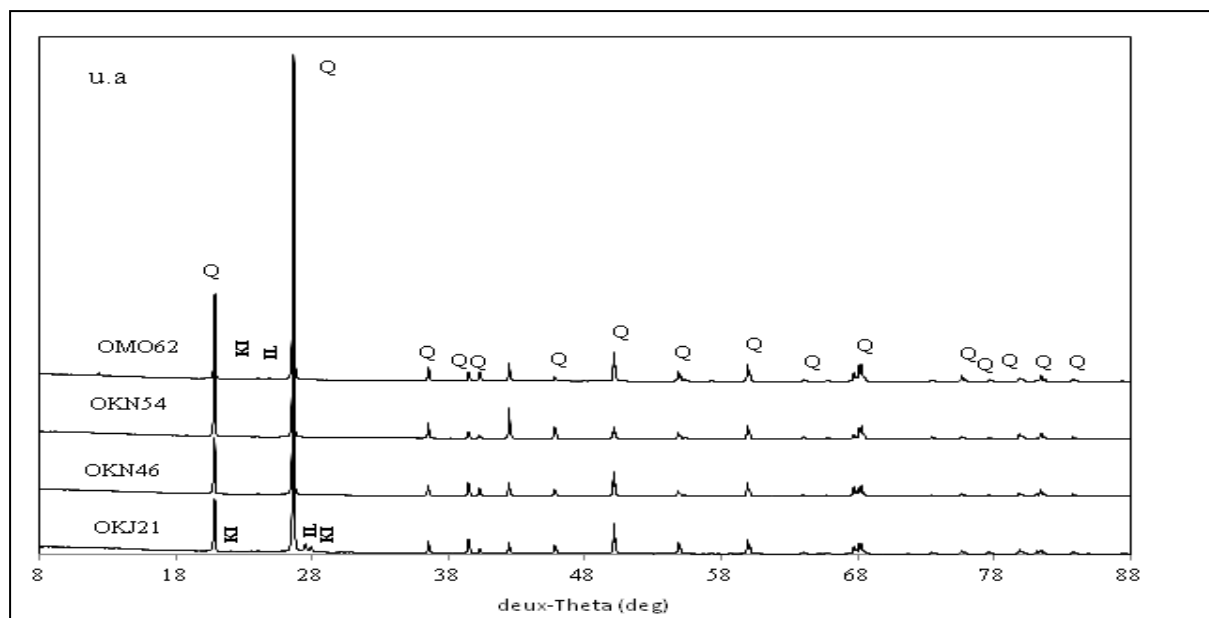


Figure III-5 : Diffractogrammes des RX des roches OKJ21, OKN46, OKN54, et OMO62 (Q : Quartz, KI : Kaolinite, IL : illite).

Les roches OKN46 et OKN54 sont quasiment constituées de quartz (SiO_2), alors que les roches OMO62 et OKJ21 présentent en plus du quartz, des minéraux argileux comme la kaolinite et l'illite. En effet, certaines études [63, 64] indiquent que 75 à 80% de la composition des roches pétrolières sont à base de silice.

I.3 Détermination de la composition chimique

La composition chimique des roches étudiées a été déterminée par fluorescence des rayons X les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau III-1.

Tableau III-1: Composition atomique des roches OKJ21, OKN46, OKN54, et OMO62.

Element	Composition chimique (%)			
	OMO62	OKJ21	OKN46	OKN54
Si	94,11	91,46	96,29	94,27
Al	2,33	2,52	0,33	0,85
K	--	4,17	0,17	0,33
Ca	0,77	0,75	0,44	1,14
Fe	0,27	0,72	0,3	0,699
Na	0,26	--	0,2	--

Les quatre roches sont constituées principalement de silicium. Ces résultats corroborent ceux obtenus par l'analyse DRX (Figure III-5).

Nous constatons également la présence d'autres éléments mais à des pourcentages atomiques très faibles comme le fer, le calcium, le potassium et l'aluminium.

I.4 Etude de la morphologie par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les analyses par microscopie électronique à balayage permettent de déterminer la morphologie superficielle des roches de réservoir.

Les micrographies obtenues par MEB (Figure III-6) montrent que les roches OKJ21, OKN46, OKN54 sont constituées de grains de quartz. La roche OMO62 présente une structure lamellaire que l'on ne retrouve pas dans les trois autres roches. Cette morphologie peut être attribuée à la présence de fractions argileuses lamellaire type Kaolinite et Illite, comme nous l'avons constaté par analyse DRX (Figure III-5).

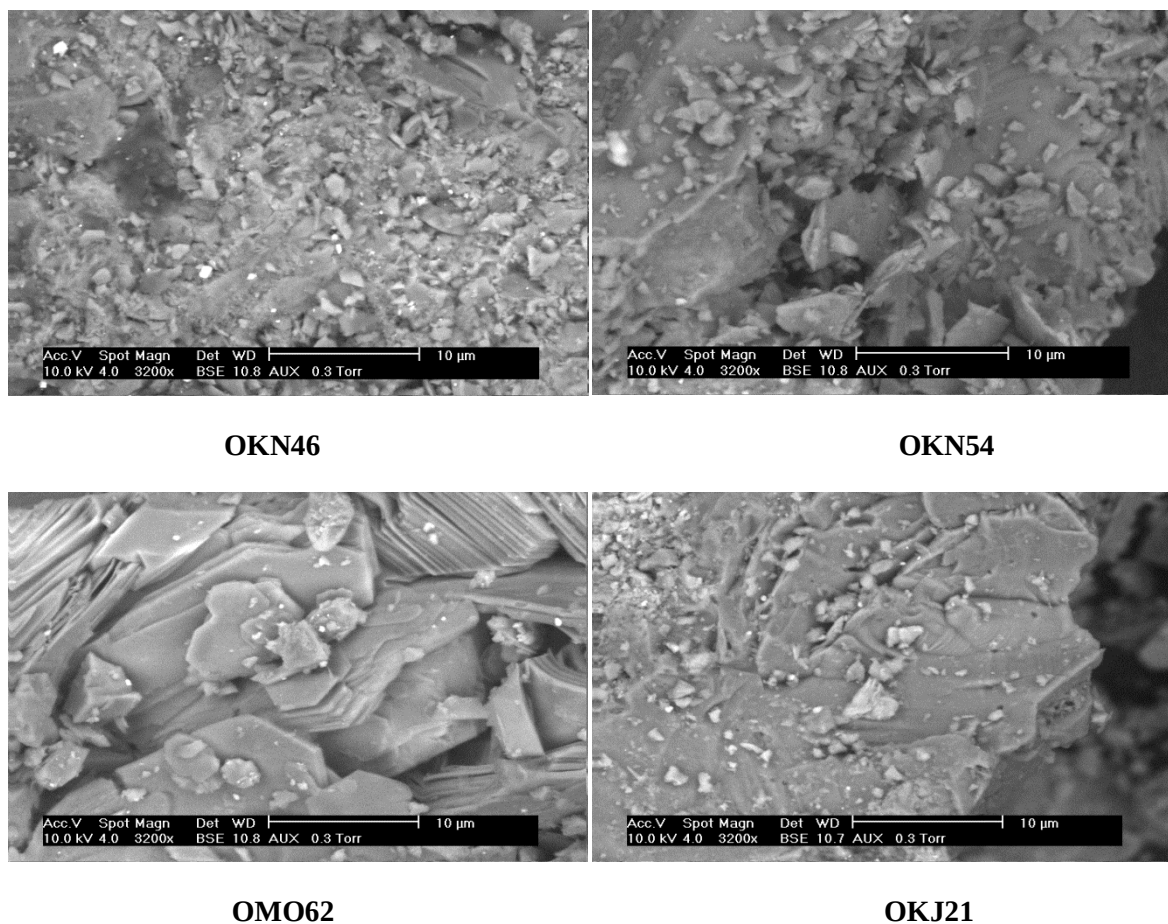


Figure III-6 : Images MEB des roches OKJ21, OKN46, OKN54, et OMO62.

I.5 Mesure de la surface spécifique par adsorption du krypton et application du modèle BET.

Les valeurs de la surface spécifique ont été obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption du gaz adsorbé (krypton), à la température de l'azote liquide (77K). Nous avons évité de présenter les tracés d'isothermes complètes au vu des faibles surfaces spécifiques des roches étudiées [65].

L'exploitation de l'isotherme d'adsorption des roches étudiées et l'application de la théorie de *Brunauer, Emmett et Teller* (BET) nous ont permis de calculer les paramètres regroupés dans le tableau III-2.

Tableau III-2 : Valeurs des surfaces spécifiques, et des constantes BET, obtenues par adsorption du krypton.

Roche	S_{Kr} m ² /g	C_{BET}
OKN54	0,65	25,78
OMO62	0,46	18,55
OKN46	0,44	28,64
OKJ21	0,36	41,62

Nous constatons à partir du tableau III-2 que les valeurs des surfaces spécifiques obtenues pour les quatre roches sont très faibles (<1m²/g). Un ordre de grandeur similaire à cette surface spécifique a été obtenu par Arsalan et al [17], sur des roches pétrolières de deux régions des USA, de l'ordre de 0,06 m²/g et 0,69 m²/g. Les surfaces spécifiques de trois roches de grés de différentes régions obtenus par Seth et al [66], sont en accord avec nos résultats, ils indiquent que la surface spécifique de ces roches pétrolières varie entre 0,2 et 4 m²/g.

I.6 Détermination des fonctions chimiques par Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.

L'analyse par spectroscopie IRTF des roches étudiées (Figures III-7 à III-10) nous a permis de détecter les différentes fonctions existantes à la surface des roches pétrolières.

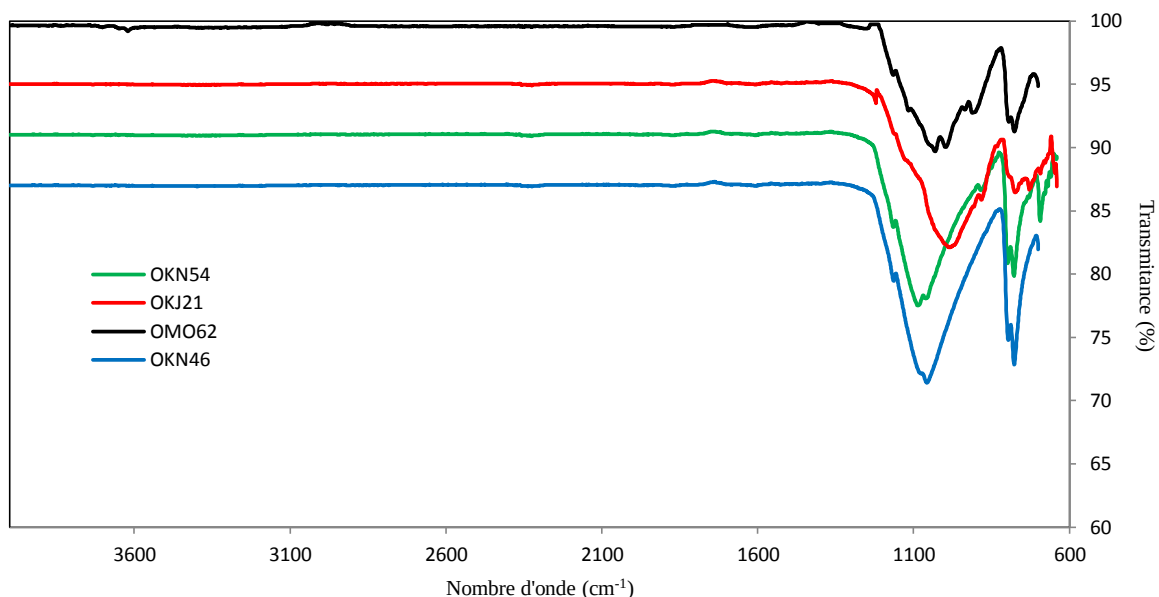


Figure III-7 : Spectre IRTF des roches pétrolières dans la région 600 à 4000 cm^{-1}

L'identification de ces pics a été effectuée par analogie à d'autres études réalisées sur des roches pétrolières de différentes régions [67, 68] ainsi qu'avec des spectres des minéraux argileux existant dans les roches sédimentaires telles que le quartz, kaolinite, Illite...etc.

Nous constatons que les quatre spectres obtenus pour les quatre roches sont identiques, présentant principalement deux bandes dans les faibles fréquences, la première bande est large et intense centrée à 1080 cm^{-1} et la deuxième à 700 cm^{-1} . Ces deux bandes correspondent aux bandes de vibration de valence de la liaison -Si-O-.

I.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons donné les principales caractéristiques des roches OKJ21, OKN46, OKN54, et OMO62. À la lumière des résultats obtenus nous pouvons conclure que :

- La composition minéralogique des quatre roches pétrolières utilisées dans cette étude est du quartz jusqu'à 97%, ceci est en accord avec les résultats obtenus par la

Spectrométrie de fluorescence X, où le silicium est l'élément le plus abondant dans les quatre roches.

- L'analyse par microscopie électronique à balayage a révélé que la roche OMO62 présente une morphologie lamellaire que l'on ne voit pas sur les trois autres roches.
- Les surfaces spécifiques des roches étudiées, obtenus par adsorption du krypton à la température de l'azote liquide, sont très faibles (inférieures à $1\text{m}^2/\text{g}$).

Dans la partie qui suit nous nous intéresserons à l'étude des propriétés de surface des quatre roches par chromatographie gaz inverse (CGI). Cette technique constituera la méthode d'analyse principale utilisée dans notre étude.

**Partie II : Caractérisation par la
chromatographie gazeuse inverse des
propriétés superficiels des roches
pétrolières**

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés de surface des roches de réservoir par la méthode de chromatographie gazeuse inverse. Cette technique se décline en deux modes :

- La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI), qui permet d'accéder aux paramètres thermodynamiques (Energie libre, enthalpie d'adsorption), paramètres énergétiques superficiels (composante dispersive de l'énergie de surface, γ_s^d , composante spécifique de l'énergie de surface, I_{SP} , et la morphologie superficielle des roches moyennant les indices de morphologie, $I_M(\chi_t)$.
- La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie (CGI-CF), qui donne des informations sur l'hétérogénéité de surface au travers des fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption.

II. Etude des propriétés superficielles des roches pétrolières par CGI

II.1 Etude des propriétés superficielles des roches pétrolières par CGI-DI

II.1.1 Paramètres thermodynamiques

En injectant des alcanes linéaires allant du C8 au C11, et des hydrocarbures aromatiques (benzène, xylène et le toluène), on a pu, à partir de l'exploitation du temps net de rétention, calculer l'énergie libre d'adsorption des sondes injectées sur les roches étudiées. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-3.

Tableau III-3 : Valeurs de l'énergie libre d'adsorption $-\Delta G_a^\circ$ des différentes sondes sur les quatre roches, obtenues par CGI-DI, à 130 °C.

Sondes	$-\Delta G_a^\circ$ (kJ/mol)			
	OKN46	OKJ21	OMO62	OKN54
Octane	14,9	7,1	6,2	0,5
Nonane	19,1	10,1	9,2	2,3
Décane	23,2	13,1	12,2	4,2
Undécane	27,3	16,1	15,2	6,2
Benzene	10,3	4,6	4,2	0,4
Toluene	14,7	8,5	8,4	3,6
Xylene	19,1	12,3	12,4	8,1

Nous constatons que l'enthalpie libre d'adsorption augmente proportionnellement avec le nombre d'atomes de carbone de la sonde comme attendu. Par ailleurs, quelque soit la sonde injectée, la roche OKN46 présente l'énergie libre d'adsorption la plus élevée. Les plus faibles valeurs sont obtenues avec la roche OKN54.

En faisant varier la température d'analyse, on a pu suivre l'évolution du volume net de rétention des sondes injectées en fonction de la température (Figure III-8).

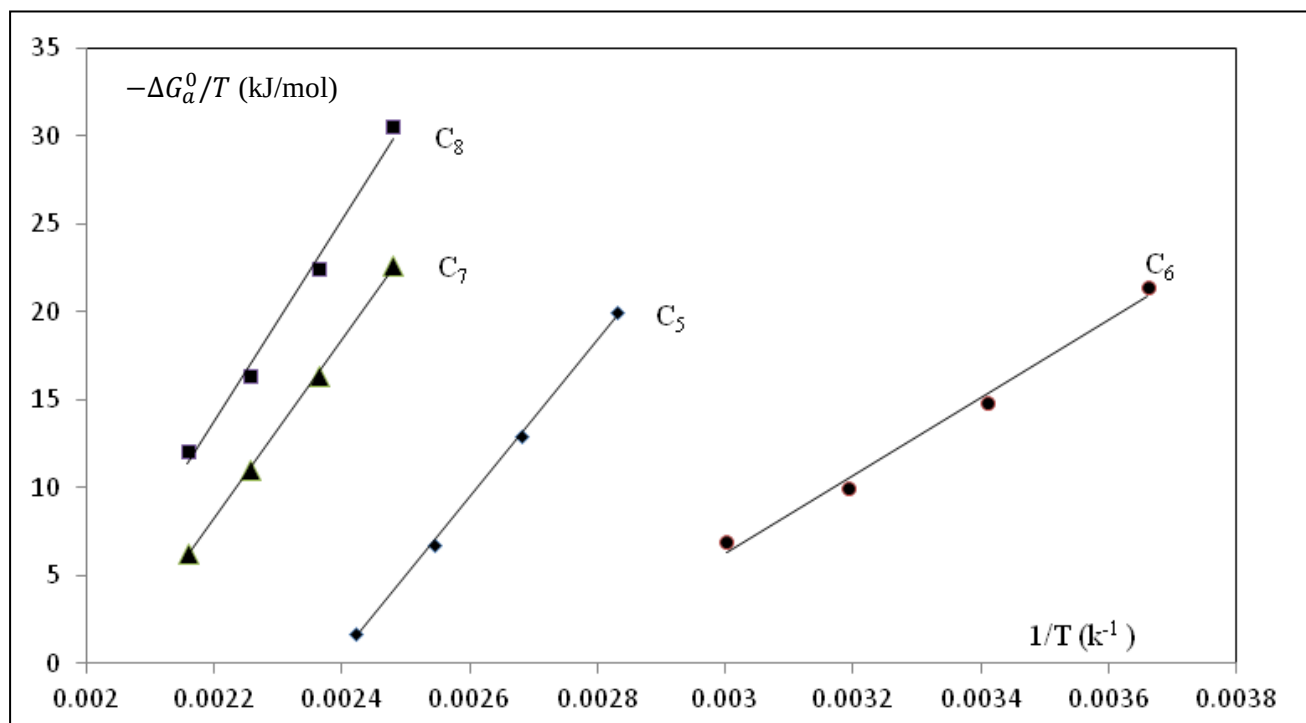


Figure III-8 : Evolution de l'enthalpie libre d'adsorption des alcanes linéaires avec la roche OKN46.

Les pentes des droites expérimentales ainsi obtenues permettent, par application de l'équation (14- chapitre II), la détermination de l'enthalpie d'adsorption (ΔH^{ads}). Les valeurs obtenues par injection des alcanes linéaires, cyclique et polaires sont regroupées dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Valeurs des enthalpies d'adsorption des différentes sondes sur les roches étudiées.

Probes	OKN46	OKJ21	OMO62	OKN54
	$-\Delta H_a$ (kJ/mol)			
Hexane	55,1	44,8	46,2	26,3
Heptane	60,4	54,0	53,9	34,2
Octane	75,2	63,0	61,4	42,7
Nonane	91,8	72,8	71,0	48,9
Decane	106,3	75,3	75,0	58,2
Undecane	121,3	76,7	86,0	66,0
Cyclohexane	40,3	43,2	44,3	35,5
Benzene	59,0	48,7	51,0	55,5
Toluene	70,8	61,2	68,4	65,8
Xylene	82,2	71,5	77,3	70,3

Nous remarquons que pour l'ensemble des roches étudiées, plus la molécule d'alcane est longue plus ΔH^{ads} augmente. En effet, pour deux alcanes successifs, chaque groupement méthylène supplémentaire à la chaîne carbonée contribue également à l'adsorption par rapport à l'alcane précédent.

Le benzène donne des valeurs d'enthalpie d'adsorption plus élevées que les alcanes cycliques et aliphatiques avec le même nombre de carbone, i.e. hexane et cyclohexane. Cette différence observée sur les roches étudiées peut être attribuée aux interactions spécifiques entre le noyau du benzène et les groupements silanol superficiels. Des résultats similaires ont été obtenus par Milonjic et Kopečni [69] lors de l'étude des propriétés d'adsorption d'une silice traitée thermiquement. Les enthalpies d'adsorption obtenues avec le benzène sont plus élevées comparativement à celles obtenues avec les alcanes linéaires et cycliques avec le même nombre de carbone. D'autre part, selon la classification de Kiselev [70], la silice est considérée comme un adsorbant de type II. Les groupements silanol libres sur la surface de la silice donnent à ce matériau un caractère acide faible, ce qui lui permet d'interagir fortement avec les molécules qui ont des électrons de type π tel que le Benzène.

Nous constatons aussi que, les enthalpies d'adsorption varient d'une roche à une autre ; les roches OKJ21 et OMO62 donnent presque les mêmes enthalpies d'adsorption, les valeurs les plus faibles sont obtenues avec la roche OKN54, alors que la roche OKN46 se détache des autres roches puisqu'elle présente des enthalpies d'adsorption plus élevées, autrement dit la plus forte interactivité superficielle.

II.1.2 Les paramètres énergétiques obtenus par la CGI-DI

Les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface, l'indice de morphologie, et la composante spécifique de l'énergie de surface des roches étudiées, mesurées à 100 °C sont regroupées dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface, γ_s^d , de l'indice de morphologie, $I_M(\chi_t)$, et de la composante spécifique de l'énergie de la surface, I_{sp} , obtenues par la CGI-DI à 100 °C sur les roches étudiées.

Roche de réservoir	γ_s^d (mJ/m ²)	$I_M(\chi_t) \pm 0.1$		I_{sp} (kJ/mol) ± 1.6
	± 5	2,5-DMH	Cycl7	CH ₂ Cl ₂
OKN46	136,7	0,06	0,1	11,6
OKJ21	89,0	0,52	0,59	10,0
OMO62	79,5	0,44	0,60	11,0
OKN54	55,6	0,53	0,83	9,6

Les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface obtenues sur les roches OKJ21 et OMO62 sont proches, traduisant des propriétés superficielles similaires. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues dans la littérature, par exemple, sur des roches pétrolières d'Ottawa (85 mJ/m² à 80 °C) [41]. La valeur la plus faible a été obtenue avec la roche OKN54. La roche OKN46 se détache des autres roches, puisqu'elle présente une valeur de γ_s^d très élevée, traduisant une plus grande affinité envers les sondes alcanes comparativement aux trois autres.

Cependant, on aurait pu s'attendre à ce que la roche OMO62, qui présente une structure lamellaire ait la valeur de γ_s^d la plus élevée, du fait de la possibilité d'insertion des alcanes linéaires dans les défauts de structure entre les feuillets [3]. Ce n'est pas le cas.

Dans ce qui suit, nous nous sommes intéressés au suivi de l'effet de la température sur les paramètres énergétiques des roches, sachant que les températures élevées fixées dans notre étude sont proches des températures réelles d'un réservoir de pétrole. La composante dispersive de l'énergie de surface des roches étudiées a été donc déterminée à différentes températures (Figure III-9).

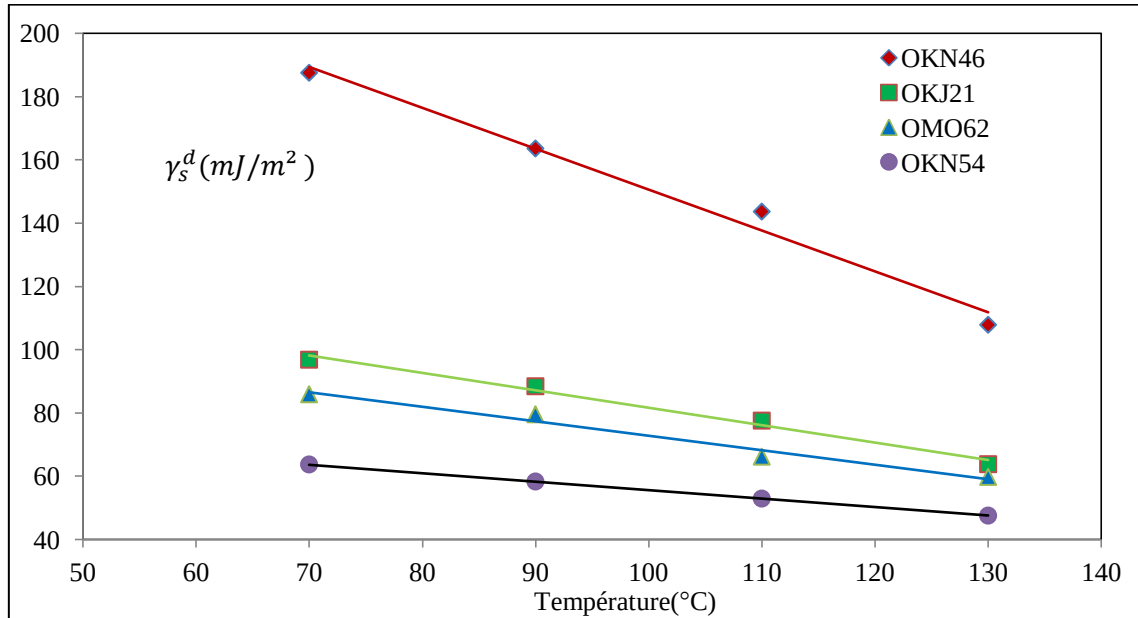


Figure III-9 : Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction de la température.

Les relations linéaires entre la composante dispersive de l'énergie de surface et la température sont en accord avec des études similaires effectuées sur d'autres solides types silice, talc...[3, 71]. Les résultats obtenus montrent que la composante dispersive de l'énergie de surface diminue avec la température pour les quatre roches, cela peut être expliqué par le fait que les molécules sondes injectées subissent une agitation moléculaire plus élevée lorsque on augmente la température, et elle interagissent moins avec la surface du solide, d'où la diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface [41].

La différence observée dans les valeurs de la composante dispersive de l'énergie entre les roches étudiées peut être expliquée par la morphologie superficielle. Pour avoir plus d'informations sur cette morphologie, l'indice de morphologie, $I_M(\chi t)$, obtenu par l'injection des sondes cyclique (cycloheptane) et ramifiée (le diméthylhexane) a été déterminé à 100 °C, les valeurs obtenues sont illustrées dans le tableau III-5.

Les valeurs de l'indice de morphologie, plus faibles avec le 2,5-diméthylhexane témoignent d'une accessibilité plus limitée à la rugosité superficielle avec cette sonde qu'avec la sonde cyclique.

Quelque soit la sonde injectée, on peut constater aussi que l'indice de morphologie et la composante dispersive de l'énergie de surface varient en sens inverse. La roche OKN46 présente la plus faible valeur de l'indice de morphologie (0,1 pour le cycl7) et la plus élevée du γ_s^d (136,7 mJ/m²), ces valeurs témoignant d'une surface très rugueuse. A l'inverse, la roche OKN54 présente la valeur la plus élevée pour l'indice de morphologie (0,83 pour le cycl7) et la plus faible pour le γ_s^d (55,6 mJ/m²) traduisant une surface quasi lisse.

Par l'injection des sondes polaires, la composante spécifique de l'énergie de surface, I_{SP} , a été déterminée à 100 °C (tableau III-5).

Les composantes spécifiques de l'énergie de surface obtenues avec les quatre roches affichent des valeurs de même ordre de grandeurs mais restent plus élevées que celles mesurées avec les mêmes sondes, sur des silices cristallines [3]. Cette observation peut être expliquée par le caractère plus basique des roches pétrolières que les silices cristallines.

Une fois encore, la roche OKN46 donne la valeur la plus élevée de la composante spécifique de l'énergie de surface, la plus faible valeur a été obtenue avec la roche OKN54. Les roches OKJ21 et OMO62 donnent des valeurs presque similaires.

II.1.3 Caractère acido-basique des roches étudiées

Nous avons déterminé dans cette étude le caractère acido-basique des interactions sonde-surface roche. Les caractéristiques acido-basiques de différents solvants peuvent être représentées par les nombres donneur (N_D) et accepteur (N_A) d'électrons, paramètres semi-empiriques définis par Gutmann [56], prenant en compte les propriétés amphotères de la plupart des molécules (tableau III-6).

Tableau III-6 : Valeurs des nombres donneur et accepteur des sondes utilisées.

Sondes	AN(%)	DN (%)	DN/AN	caractéristiques acide-base
Dichloromethane(CH_2Cl_2)	13,5	3	0,2	Acide fort
Chloroform(CHCl_3)	18,5	0	0	Acide très fort
THF	1,9	50	26,3	Basique
Ether	4,9	48	9,8	Basique

Afin d'obtenir une indication sur les propriétés acido-basiques de surface du solide étudié, les valeurs de l'enthalpie d'adsorption $-\Delta H_a^{sp}$ correspondant aux interactions spécifiques sont déterminées pour les roches étudiées. Pour cela, on trace la variation du terme $-\frac{\Delta G_a^{sp}}{T}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. La pente des droites obtenues est égale à l'enthalpie d'adsorption. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-7.

Tableau III-7 : Valeurs des enthalpies spécifiques des quatre sondes CH_2Cl_2 , CHCl_3 , THF et l'éther, sur les roches étudiées, obtenues par la CGI-DI.

	OKN46	OKJ21	OMO62	OKN54
Molécule sonde	$-\Delta H_a^{sp}$ (kJ/mol)			
CH_2Cl_2	35	45,7	40,9	31,3
CHCl_3	29,4	35,4	33,6	20,0
THF	70,6	75,0	74,9	63,3
Ether	55,5	52,2	54,3	49,1

Sur les quatre roches nous constatons que les sondes qui ont un rapport DN/AN important, THF et Ether, mènent à des enthalpies d'adsorption plus importantes que celles obtenues pour les sondes avec un rapport DN/AN faible. Ces résultats indiquent que la surface des roches étudiées est de caractère acide.

Le caractère acide ou basique des solides étudiés peut être quantifié par les constantes d'acidité, K_A , et de basicité, K_D , en appliquant la relation ci-dessous basée sur l'approche de St Flour et Papirer [72] (équation 23 chapitre I).

$$-\Delta H_a^{SP} = K_A N_D + K_D N_A \quad (1)$$

Où N_D et N_A sont les nombres donneurs et accepteurs de différentes sondes utilisées (tableau 4), et K_A et K_D sont respectivement les constantes d'acidité et de basicité du solide étudié.

Le tracé de $(\frac{\Delta H_a^{SP}}{N_A})$ en fonction de $\frac{N_D}{N_A}$ donne une droite (figure III-10—III-13) la pente de ces droites est relative à la constante d'acidité K_A et l'ordonnée à l'origine représente la constante de basicité K_D .

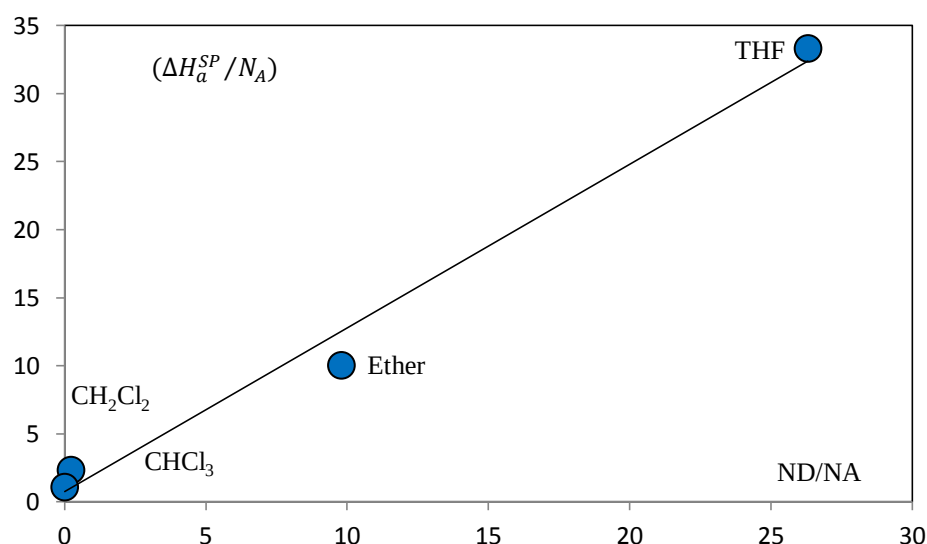


Figure III-10 : Détermination des constantes acide-base de la roche OKJ21

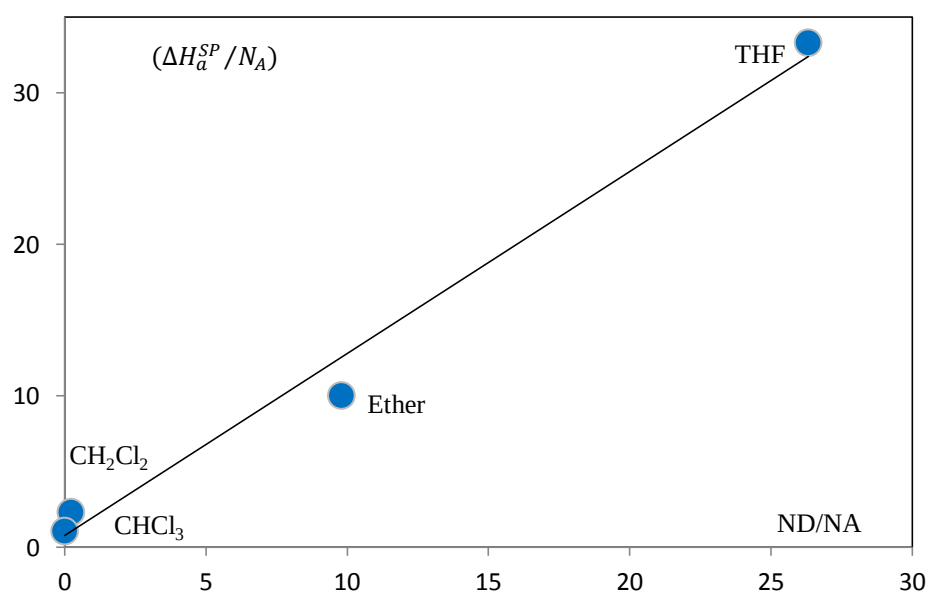


Figure III-11 : Détermination des constantes acide-base de la roche OKN46

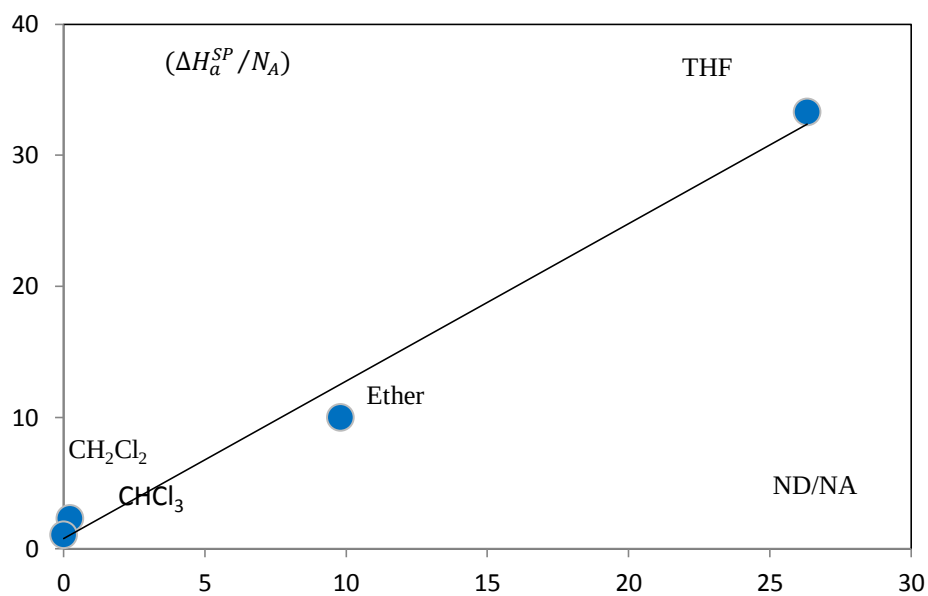


Figure III-12 : Détermination des constantes acide-base de la roche OMO62

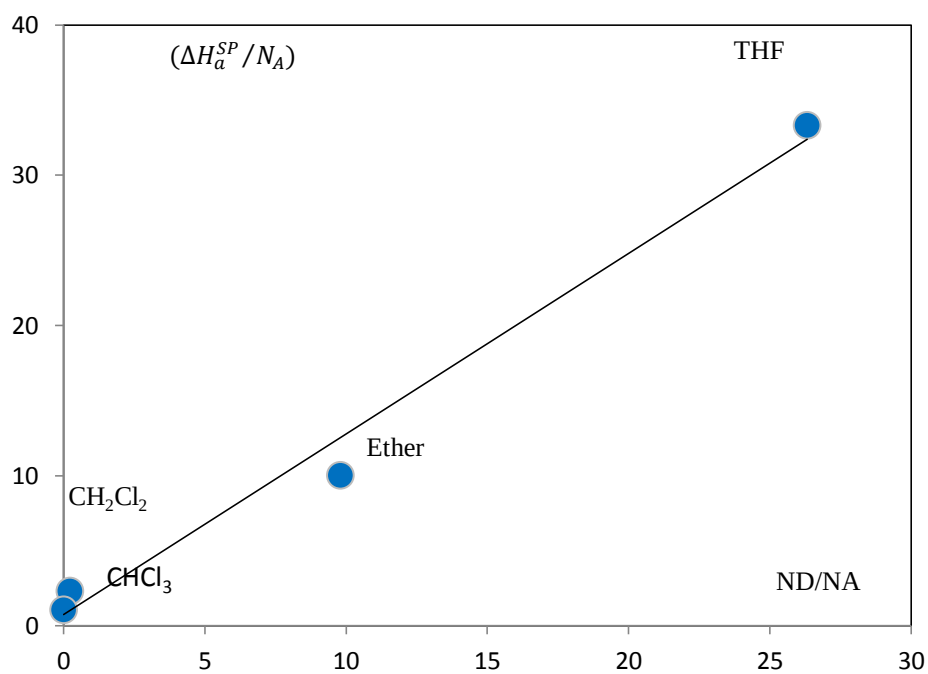


Figure III-13 : Détermination des constantes acide-base de la roche OKN54

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-8.

Tableau III-8 : valeurs des constantes acide-base des roches étudiées.

Roches	K_A (kJ/mol)	K_D (kJ/mol)
OKN46	1,3	1,0
OKJ21	1,4	1,2
OMO62	1,4	1,1
OKN54	1,2	0,8

L'analyse des résultats rassemblés dans le tableau III-8 conforte les résultats obtenus précédemment. Nous constatons que, pour toutes les roches étudiées, les constantes d'acidité, K_A , sont légèrement plus élevées que les constantes de basicité, K_D . Ce qui confirme que la surface des roches étudiées peut être considérée comme plus acide que basique. Cela peut être expliqué par la densité des groupements silanols superficiels.

Il est bien connu que, sur la surface de la silice, qui constitue majoritairement nos roches, il existe des groupements OH, ces groupements peuvent se lier facilement avec les bases fortes telles que THF et Ether, et subir également des interactions physiques réversibles avec les molécules ayant un caractère accepteur d'électrons comme le CH_2Cl_2 et le CHCl_3 . D'où la surface de la silice est considérée comme un accepteur d'électrons.

Toutefois, du fait de la faible concentration des molécules sondes injectées en CGI-DI, seuls les sites d'adsorption les plus énergétiques interviennent dans la rétention de la sonde et contribuent à surestimer les valeurs de l'énergie de surface [50].

La CGI-CF permet de pallier cette limite, grâce à l'injection de sondes en quantité suffisante pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire.

II.2 Détermination des paramètres superficiels des roches pétrolières par CGI-CF

L'analyse par CGI-CF a été effectuée moyennant deux sondes, le n-octane (C8) sonde apolaire sensible à la morphologie de surface, et l'isopropanol (IP), sonde polaire, sensible à la fonctionnalité de surface. L'analyse a été réalisée à 40 °C.

II.2.1 Les isothermes d'adsorption

Le principe de la CGI-CF est l'obtention d'isothermes d'adsorption à partir des pics chromatographiques. A titre d'exemple nous représentons dans les figures III-14 et III-15 les isothermes d'adsorption de l'octane et à l'isopropanol des roches étudiées, obtenues à 40 °C.

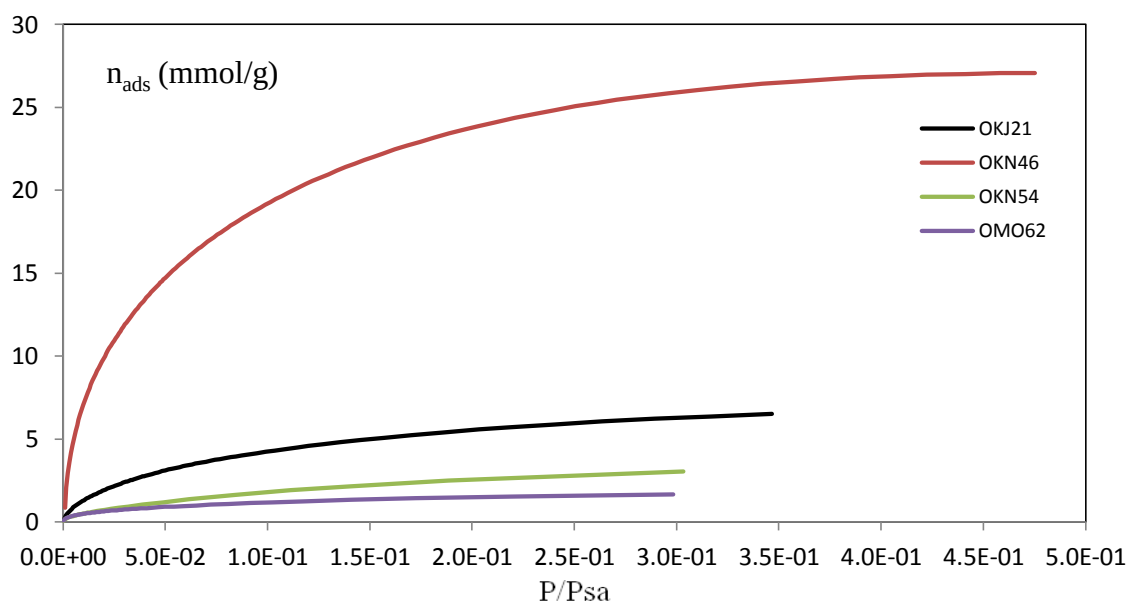


Figure III-14 : Isothermes d'adsorption de l'octane sur les quatre roches obtenues par CGI-CF à 40 °C.

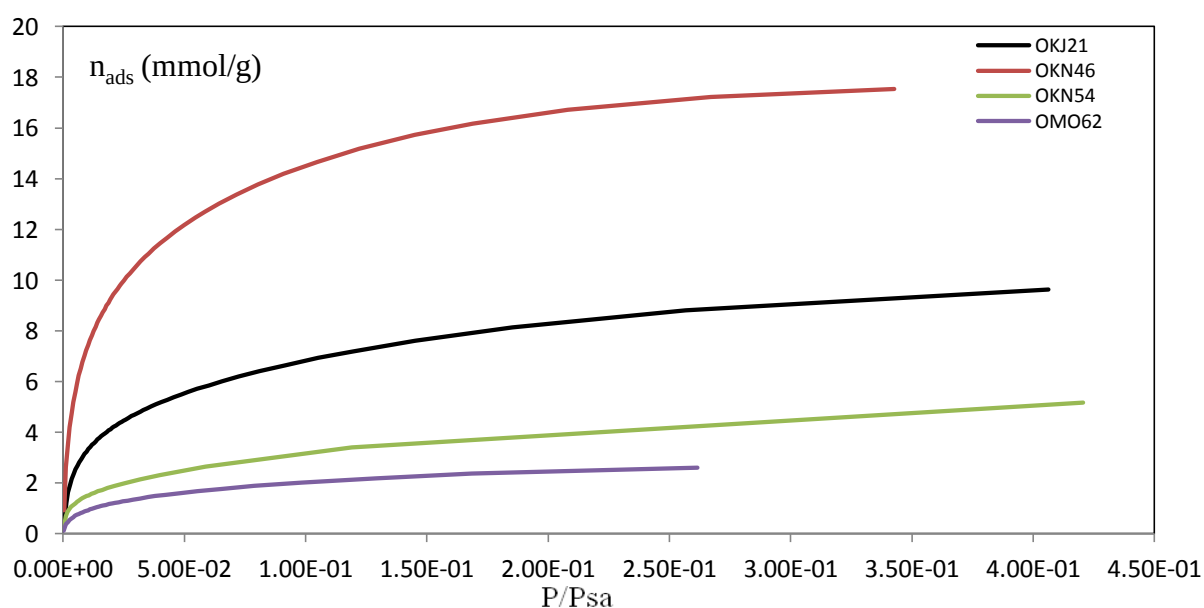


Figure III-15 : Isothermes d'adsorption de l'isopropanol sur les quatre roches obtenues par CGI-CF à 40 °C.

Nous remarquons que les isothermes obtenues sont de type II et cela quelque soit la nature de la sonde injectée. De plus, nous constatons que les quantités adsorbées sont vraiment très faibles.

Outre cette analyse qualitative des formes de ces isothermes, nous pouvons procéder à leur exploitation quantitative en étudiant les surfaces spécifiques et les constantes BET.

II.2.2 Evolution de la surface spécifique

Les isothermes de sorption des roches de réservoir étudiées ont permis d'accéder aux surfaces spécifiques et constantes BET. Les valeurs obtenues par CGI-CF à 40 °C, ont été comparées à celles obtenues par l'adsorption du krypton à la température de l'azote liquide -196 °C (Tableau III-9).

Tableau III-9 : Valeurs des surfaces spécifiques, et constantes BET, obtenues par adsorption du krypton à -196 °C et par CGI-CF à 40 °C, pour les quatre roches étudiées.

Roche	Kr		n-Octane		Isopropanol	
	$S_{Kr} (m^2/g)$	C_{Kr}	$S_{C8} (m^2/g)$ $\pm 0,3$	C_{C8} $\pm 0,5$	$S_{IP}(m^2/g)$ $\pm 0,3$	C_{IP} $\pm 5,8$
OKJ21	0,36	41,6	3,4	9,0	2,3	11,8
OKN46	0,44	28,6	1,2	11,2	0,6	14,0
OMO62	0,46	18,6	0,8	10,0	0,6	13,8
OKN54	0,65	25,8	1,8	7,0	1,2	8,8

Les sondes organiques mènent à des surfaces spécifiques nettement plus élevées que celles obtenues par adsorption du krypton à 77 K. Cette différence a déjà été observée sur des graphites par Balard et al [42]. Ils l'ont attribuée à la surface occupée par les deux sondes, octane et isopropanol, lorsqu'elles sont en contact avec la surface des roches étudiées. En effet, le calcul de la surface spécifique se fait à partir de la capacité moléculaire n_m^a (nombre de molécules de sondes adsorbées à la monocouche) et de l'aire moléculaire de la sonde σ_m par la relation suivante [73] :

$$a = \frac{A}{m^S} = \left(\frac{n_m^a}{m^S} \right) N_A \sigma_m \quad (2)$$

Avec

a: La surface spécifique (m^2/g)

n_m^a : La quantité d'adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire.

m^s : La masse de l'adsorbant

N_A : Nombre d'Avogadro

σ_m : L'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire.

Or les aires moléculaires des sondes organiques sont estimées sur des solides non poreux. Si la sonde s'adsorbe avec une autre conformation sur les roches réservoirs, cela peut conduire à une surestimation de la surface spécifique (Figure III-16).

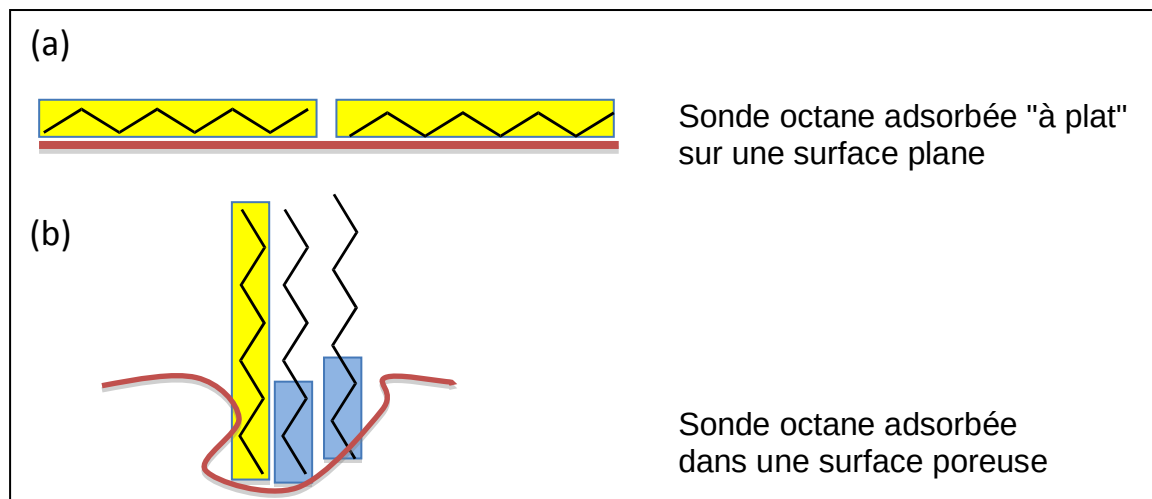


Figure III-16 : Adsorption d'une sonde octane (a) à plat sur une surface plane et (b) non plane sur une surface poreuse.

Dans le cas de la surface plane de la Figure III-19 (a), on a : $S_{(a)} = 2 \times N_A \times \sigma_m$

En revanche, dans le cas de la surface poreuse de la Figure III-19 (b), on a :

$$S_{(b)} = 3 \times N_A \times \sigma_m$$

Donc on obtient : $S_{(b)} > S_{(a)}$

Lors de l'adsorption de la sonde organique, une surface spécifique plus élevée que celle obtenue à l'azote ou le krypton peut être obtenue dans le cas d'une surface poreuse du fait de la conformation de la sonde lors de son adsorption. D'une part, cette conformation peut conduire à un nombre de molécules adsorbées sur une surface poreuse plus grand que sur une surface plane et une erreur est commise sur l'aire moléculaire. En effet l'aire de la sonde en contact avec les solides poreux (schématisée par le carré bleu dans la figure III-9) peut être plus faible que l'aire théorique déterminée sur des solides non poreux (schématisée par le carré jaune dans la figure III-16). Autrement dit l'aire moléculaire utilisée dans les calculs peut être surestimée dans le cas d'une surface poreuse. Quelque soit la conformation avec laquelle s'adsorbe la sonde, on garde toujours les mêmes aires, sans prendre en compte la conformation de la sonde lors de son adsorption à la surface qui dépend de la morphologie de surface du solide. Cela conduit à des surfaces qui peuvent être erronées ou qui n'ont d'intérêt qu'à titre comparatif avec une même sonde sur différents solides de même morphologie de surface.

D'autre part, nous constatons aussi que les surfaces spécifiques obtenues avec le n-octane sont plus importantes que celles obtenues avec l'isopropanol. Une partie du déficit en surface spécifique avec l'isopropanol peut être expliquée par le caractère partiellement irréversible de l'adsorption de l'isopropanol par rapport à celui du n-octane. Il faut rappeler que la quantité de sonde adsorbée de manière irréversible à la surface du solide n'est pas prise en compte pour le calcul de la surface spécifique CGI et contribue à minimiser celle-ci. Cette quantité peut être calculée à la suite d'une thermodésorption, montée en température visant à désorber les sondes adsorbées irréversiblement à la température de l'analyse. La thermodésorption se traduit par l'obtention d'un pic (Figure I-10) permettant le calcul d'un indice d'irréversibilité I_{irr} . Les valeurs obtenues à l'octane et à l'isopropanol déterminées à 40 °C sont regroupées dans le tableau III-10.

Tableau III-10 : Valeurs des indices d'irréversibilité des quatre roches déterminées à 40 °C.

Roches	I_{irr} C8 (%)	I_{irr} IP (%)
	± 0,7	± 0,8
OKJ21	3,7	11,8
OKN46	5,3	7,6
OMO62	3,2	11,0
OKN54	1,1	6,5

Nous constatons, à partir du tableau III-10, que les valeurs des indices d'irréversibilité des sondes polaires obtenues pour les quatre roches, sont plus élevées que celles calculées pour l'octane, traduisant, une adsorption irréversible plus élevée de la sonde polaire comparativement à la sonde apolaire. Ceci peut effectivement être à l'origine des valeurs de surface spécifiques mesurées à l'isopropanol plus faibles que celles mesurées à l'octane.

D'autre part, on peut constater que l'indice d'irréversibilité à l'octane suit la même tendance que la composante dispersive de l'énergie de surface obtenue pour les quatre roches (Figure III-17), les valeurs les plus élevées de ces deux paramètres ont été obtenues avec la roche OKN46, et les plus faibles valeurs avec la roche OKN54.

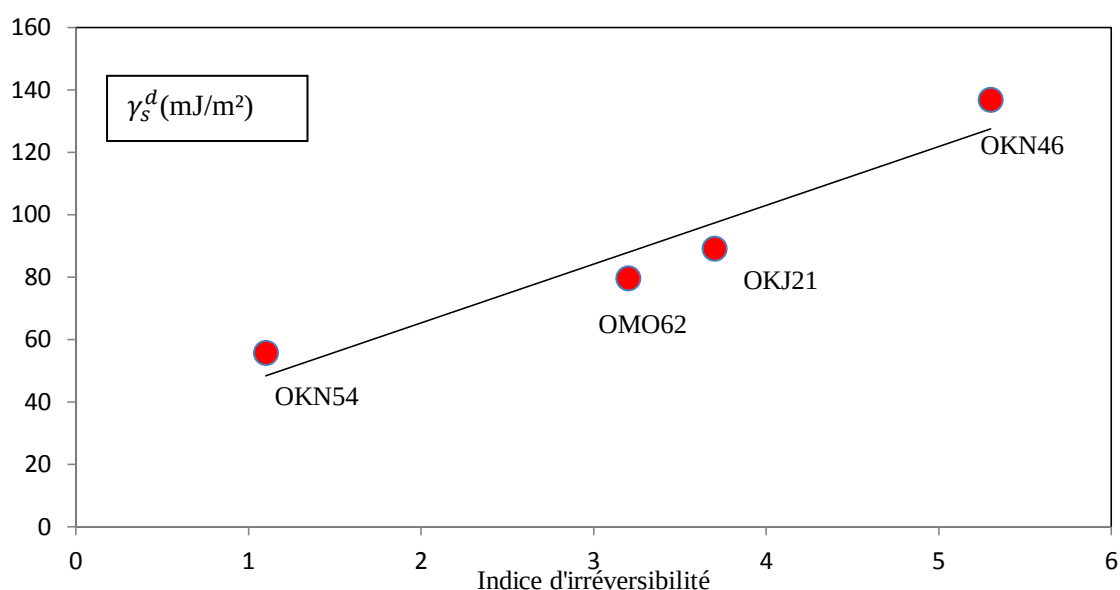


Figure III-17 : Corrélation entre l'indice d'irréversibilité et la composante dispersive de l'énergie de surface des quatre roches.

Comme nous l'avons expliqué dans la partie théorique, l'indice d'irréversibilité traduit les interactions de la sonde injectée avec les sites superficiels les plus énergétiques du solide étudié, et donne une idée sur la quantité de ces sites superficiels, d'autre part, les paramètres obtenus par la CGI-DI, à savoir la composante dispersive de l'énergie de surface, sont obtenus à partir de l'interaction de la sonde injectée (alcane linéaires), avec les sites les plus énergétiques sur la surface du solide étudié.

Ceci peut être à l'origine de la bonne corrélation obtenue entre les indices d'irréversibilité et la composante dispersive de l'énergie de surface.

II.2.3 Etude de l'hétérogénéité de surface des roches pétrolières

Quelque soit le solide étudié, une surface est toujours hétérogène. Cette hétérogénéité peut être de différente nature : géométrique, énergétique ou chimique. La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie permet d'obtenir une empreinte digitale de cette hétérogénéité de surface grâce au calcul de fonction de distribution des énergies d'adsorption de la sonde injectée.

Les fonctions de distribution des sites énergétiques des roches étudiées ont été déterminées par injection des deux sondes octane et isopropanol.

La figure III-18 montre les fonctions de distribution des sites énergétique à l'octane des quatre roches

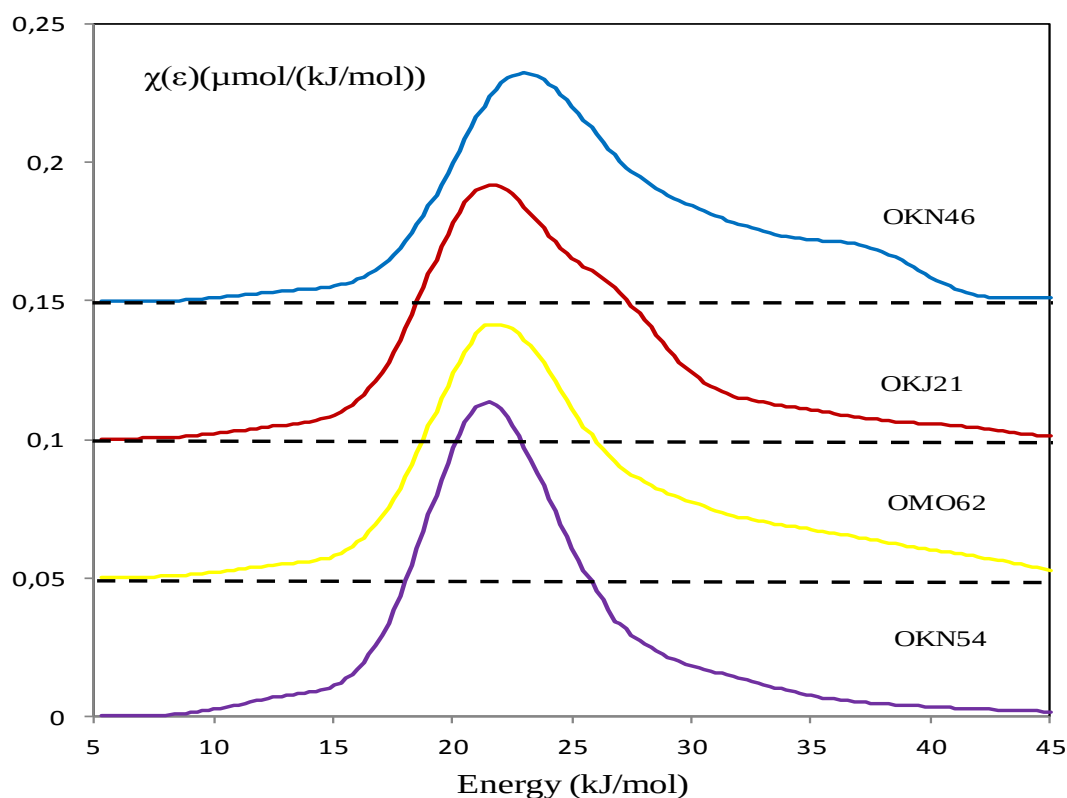


Figure III-18 : Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption à l'octane des quatre roches à 40 °C.

Comme nous pouvons remarquer sur la figure III-21, les fonctions de distribution à l'octane des quatre roches OMO62, OKJ21, OKN54 et OKN46 sont monomodales et plus ou moins asymétriques avec un maximum aux alentours de 22 kJ/mol.

La fonction de distribution obtenue avec la roche OKN46 présente un épaulement vers les hautes énergies. Cette asymétrie témoigne d'une hétérogénéité de surface obtenue avec cette roche.

La fonction de distribution la plus symétrique est obtenue sur la roche OKN54, indiquant une surface plus homogène de cette roche.

L'indice d'hétérogénéité I_{hete} est défini à partir des fonctions de distribution comme étant le rapport entre l'aire correspondant à la composante hétérogène ($A_{\text{hétéro}}$) et l'aire totale correspondant à la somme de la composante hétérogène et de la composante homogène ($A_{\text{hétéro}} + A_{\text{homo}}$) (Figure III-19). Cet indice permet d'estimer l'hétérogénéité en termes de sites énergétiques de la surface du solide étudié.

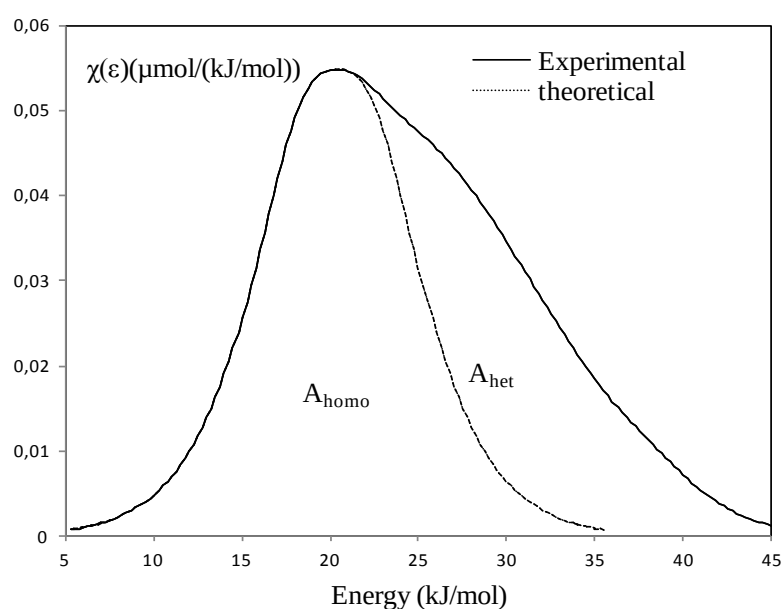


Figure III-19 : Calcul de l'indice d'hétérogénéité $I_{\text{hété}}$

Les valeurs des indices d'hétérogénéité à l'octane pour les quatre roches étudiées sont regroupées dans le tableau III-11.

Tableau III-11 : Valeurs des indices d'hétérogénéité des roches, obtenues à l'octane par CGI-CF à 40 °C.

Roche	I _{hete} (C8) %
	± 2,6
OKN46	30,5
OKJ21	28,1
OMO62	28,4
OKN54	12,8

Comme prévu, la valeur de l'indice d'hétérogénéité la plus élevée est obtenue avec la roche OKN46, ce qui indique une surface plus hétérogène comparativement aux autres roches du point de vue de la morphologie de surface. Des valeurs légèrement inférieures sont obtenues avec les roches OKJ21 et OMO62. Tandis que la roche OKN54 présente une surface plus homogène avec un indice d'hétérogénéité près de 13%.

Les fonctions de distribution obtenues à l'isopropanol (Figure III-20) sont fortement asymétriques, présentant un maximum centré aux alentours de 18 kJ/mol pour les roches OMO62, OKJ21 et OKN54, alors que pour la roche OKN46, le maximum est situé à une valeur légèrement plus élevée, à environ 20 kJ/mol. D'autre part, ces fonctions de distribution présentent une traînée vers les hautes énergies.

Des fonctions de distribution similaires ont été obtenues avec une attapulgite algérienne [74]. On peut raisonnablement penser que le pic vers les faibles énergies est dû aux interactions avec les groupements siloxanes, et l'épaulement vers les hautes énergies résulte notamment d'interactions avec les groupements silanol superficiels.

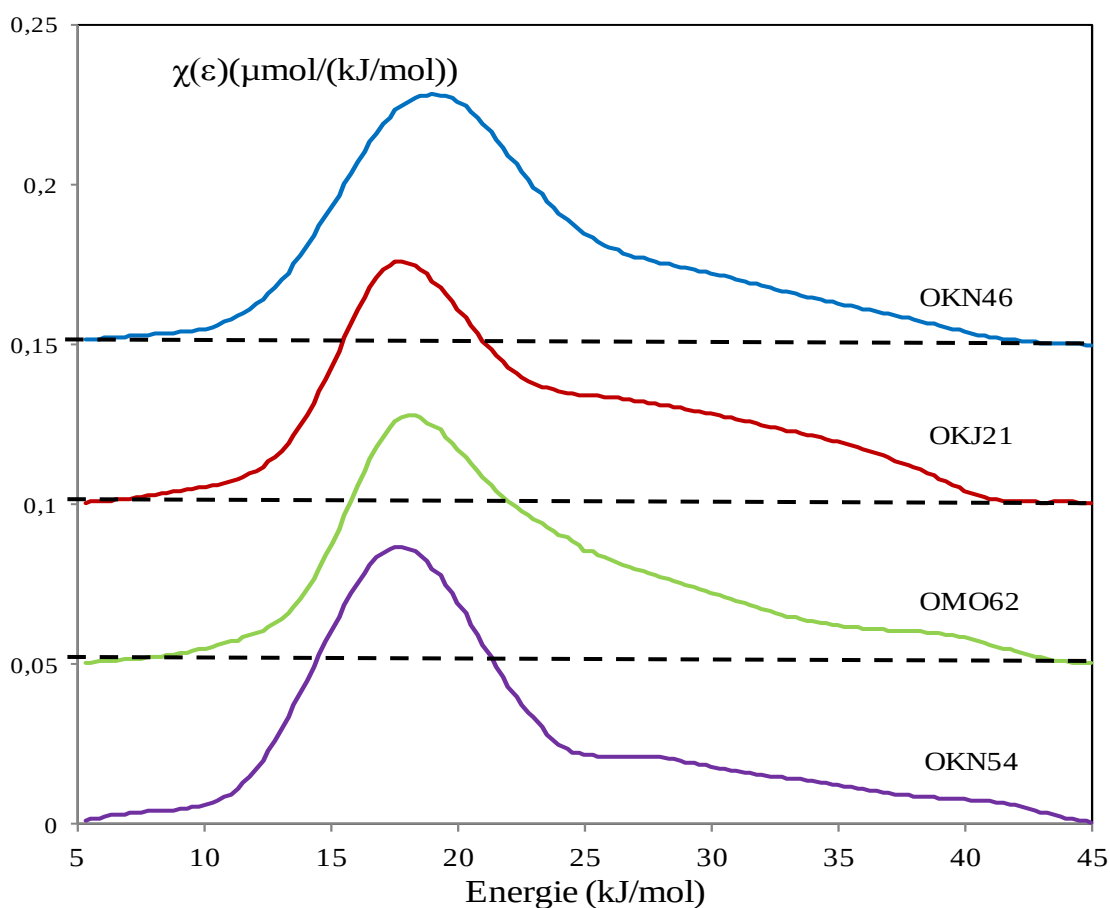


Figure III-20 : Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption à l'isopropanol des quatre roches à 40°C.

Pour quantifier cette hétérogénéité superficielle, nous avons calculé l'indice d'hétérogénéité I_{hete} à l'isopropanol pour les quatre roches pétrolières, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-12.

Tableau III-12 : Valeurs de l'indice d'hétérogénéité des quatre roches obtenues par CGI-CF à 40°C.

Roche	I_{hete} (IP) %
	$\pm 2,8$
OKN46	41,1
OKJ21	42,0
OMO62	36,8
OKN54	33,6

Une fois encore, les I_{hete} confirment cette hétérogénéité, les valeurs obtenues sont supérieures à 30% quel que soit la roche. Comme prévu, la roche OKN46 présente l'hétérogénéité la plus élevée comparativement à la roche OKN54 qui présente un indice d'hétérogénéité de 33,6%.

Nous constatons aussi que, pour tous les échantillons, les indices d'hétérogénéité obtenus avec l'isopropanol sont beaucoup plus élevés que ceux avec le n-octane, cette différence met en avant l'aptitude plus élevée de l'isopropanol à détecter l'hétérogénéité de surface due à l'existence de sites polaires et groupes silanols superficiels.

II.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu mettre en avant la capacité de la chromatographie gaz inverse à caractériser les propriétés superficielles des roches pétrolières.

Ainsi, la CGI-DI nous a permis d'accéder aux composantes dispersive et spécifique de l'énergie de surface ainsi que la morphologie superficielle des sites les plus énergétiques à la surface des roches pétrolières. Les résultats obtenus montrent que la composante dispersive de l'énergie de surface croît de la roche OKN54 à la roche OKN46, ceci est attribué à la rugosité croissante de la surface, confirmée par les valeurs des indices de morphologie.

Le caractère acido-basique des roches pétrolières étudiées par le calcul des constantes d'acidité et de basicité, indiquent que la surface des roches étudiées est de caractère acide, ceci est attribué à la présence de groupements silanol superficiels.

La CGI-CF nous a permis de déterminer l'hétérogénéité superficielle des roches pétrolières. Parmi les quatre roches, OKN46 présente l'hétérogénéité la plus élevée indiquée par les fonctions de distribution les plus dissymétriques et les indices d'hétérogénéité élevés obtenus lors de l'injection de l'octane et l'isopropanol. OKN54 est la roche la plus homogène.

Une bonne corrélation a été obtenue entre la CGI-DI et de la CGI-CF, puisque, quelque soit le mode utilisé, les roches OKN46 et OKN54 se détachent des autres roches. En effet, les valeurs les plus élevées obtenues avec la roche OKN46, indiquent que nous sommes en présence d'une roche avec une surface énergétique, rugueuse, et hétérogène. Les valeurs les plus faibles obtenues avec la roche OKN54, indiquent que le solide présente une surface plate, moins énergétique, et homogène.

Après avoir déterminé les propriétés superficielles des roches pétrolières, nous nous intéresserons dans ce qui suit, à la modification des paramètres superficiels des roches pétrolières obtenus par la CGI sous l'effet de l'humidité et l'imprégnation par des tensioactifs utilisés dans le forage.

**Partie III : Influence du traitement
(l'humidité et l'imprégnation par les
tensioactif) sur les paramètres superficiels
des roches pétrolières**

III. Influence de l'humidité sur les paramètres superficiels déterminés par la CGI-DI

Dans cette partie de ce travail, l'influence des molécules d'eau (taux d'humidité) sur la composante dispersive de l'énergie de surface, l'indice de morphologie et le paramètre d'interaction spécifique a été suivie par la CGI-DI sur la roche OMO62.

Le montage qui a été utilisé dans cette partie est décrit dans la partie matériels et méthodes. Le chromatographe est alimenté avec un gaz à taux d'humidité variable. Ce dernier est obtenu en faisant varier les débits de deux gaz, l'un sec et l'autre saturé en humidité (Annexe C).

L'injection des sondes alcanes linéaires permet de calculer la composante dispersive de l'énergie de surface, γ_S^d , l'injection des sondes cyclique et ramifiée permet de déterminer la morphologie superficielle via l'indice de morphologie, I_M , et enfin l'injection d'une sonde polaire permet le calcul du paramètre spécifique, I_{SP} . Les expériences ont été réalisées à deux différentes températures (40 et 60 °C). Les valeurs obtenues sont regroupées dans les tableaux III-13 et III-14.

Tableau III-13 : Variation des paramètres obtenus par CGI-DI en fonction du taux d'humidité à 40 °C.

Taux d'humidité relative à 40 °C	γ_S^d (mJ/m ²)	I_M (cyclo8)	I_M (2,5DMH)	I_{SP}
0,0%	77,00	0,20	0,26	17,43
1,0%	57,00	0,25	0,28	14,12
2,0%	55,30	0,35	0,32	14,83
3,3%	52,80	0,48	0,46	15,42
4,9%	51,00	0,58	0,59	16,17
6,6%	47,10	0,65	0,61	15,80
9,8%	44,60	0,70	0,61	14,66
13,1%	45,50	0,73	--	--
16,4%	43,20	0,75	--	--
19,7%	44,20	0,73	--	--
23,0%	41,00	--	--	--

Tableau III-14 : Variation des paramètres obtenus par CGI-DI en fonction du taux d'humidité à 60 °C.

Taux d'humidité relative à 60 °C	γ_S^d (mJ/m ²)	I_M (cyclo8)	I_M (25DMH)	I_{SP}
0,0%	73,60	0,31	0,30	17,38
0,5%	58,70	0,43	0,40	16,04
0,9%	52,20	0,44	0,47	15,44
1,4%	50,40	0,45	0,50	15,25
1,8%	53,00	0,45	0,49	15,29
2,7%	52,40	--	--	--

-- : non déterminés.

Quelque soit la température d'analyse, nous constatons que l'adsorption de l'eau à la surface de la roche provoque une nette diminution des valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface, γ_S^d , lorsque le pourcentage d'humidité dans le gaz vecteur augmente (Figures III-21 et III-22).

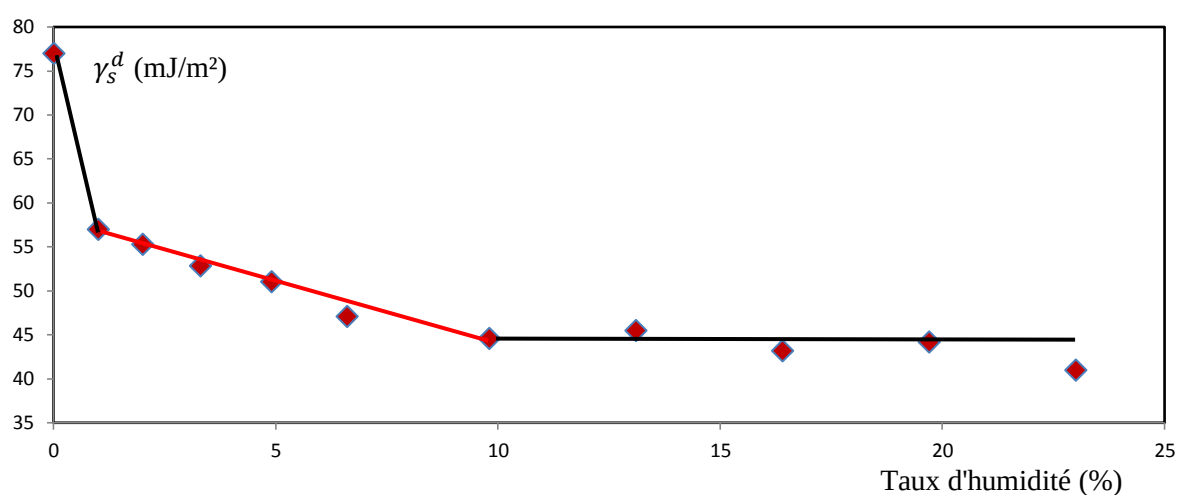


Figure III-21: Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction du taux d'humidité mesurée à 40 °C.

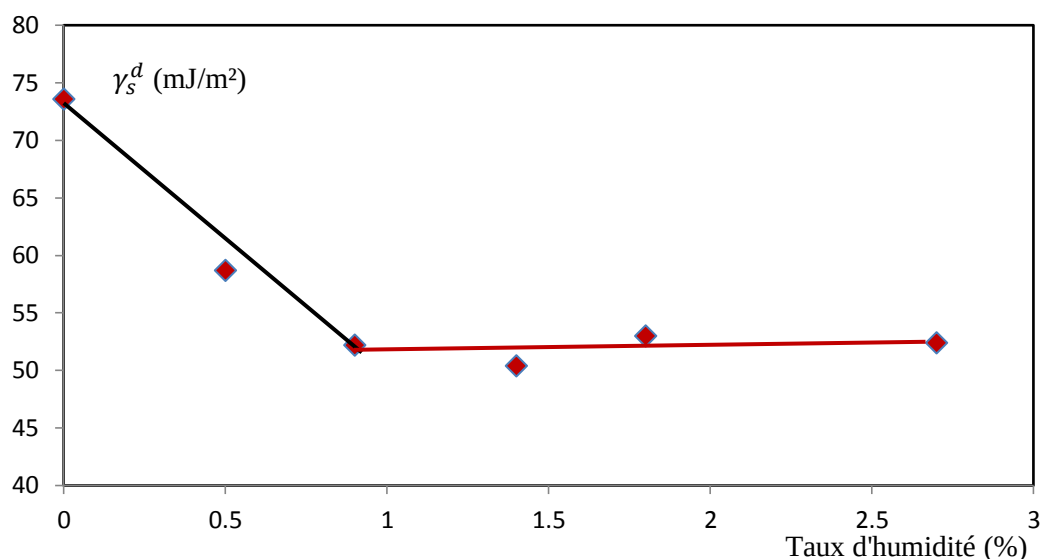


Figure III-22 : Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction du taux d'humidité mesurée à 60 °C.

L'eau adsorbée masque les sites de hautes énergies gênant la rétention des sondes alcanes comme ont pu l'observer Nawell et al [75] sur deux lactose ainsi que Saada [38] sur l'illite et la kaolinite. Après un certain taux d'humidité, les molécules d'eau dans le gaz vecteur occupent presque la totalité des sites énergétiques superficiels du solide, la composante dispersive de l'énergie de surface prend une valeur limite, presque stable et indépendante de l'humidité.

La même observation est faite avec I_{SP} qu'avec γ_s^d , à savoir une diminution de ce paramètre avec l'augmentation du taux d'humidité. L'eau masque donc également les sites d'adsorption polaires.

L'injection des sondes alcanes cycliques et ramifiées est utile pour étudier la morphologie de surface des roches pétrolières. L'indice de morphologie selon Balard et al ($I_M(\chi_t)$) a été calculé. Les valeurs obtenues sont regroupées dans les tableaux 1 et 2. Comme nous pouvons remarquer, les indices de morphologie évoluent sensiblement tous de la même façon, à savoir que lorsque le taux d'humidité augmente, quelque soit la température d'analyse et la sonde injectée, $I_M(\chi_t)$ augmente puis se stabilise. Cette augmentation des indices qui traduit une diminution de la rugosité de surface indique donc que les molécules d'eau ont tendance à

lisser la surface du solide. L'eau s'adsorbant dans la rugosité de surface diminue le phénomène d'exclusion de taille, ce qui provoque l'augmentation des indices de morphologie.

III.1 Conclusion

Dans cette partie la CGI à dilution infinie nous a permis d'étudier l'effet de l'humidité sur les paramètres superficiels de la roche de réservoir de pétrole.

Les résultats obtenus montrent que, quelque soit la température d'analyse, les molécules d'eau adsorbées sur la surface du solide masquent les sites énergétiques gênant la rétention des alcanes ainsi que des molécules polaires comme le dichlorométhane.

Quant à la morphologie de surface, les molécules d'eau ont tendance à s'adsorber sur la rugosité de surface, et lisser la surface.

Nous allons maintenant voir l'effet de l'imprégnation par des tensioactifs utilisés pour la préparation des boues de forage sur les paramètres déterminés par la chromatographie gazeuse inverse.

IV. Effet de l'imprégnation par des tensioactifs sur les paramètres superficiels déterminés par la CGI

Plusieurs études [4, 41] ont montré que les interactions entre les fluides de forage et la surface de la roche peuvent entraîner des modifications significatives dans la mouillabilité et la perméabilité des roches et conduire à une réduction importante dans la productivité d'un puits de pétrole.

Ainsi, dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au suivi par la CGI de l'évolution de l'effet de l'imprégnation par des tensioactifs, utilisés dans le forage, sur les paramètres superficiels de la roche de réservoir.

Pour cela, une imprégnation contrôlée de la surface de la roche de réservoir par des additifs utilisés pour la préparation des boues de forage a été réalisée. Les expériences ont été effectuées sur la roche OKJ21 avec les tensioactifs « VERSAMUL » et « SE » dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 1 du chapitre matériels et méthodes. Ces polymères ont été choisis comme des agents d'imprégnation dans cette étude car ils sont très utilisés dans la préparation des boues de forage à base d'huile.

Selon la masse du tensioactif (mg), la roche OKJ21 a été préparée avec plusieurs taux d'imprégnation (%) selon l'équation suivante :

$$\tau(\%) = \frac{m_T}{m_R} \times 100$$

Avec: m_T et m_R sont les masses du tensioactif et de la roche, respectivement.

$\tau(\%)$ le taux d'imprégnation en pourcentage.

Avant le remplissage des colonnes chromatographiques, une analyse par thermogravimétrie des échantillons imprégnés a été effectuée pour confirmer que le tensioactif reste imprégné sur la surface de la roche même à des températures élevées.

Les mesures ont été effectuées sur une ATG 111 de chez SETARAM. Ce couplage mesure, via une microbalance, la perte en masse associée à un événement thermique. Les mesures se sont effectuées sous flux d'azote à 50ml/min dans des creusets en platine après avoir réalisé un blanc avec le même type de creuset.

La figure III-23 représente l'analyse thermique de la roche OKJ21 imprégnée avec le tensioactif VERSAMUL à 10 % du taux d'imprégnation.

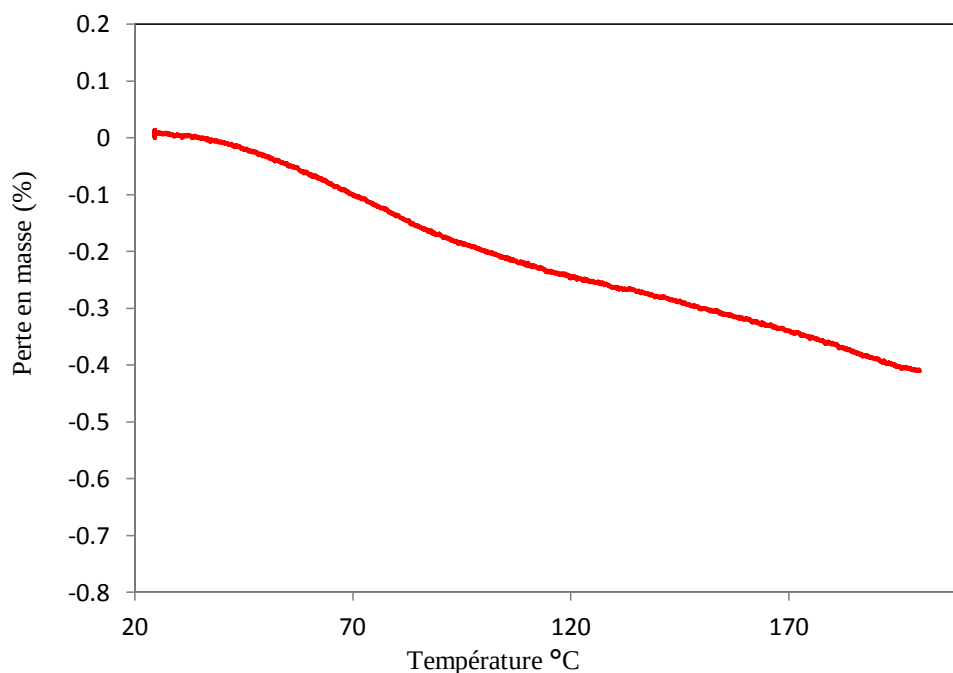


Figure III-23 : Thermogramme de la roche OKJ21 imprégnée à 10% avec le tensioactif VERSAMUL.

Nous constatons une perte de masse quasi continue de 20 à 200 °C. La perte de masse est très faible et de l'ordre de 0,40 % par rapport à la masse initiale. Ce qui signifie que l'échantillon imprégné est stable thermiquement, et le tensioactif reste déposé sur la surface de la roche même à des températures allant jusqu'à 200 °C.

Après avoir confirmé que l'échantillon imprégné est stable thermiquement, nous poursuivons notre étude par le suivi de l'évolution des paramètres superficiels de la roche de réservoir en fonction du taux d'imprégnation par les additifs utilisés dans les boues de forage.

IV.1 Effet de l'imprégnation sur la composante dispersive de l'énergie de surface obtenue par CGI-DI

Dans un premier temps, nous avons suivi la variation de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction du taux d'imprégnation par les tensioactifs « VERSAMUL » et « SE » respectivement.

Les mesures ont été effectuées à 100 °C. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III-24 et III-25.

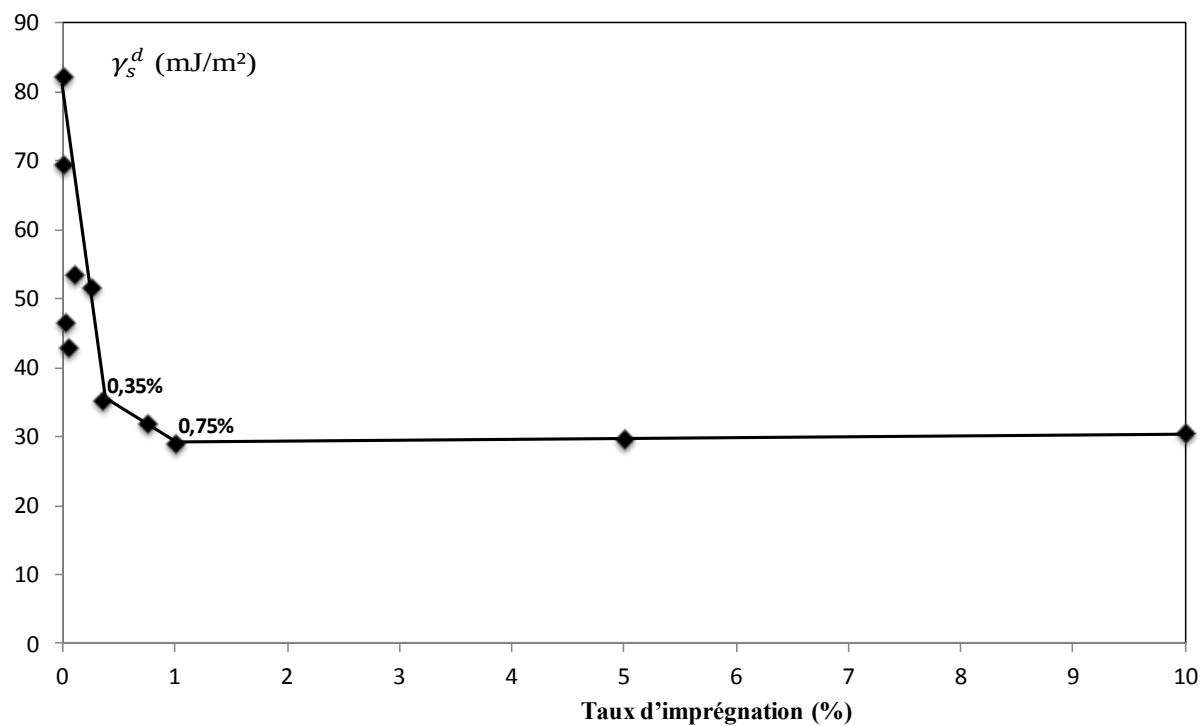


Figure III-24 : Evolution de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction du taux d'impregnation par le tensioactif VERSAMUL.

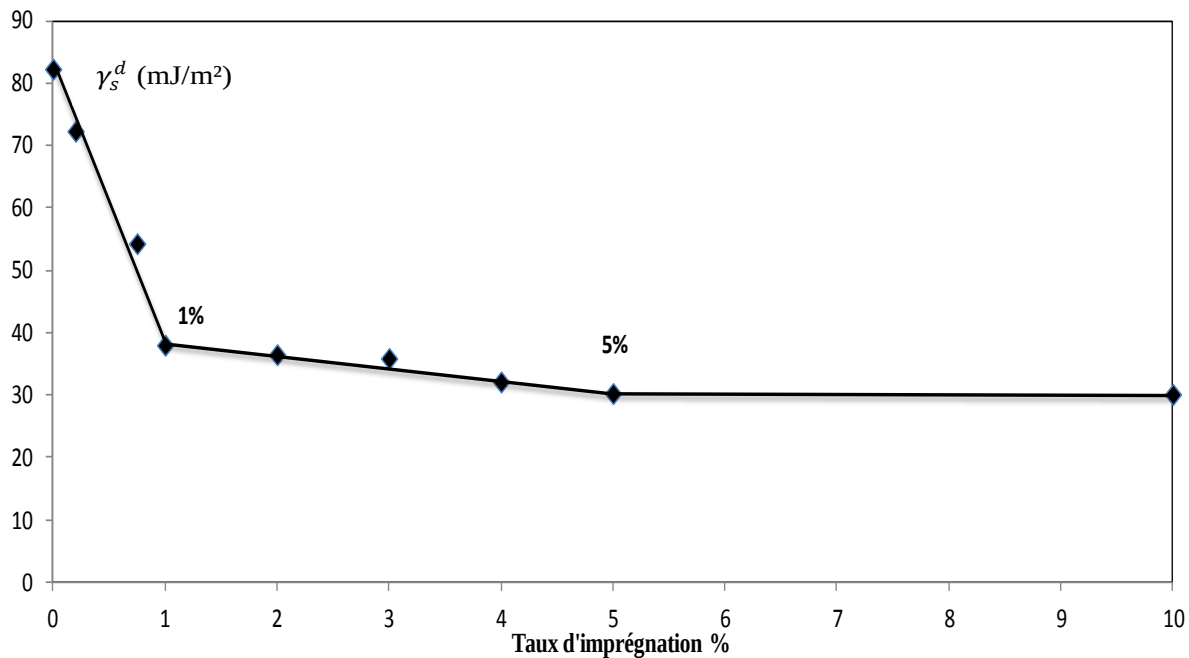


Figure III-25 : Evolution de la composante dispersive de l'énergie de surface en fonction du taux d'impregnation par le tensioactif SE.

Nous constatons, tout d'abord que les propriétés de surface de la roche de réservoir varient en fonction du taux d'imprégnation pour les deux tensioactifs.

La composante dispersive de l'énergie de surface, γ_s^d , décroît brutalement de la roche vierge à la roche imprégnée à 0,35 % et 1 % par les tensioactifs VERSAMUL et SE, respectivement. Au-delà, la composante dispersive subit une légère diminution jusqu'à un taux d'imprégnation de 0,75% (VERSAMUL) et 5 % (SE). La composante dispersive de l'énergie de surface prend une valeur limite presque stable et indépendante du taux d'imprégnation, au-delà de ces taux.

La première cassure peut être attribuée au recouvrement progressif par le tensioactif des sites les plus énergétiques sur la surface de la roche.

Entre 0,35 et 0,75% pour le premier tensioactif (VERSAMUL) et entre 1 et 5 % dans le cas du deuxième tensioactif (SE) du taux d'imprégnation, le tensioactif couvre progressivement toute la surface du solide, jusqu'à formation d'une monocouche à 0,75% pour le tensioactif VERSAMUL et 5% pour le tensioactif SE de taux d'imprégnation. Au-delà de ces taux, il y a formation de multicouches du tensioactif à la surface de la roche et les sites énergétiques ne sont plus accessibles aux sondes alcanes linéaires, induisant le développement d'interactions uniquement entre le film du tensioactif à la surface de la roche et la sonde injectée. Ceci expliquerait la stabilité de la composante dispersive de l'énergie de surface observée à des taux supérieurs à 0,75 % (VERSAMUL) et 5 % (SE).

Dans leur étude, M-P Comard et al. [76] ont constaté que l'évolution de γ_s^d des silices de flamme HDK- T30 et HDK-N40 en fonction du taux d'imprégnation par du PEG se divise en deux parties : une diminution rapide de γ_s^d jusqu'à un taux de 8 monomère/nm² suivi d'un palier pour la silice HDK-N40, contrairement à la silice HDK-T30 qui affiche une diminution plus lente, qui serait due à une plus grande hétérogénéité de surface de la silice, liée à sa microporosité.

Pour voir l'effet du tensioactif sur les valeurs de γ_s^d , la composante dispersive de l'énergie de surface des quatre roches étudiées, nous avons choisi 10% comme taux d'imprégnation, et ce pour les deux tensioactifs VERSAMUL et SE. Les expériences ont été réalisées à différentes températures. Les résultats obtenus sont illustrés dans les Figures III-26 et III-27.

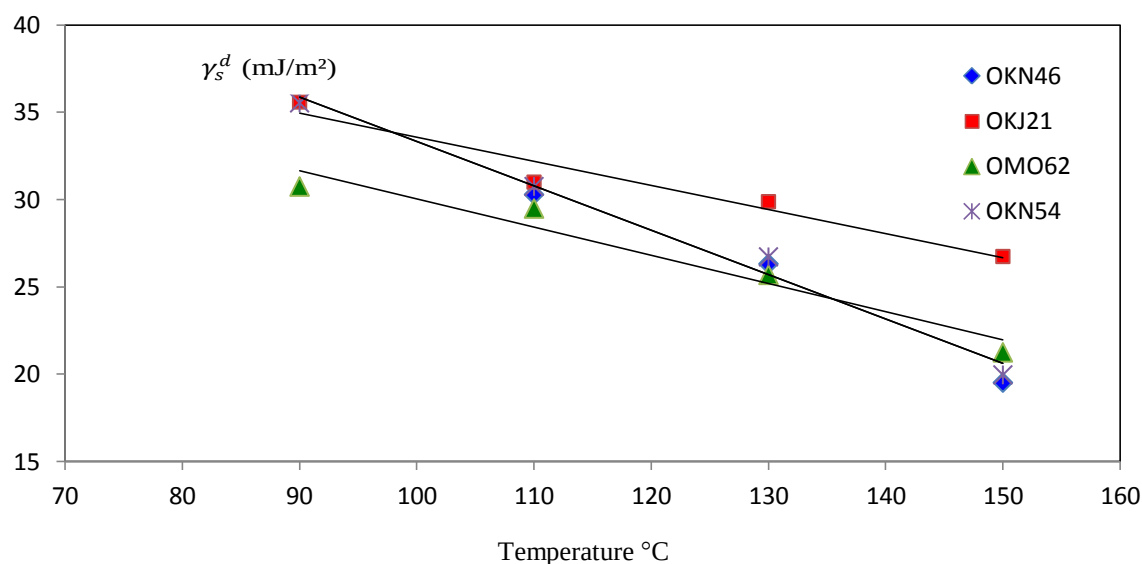


Figure III-26 : Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d des roches en fonction de la température, à 10% du taux d'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL, obtenue par CGI-DI.

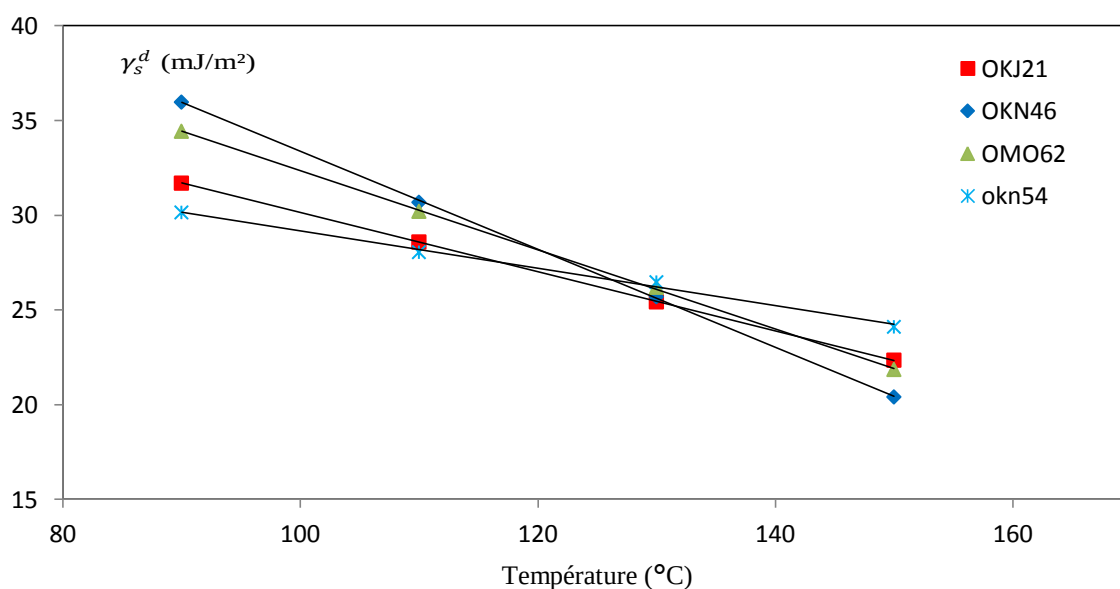


Figure III-27 : Variation de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d des roches en fonction de la température, à 10% du taux d'imprégnation par le tensioactif SE., obtenue par CGI-DI.

Les γ_s^d sont relativement proches pour les quatre roches, et ce quelque soit la température d'analyse, les valeurs obtenues après imprégnation chutent de façon significative, et passent par exemple de 107 mJ/m² à 27 mJ/m² pour la roche OKN46, à la température 130 °C.

L'étude des échantillons imprégnés par la CGI-DI montre que les propriétés de surface de la roche de réservoir de pétrole varient en fonction du taux d'imprégnation par les tensioactifs. La composante dispersive de l'énergie de surface baisse quand le taux d'imprégnation croît, ce qui tendrait à prouver que le tensioactif masque les sites énergétiques superficiels.

IV.2 Etude par CGI-CF de l'effet de l'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL sur la roche OKJ21

Dans la seconde partie de cette étude, nous nous sommes intéressés au suivi de l'évolution des paramètres obtenus par la CGI-CF, en fonction de l'imprégnation par un tensioactif utilisé dans la préparation des boues de forage. L'imprégnation a été réalisée par le tensioactif VERSAMUL sur la roche OKJ21. Les expériences ont été effectuées à 40 °C moyennant deux sondes : l'octane sonde apolaire sensible à la morphologie de la surface et l'isopropanol sonde polaire sensible à la fonctionnalité de la surface.

Dans un premier temps, nous avons suivi l'évolution des isothermes d'adsorption en fonction du taux d'imprégnation.

La figure III-28 représente l'évolution des isothermes d'adsorption à l'octane (Figure III-28-A) et à l'isopropanol (Figure III-28-B) en fonction du taux d'imprégnation par le tensioactif.

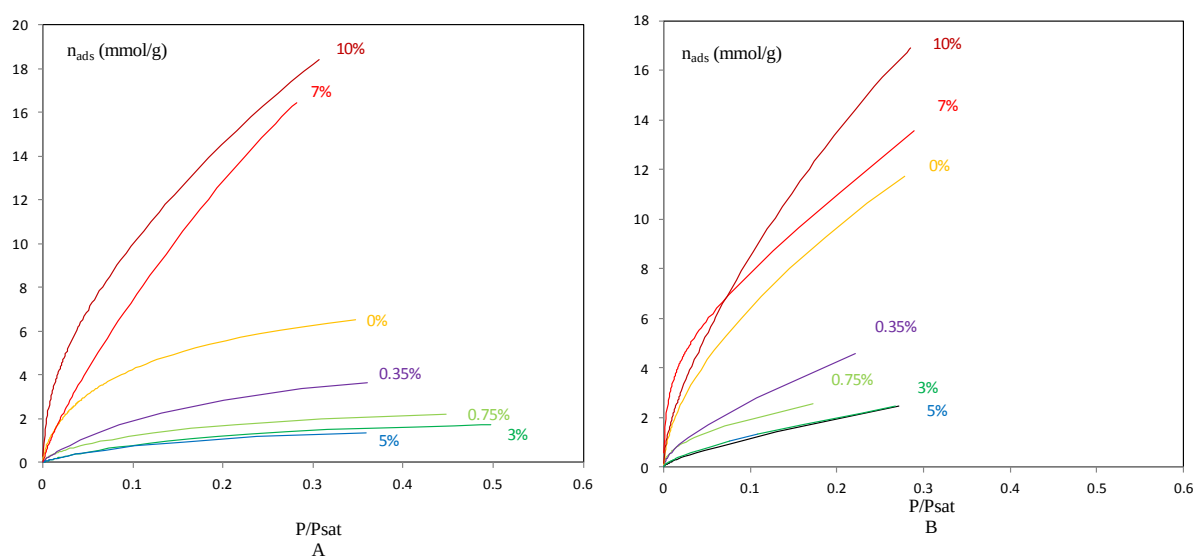


Figure III-28 : Evolution des isothermes d'adsorption de la roche OKJ21 obtenues à l'octane (A) et à l'isopropanol (B) en fonction du taux d'imprégnation par le VERSAMUL, obtenue par CGI-CF à 40 °C.

Quelque soit le taux d'imprégnation, les isothermes d'adsorption sont de type II. Ce qui obéit à la théorie de la chromatographie gaz inverse à concentration finie.

Nous constatons que la quantité de sonde adsorbée à la surface de la roche dépend fortement du taux d'imprégnation. En effet, une diminution de la quantité de sonde adsorbée a été relevée jusqu'à 5% du taux d'imprégnation, puis une augmentation au delà de ce taux.

Nous allons, à partir des isothermes d'adsorption obtenues à l'octane et à l'isopropanol, déterminer les valeurs des surfaces et les constantes BET en fonction du taux d'imprégnation avec le tensioactif.

IV.2.1 Evolution de la surface spécifique en fonction du taux d'imprégnation par le tensioactif

Les valeurs de la surface spécifique, constante BET, et indice d'irréversibilité des échantillons imprégnés à différents taux, déterminées par CGI-CF à 40 °C, sont regroupées dans le tableau III-15.

Tableau III-15 : Evolution des paramètres obtenus par CGI-CF en fonction du taux d'imprégnation.

Taux d'imprégnation (%)	n-Octane			Isopropanol		
	S_{C8} (m ² /g)	C_{C8}	I_{irr}	S_{IP} (m ² /g)	C_{IP}	$I_{irr}(\%)$
	± 0,1	± 0,1	± 0,6	± 0,6	± 0,1	± 0,1
OKJ21 (0%)	3,4	9,0	3,7	2,3	21,0	11,8
OKJ21 (0,35%)	1,1	7,7	1,4	0,6	10,5	2,3
OKJ21 (0,75%)	0,9	6,3	0,7	0,4	7,8	1,0
OKJ21 (3%)	2	7,5	0,2	0,9	11,5	0,3
OKJ21 (5%)	0,7	6,8	0,1	0,4	8,7	0,4
OKJ21(7%)	6	8,4	0,2	1,9	11,3	0,5
OKJ21 (10%)	7,7	8,3	0,2	2,9	8,8	0,6
OKJ21 (20%)	5,9	12,9	0,3	2,5	10	1,5

Nous constatons que, quelque soit la sonde injectée, tous les paramètres obtenus par CGI-CF décroissent avec le taux d'imprégnation, jusqu'à 5% du taux. Au-delà, la constante BET et l'indice d'irréversibilité restent presque constants, tandis qu'une augmentation dans la surface spécifique a été observée.

Entre 0 et 5% du taux d'imprégnation, la surface spécifique diminue avec les deux sondes octane et isopropanol (jusqu'à une valeur de l'ordre du $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$) ainsi que les indices d'irréversibilité qui passent de 3,7% à 0,2% et de 11,8% à 0,4% avec l'octane et l'isopropanol, respectivement. Ces diminutions peuvent être attribuées au recouvrement progressif des sites énergétiques superficiels qui deviennent inaccessibles aux sondes injectées. Au delà de ce taux de recouvrement de 5%, les indices d'irréversibilités restent stables et indépendants du taux d'imprégnation. Contrairement aux indices d'irréversibilité et aux constantes BET, une augmentation de la surface spécifique à l'octane et à l'isopropanol est observée.

Pour mieux visualiser l'évolution de la surface spécifique en fonction du taux d'imprégnation, nous avons tracé la variation de la surface spécifique à l'octane et à l'isopropanol en fonction du taux de recouvrement par le tensioactif (Figure III-29).

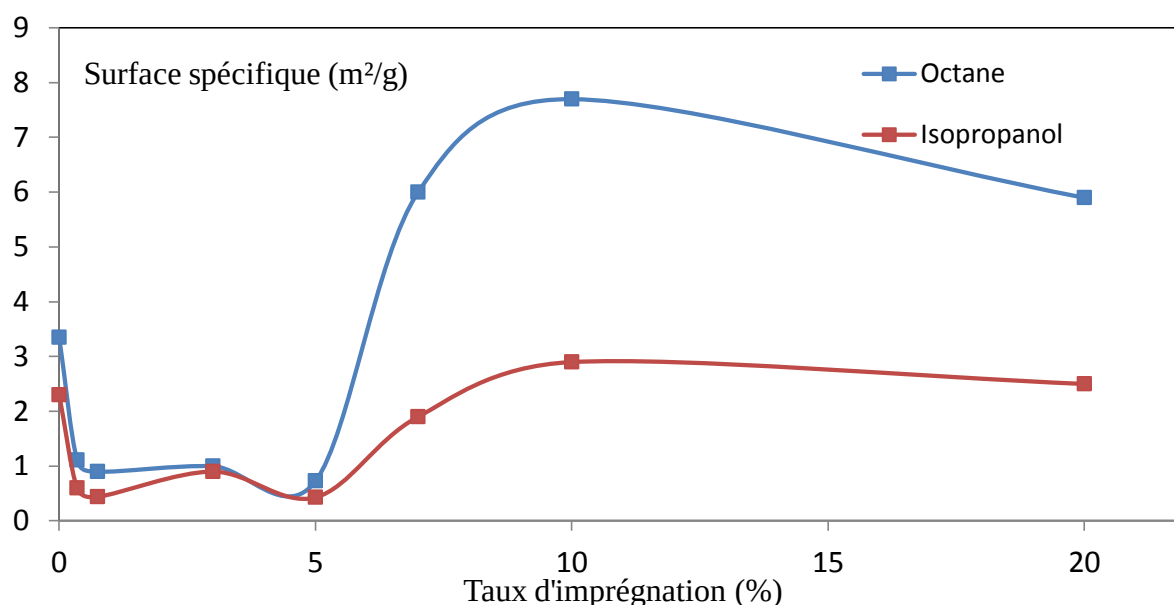


Figure III-29 : Evolution de la surface spécifique à l'octane et à l'isopropanol en fonction de l'imprégnation par le tensioactif, obtenue par CGI-CF à 40 °C.

La figure III-29 montre que, quelque soit la sonde injectée (n-octane ou isopropanol), la surface spécifique évolue de façon similaire. En effet, les deux courbes passent par un minimum à 5% du taux d'imprégnation, cette diminution serait due au recouvrement progressif des sites actifs à la surface du solide. Au-delà de ce taux de recouvrement, la surface spécifique augmente, et atteint une valeur maximale de 7,7 m²/g avec l'octane et 2,9 m²/g avec l'isopropanol, à 10% du taux d'imprégnation. Cette augmentation dans la surface spécifique pourrait être attribuée à la création d'une nouvelle surface obtenue par la construction de multicouches de tensioactif à la surface du solide.

Une observation similaire a été relevée dans de précédentes études, lors de l'imprégnation de différents types de silices par du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [71], et sur du talc imprégné par du polyéthylène glycol (PEG) [76]. Les auteurs ont remarqué une augmentation des valeurs des paramètres obtenus par CGI-DI, notamment celles de γ_s^d , après un certain taux de recouvrement par le polymère. Cette augmentation a été expliquée par la dissolution de la sonde injectée dans la multicouche du polymère formée à la surface des roches.

Pour mieux comprendre cette augmentation de la surface spécifique, nous avons imprégné du tensioactif sur des billes de verre, considérées comme un solide inerte, avec la même procédure d'imprégnation à 7%. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III-16.

Tableau III-16 : Effet de l'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL sur les valeurs de la surface spécifique des billes de verre, obtenues par CGI-CF à 40°C.

Échantillon	n-Octane			Isopropanol		
	S _{C8} (m ² /g)	C _{C8}	I _{irr}	S _{IP} (m ² /g)	C _{IP}	I _{irr} (%)
	± 0.1	± 0.1	± 0.6	± 0.6	± 0.1	± 0.1
Billes de verres vierges	0,1	5,0	1,4	0,1	9,0	12,4
Billes de verres imprégnées	6,5	6,8	0,1	3,4	14,3	0,1

Nous constatons que l'imprégnation par le tensioactif à 7% provoque la diminution de l'indice d'irréversibilité, par contre une augmentation de la constante et de la surface BET. Cette augmentation peut être attribuée aux interactions entre la sonde injectée et la couche du tensioactif formée à la surface de la roche.

IV.2.2 Evolution de l'hétérogénéité de surface

Afin d'évaluer l'effet de l'imprégnation par le tensioactif sur l'hétérogénéité de surface de la roche de réservoir, nous avons suivi la variation de la fonction de distribution et de l'indice d'hétérogénéité à l'octane et à l'isopropanol à différents taux d'imprégnation, par la mise en œuvre de la CGI-CF à 40 °C (Figures III-30 et III-31).

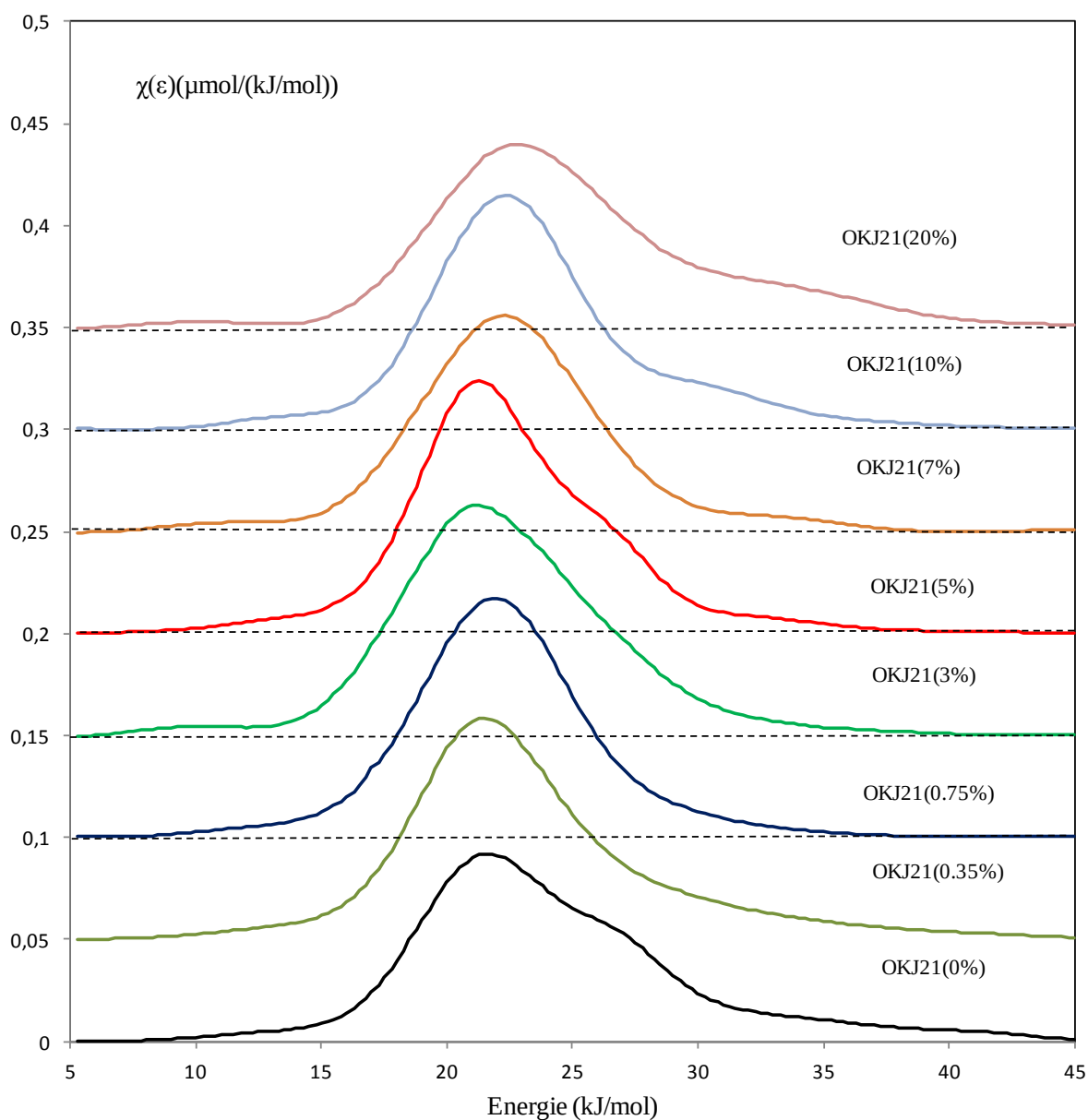


Figure III-30 : Evolution des fonctions de distribution à l'octane en fonction du taux d'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL, obtenues par CGI-CF à 40°C.

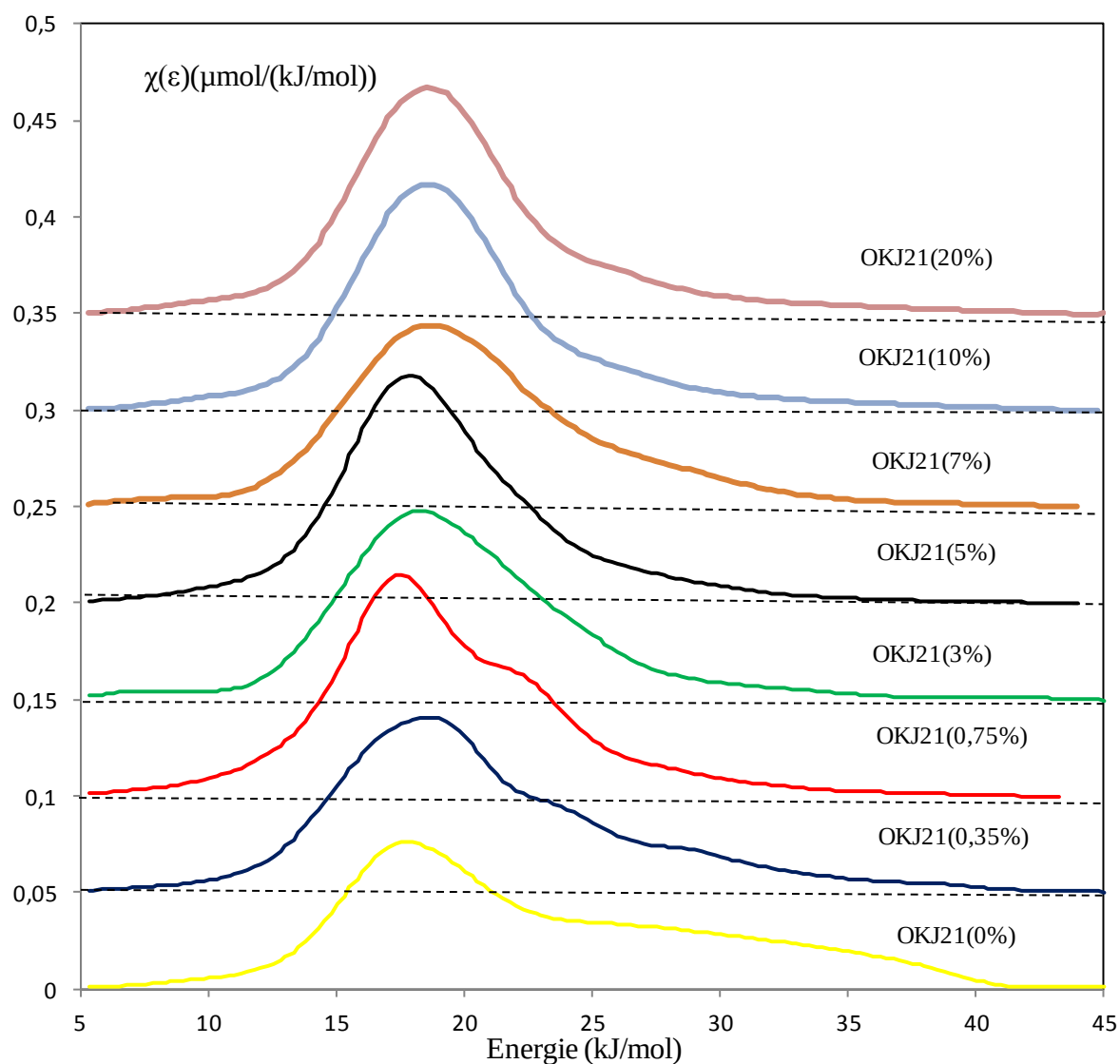


Figure III-31 : Evolution des fonctions de distribution à l'isopropanol en fonction du taux d'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL, obtenues par la CGI-CF à 40 °C.

Les deux sondes, octane et isopropanol, sont sensibles aux modifications de surface induites par l'ajout du tensioactif. Nous constatons la disparition de l'épaule vers les hautes énergies dès le premier taux d'imprégnation (0,35%). Au-delà, les fonctions de distribution des deux sondes deviennent plus symétriques. Ceci est mis en évidence par la mesure de l'indice d'hétérogénéité. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure III-32.

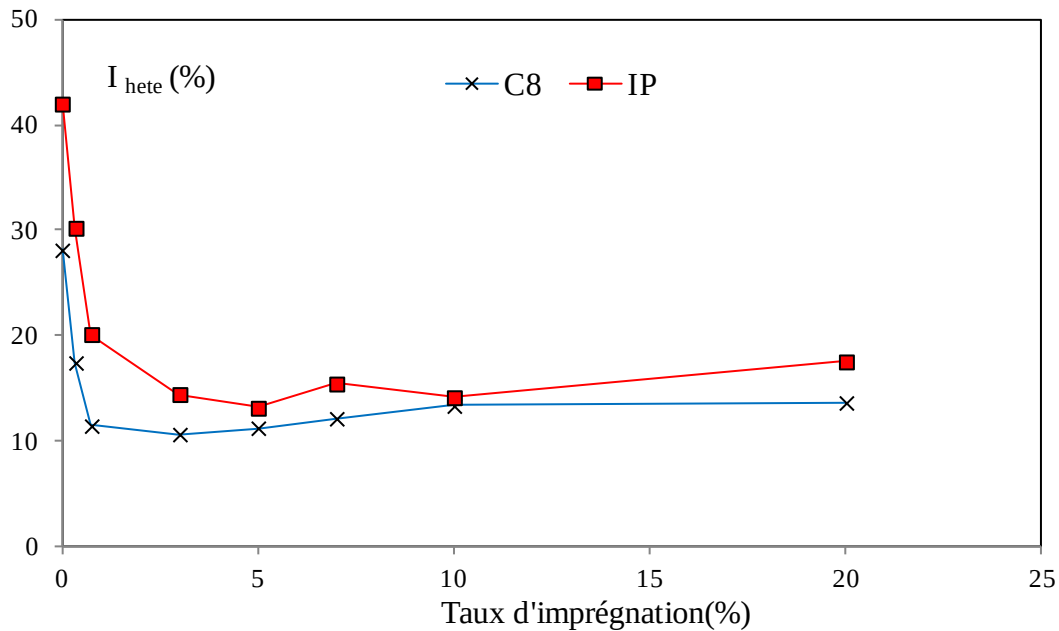


Figure III-32 : Evolution des indices d'hétérogénéité à l'octane et à l'isopropanol en fonction de l'imprégnation par le tensioactif VERSAMUL, obtenus par la CGI-CF à 40 °C.

Nous constatons que les valeurs des indices d'hétérogénéité à l'octane et à l'isopropanol diminuent de façon significative et passe à 5% du taux d'imprégnation, de 28% à 11% avec l'octane, et de 42% à 13% avec l'isopropanol. Cette diminution des indices d'hétérogénéité est en accord avec le recouvrement progressif par le tensioactif de toute la surface du solide. Le tensioactif fait disparaître des fonctions chimiques, type hydroxyle, susceptibles d'interagir avec l'isopropanol, et rend la surface de la roche lisse par le recouvrement de sa rugosité de surface, limitant ainsi l'accès de l'octane à ces défauts de structure. Au-delà de ce taux, l'indice d'hétérogénéité reste presque constant, reflétant les interactions entre la sonde injectée et les couches de tensioactif formées à la surface de la roche OKJ21.

IV.3 Conclusion

La chromatographie gazeuse inverse nous a permis de réunir de nombreuses informations sur l'effet de l'imprégnation par le tensioactif, utilisé dans les boues de forage, sur les paramètres superficiels de la roche de réservoir de pétrole.

Les résultats obtenus montrent que l'imprégnation progressive sur la roche conduit à la formation d'un film de polymère (tensioactif) à la surface du solide.

La CGI-DI montre que la composante dispersive de l'énergie de surface, γ_s^d , diminue avec l'imprégnation par le tensioactif jusqu'à atteindre un palier durant lequel la composante γ_s^d reste stable et indépendant du taux d'imprégnation.

Les résultats obtenus par la CGI-CF montrent que l'imprégnation progressive par le tensioactif rend la surface plus lisse et plus homogène, provoquant une diminution progressive des indices d'hétérogénéité à l'octane et à l'isopropanol avec l'augmentation du taux d'imprégnation. Les surfaces spécifiques affichent une augmentation significative après la construction des multicouches de tensioactif à la surface de la roche, attribuée à l'établissement de fortes interactions entre le tensioactif et les sondes.

***Conclusion
générale***

Conclusion générale

Notre étude avait pour objectif de caractériser les propriétés physico-chimiques notamment les propriétés superficielles des roches pétrolières brutes, en présence d'humidité ou lors de l'addition d'un tensioactif, afin de comprendre le mécanisme de l'inversion de la mouillabilité de la roche de réservoir de pétrole au cours du forage.

A cet effet, quatre roches pétrolières provenant de quatre puits différents ont été caractérisées par différentes techniques d'analyse notamment, la chromatographie gazeuse inverse en vue de déterminer les paramètres superficiels. La mise en œuvre de ces techniques d'analyse nous a permis d'avancer les conclusions suivantes :

La composition minéralogique des quatre roches pétrolières utilisées dans cette étude est du quartz jusqu'à 97%, ceci est en accord avec les résultats obtenus par la Spectrométrie de fluorescence X, où le silicium est l'élément le plus abondant dans les quatre roches.

Par CGI à dilution infinie, les résultats obtenus montrent que la composante dispersive de l'énergie de surface, γ_s^d , croît de la roche OKN54 à la roche OKN46, ceci est attribué à la rugosité croissante de la surface, comme cela a été montré par l'indice de morphologie obtenu par l'injection des alcanes cycliques et ramifié.

La CGI à dilution infinie a également permis de déterminer le caractère acido-basique des roches pétrolières grâce aux constantes d'acidité et de basicité, la surface des roches est de caractère acide, ceci est attribué à la densité des groupements silanol superficiels.

La CGI à concentration finie nous a permis de déterminer l'hétérogénéité superficielle des roches pétrolières. Parmi les quatre roches, OKN46 présente l'hétérogénéité la plus élevée indiquée par les fonctions de distribution les plus dissymétriques et les indices d'hétérogénéité élevés obtenus lors de l'injection de l'octane et l'isopropanol. OKN54 est la roche la plus homogène.

Une bonne corrélation a été obtenue entre la CGI-DI et de la CGI-CF, puisque, quelque soit le mode utilisé, les roches OKN46 et OKN54 se détachent des autres roches. En effet, les valeurs les plus élevées obtenues avec la roche OKN46, indiquent que nous sommes en présence d'une roche avec une surface énergétique, rugueuse, et hétérogène. Les valeurs les plus faibles obtenues avec la roche OKN54, indiquent que le solide présente une surface plate, moins énergétique, et homogène.

Conclusion générale

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons suivi l'effet de l'humidité sur les paramètres superficiels des roches pétrolières déterminés par CGI à dilution infinie. Les résultats obtenus montrent que les molécules d'eau adsorbées sur la surface du solide masquent les sites énergétiques gênant la rétention des sondes injectées. Ceci provoque la diminution progressive des paramètres dispersif et polaire de l'énergie de surface lorsque le taux d'humidité augmente. Quant à la morphologie superficielle, les résultats obtenus ont montré que les molécules d'eau ont la tendance à s'adsorber à la rugosité de surface, en diminuant le phénomène d'exclusion, ce qui a provoqué l'augmentation des indices de morphologie.

Dans la troisième partie nous avons suivi l'effet des additifs utilisés dans le forage sur les paramètres énergétiques et superficiels obtenus par la CGI. Pour cela, la surface des roches étudiées a été imprégnée avec les tensioactifs injectés durant le forage.

La CGI-DI montre que les propriétés de surface de la roche de réservoir de pétrole varient en fonction du taux d'imprégnation par les tensioactifs. La composante dispersive de l'énergie de surface baisse quand le taux d'imprégnation croît, ce qui tendrait à prouver que le tensioactif obture les sites énergétiques superficiels. Pour des taux d'imprégnations significatifs, ces sites masqués par le tensioactif, ne sont plus accessibles aux sondes alcanes linéaires qui visitent alors des sites moins énergétiques, d'où la chute de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d .

Les résultats obtenus par la CGI-CF montrent que l'imprégnation progressive par le tensioactif conduit à la construction d'un film de ce polymère sur la surface de la roche, ce qui rend la surface plus lisse et plus homogène, ce changement dans la surface des roches provoque la diminution progressive des indices d'hétérogénéités à l'octane et à l'isopropanol avec l'augmentation du taux d'imprégnation. Quant à la surface spécifique nous avons remarqué une augmentation significative après la construction des multicouches de tensioactif sur la surface de la roche, ceci a été attribué aux fortes interactions entre le tensioactif et les hydrocarbures.

Enfin, ce travail confirme la puissance de la chromatographie gazeuse inverse qui demeure de près ou de loin la technique la mieux adaptée pour l'étude de la surface des solide divisés. D'une manière générale les résultats obtenus ont contribué certainement à mieux connaître la surface des roches pétrolière, le comportement de celle-ci sous l'influence de l'humidité et de l'imprégnation par des tensioactifs utilisés pour la préparation des boues de forage. Par

Conclusion générale

ailleurs nos résultats pourraient contribuer à la compréhension du phénomène de l'inversion de la mouillabilité observé au cours du forage.

Cependant, nous ne pouvons pas arrivé à une simple conclusion concernant la mouillabilité de la roche de réservoir lorsque l'eau et les hydrocarbures sont présents sur la surface de la roche pétrolière. Les fluides dans un réservoir de pétrole sont en général un mélange diversifié d'huiles et de saumures brutes, par conséquent ils contiennent différents constituants polaires et non-polaires dont les tensions superficielles sont très variables. Ces dernières sont à l'origine des interactions roche-hydrocarbures et roche pétrolière-saumure et pourraient déterminer si la roche est mouillable au hydrocarbure (oil-wet) au à l'eau (water-wet). Toutefois, cette étude n'est que préliminaire et sera complétée ultérieurement dans des conditions expérimentales plus proches de la réalité. D'autres techniques de caractérisation, notamment la technique de mesure de l'angle de contact par application de l'approche de SCHULTZ, pourrait être employée. Cette méthode consiste à mesurer l'angle de contact entre un liquide et un solide sous un deuxième liquide (dans notre cas l'angle de contact formé entre une goutte d'eau et la roche de réservoir immergée dans différents alcanes linéaires), ce qui permet d'examiner les interactions qui existe entre les trois phases d'un gisement de pétrole (roche, eau , hydrocarbures).

***Références
bibliographiques***

Références bibliographiques

- [1] S. Cherfi, L'avenir énergétique de l'Algérie: quelles seront les perspectives de consommation, de production et d'exportation du pétrole et du gaz à l'horizon 2020-2030, (2011).
- [2] L. Cuiec, Rock/crude-oil interactions and wettability: An attempt to understand their interrelation, paper SPE, 13211 (1984) 16-19.
- [3] H. Hadjar, H. Balard, E. Papirer, An inverse gas chromatography study of crystalline and amorphous silicas, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 99 (1995) 45-51.
- [4] J. Yan, M. Sharma, Wettability alteration and restoration for cores contaminated with oil-based muds, Journal of Petroleum Science and Engineering, 2 (1989) 63-76.
- [5] M. Sharma, R. Wunderlich, The alteration of rock properties due to interactions with drilling-fluid components, Journal of Petroleum Science and Engineering, 1 (1987) 127-143.
- [6] L. Skalli, J. Buckley, Y. Zhang, N. Morrow, Surface and core wetting effects of surfactants in oil-based drilling fluids, Journal of Petroleum Science and Engineering, 52 (2006) 253-260.
- [7] R. Cossé, Techniques d'exploitation pétrolière: Le Gisement, Éditions Technip, 1988.
- [8] J.-P. Nguyen, Forage (Le), Editions OPHRYS, 1993.
- [9] O. Pokrovsky, J. Mielczarski, O. Barres, J. Schott, Surface speciation models of calcite and dolomite/aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation, Langmuir, 16 (2000) 2677-2688.
- [10] A. Perrodon, Géologie du pétrole, Presses universitaires de France, 1966.
- [11] M.M. Thomas, J.A. Clouse, J.M. Longo, Adsorption of organic compounds on carbonate minerals: 1. Model compounds and their influence on mineral wettability, Chemical geology, 109 (1993) 201-213.
- [12] M. Crocker, L. Marchin, Wettability and adsorption characteristics of crude-oil asphaltene and polar fractions, Journal of petroleum technology, 40 (1988) 470-474.
- [13] E. Amott, Observations relating to the wettability of porous rock, (1959).
- [14] W.G. Anderson, Wettability literature survey-Part 1: Rock/oil/brine interactions and the effects of core handling on wettability, J. Pet. Technol.:(United States), 38 (1986).
- [15] M. Khodja, Les fluides de forage: Etude des performances et considerations environnementales, (2008).
- [16] S. Thomas, Enhanced oil recovery-an overview, Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP, 63 (2008) 9-19.
- [17] N. Arsalan, S.S. Palayangoda, D.J. Burnett, J.J. Buiting, Q.P. Nguyen, Surface energy characterization of carbonate rocks, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 436 (2013) 139-147.
- [18] J. Bobek, C. Mattax, M. Denekas, Reservoir rock wettability—its significance and evaluation, Trans. AIME, 213 (1958) 155-160.
- [19] L. Cuiec, Effect of drilling fluids on rock surface properties, SPE Formation Evaluation, 4 (1989) 38-44.
- [20] T. Ballard, R. Dawe, Wettability alteration induced by oil-based drilling fluid, in: SPE Formation Damage Control Symposium, Society of Petroleum Engineers, 1988.
- [21] J. Menezes, J. Yan, M. Sharma, The mechanism of wettability alteration due to surfactants in oil-based muds, in: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers, 1989.
- [22] F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, Industrial & Engineering Chemistry, 56 (1964) 40-52.
- [23] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, 2013.

Références bibliographiques

- [24] J. Dove, G. Buckton, C. Doherty, A comparison of two contact angle measurement methods and inverse gas chromatography to assess the surface energies of theophylline and caffeine, *International journal of pharmaceutics*, 138 (1996) 199-206.
- [25] K. Riganakos, P. Demertzis, M. Kontominas, Water sorption by wheat and soy flour: comparison of three methods, *Journal of cereal science*, 20 (1994) 101-106.
- [26] G. Buckton, J.W. Dove, P. Davies, Isothermal microcalorimetry and inverse phase gas chromatography to study small changes in powder surface properties, *International journal of pharmaceutics*, 193 (1999) 13-19.
- [27] C.R. de Schaefer, M.E.F. de Ruiz Holgado, E.L. Arancibia, Sucrose derivative surfactants studied by inverse gas chromatography, *Journal of colloid and interface science*, 239 (2001) 222-225.
- [28] J. Feeley, P. York, B. Sumby, H. Dicks, Determination of surface properties and flow characteristics of salbutamol sulphate, before and after micronisation, *International journal of pharmaceutics*, 172 (1998) 89-96.
- [29] I. Grimsey, M. Sunkersett, J. Osborn, P. York, R. Rowe, Interpretation of the differences in the surface energetics of two optical forms of mannitol by inverse gas chromatography and molecular modelling, *International journal of pharmaceutics*, 191 (1999) 43-50.
- [30] M. Ticehurst, P. York, R. Rowe, S. Dwivedi, Characterisation of the surface properties of α -lactose monohydrate with inverse gas chromatography, used to detect batch variation, *International journal of pharmaceutics*, 141 (1996) 93-99.
- [31] P. York, M. Ticehurst, J. Osborn, R. Robert, R. Rowe, Characterization of the surface energetics of milled dl-propanolol hydrochloride using IGC and molecular modeling, *International J. of Pha*, 174 (1998) 1-2.
- [32] B. Li, Studies of polymer properties via inverse gas chromatography, *Rubber chemistry and technology*, 69 (1996) 347-376.
- [33] U. Panzer, H.P. Schreiber, On the evaluation of surface interactions by inverse gas chromatography, *Macromolecules*, 25 (1992) 3633-3637.
- [34] J. Santos, K. Fagelman, J. Guthrie, Characterisation of the surface Lewis acid-base properties of poly (butylene terephthalate) by inverse gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 969 (2002) 111-118.
- [35] A. Voelkel, E. Andrzejewska, R. Maga, M. Andrzejewski, Examination of surfaces of solid polymers by inverse gas chromatography: 1. Dispersive properties, *Polymer*, 37 (1996) 455-462.
- [36] H. Balard, M. Sidqi, E. Papirer, J. Donnet, A. Tuel, H. Hommel, A. Legrand, Study of modified silicas by inverse gas chromatography. Part I: influence of chain length on grafting ratio, *Chromatographia*, 25 (1988) 707-711.
- [37] H. Balard, M. Sidqi, E. Papirer, J. Donnet, A. Tuel, H. Hommel, A. Legrand, Study of modified silicas by inverse gas chromatography part II: Influence of chain length on surface properties of silicas grafted with α - ω diols, *Chromatographia*, 25 (1988) 712-716.
- [38] A. Saada, E. Papirer, H. Balard, B. Siffert, Determination of the surface properties of illites and kaolinites by inverse gas chromatography, *Journal of colloid and interface science*, 175 (1995) 212-218.
- [39] M. Sidqi, H. Balard, E. Papirer, A. Tuel, H. Hommel, A. Legrand, Study of modified silicas by inverse gas chromatography. Influence of chain length on the conformation of n-alcohols grafted on a pyrogenic silica, *Chromatographia*, 27 (1989) 311-315.
- [40] N. Arsalan, J.J. Buiting, Q.P. Nguyen, Surface energy and wetting behavior of reservoir rocks, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 467 (2015) 107-112.
- [41] N. Arsalan, S.S. Palayangoda, D.J. Burnett, J.J. Buiting, Q.P. Nguyen, Surface energy characterization of sandstone rocks, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (2013) 1069-1077.
- [42] H. Balard, D. Maafa, A. Santini, J. Donnet, Study by inverse gas chromatography of the surface properties of milled graphites, *Journal of Chromatography A*, 1198 (2008) 173-180.
- [43] J.R. Conder, C.L. Young, *Physicochemical measurement by gas chromatography*, Wiley New York, 1979.

Références bibliographiques

- [44] F. García-Herruzo, J.M. Rodríguez-Maroto, R.A. García-Delgado, C. Gómez-Lahoz, C. Vereda-Alonso, Column study of the influence of air humidity on the retention of hydrocarbons on soil, *Chemosphere*, 41 (2000) 1167-1172.
- [45] J. De Boer, S. Kruyer, Entropy and mobility of adsorbed molecules. I) Procedure; atomic gases on charcoal, *Proc. Roy. Dutch Acad. Sci*, 55 (1952) 451-463.
- [46] E. Papirer, E. Brendle, Progrès récents dans l'utilisation de la Chromatographie Gazeuse Inverse pour la détermination des propriétés acide-base des surfaces solides, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 95 (1998) 122-149.
- [47] F.M. Fowkes, M.A. Mostafa, Acid-base interactions in polymer adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 17 (1978) 3-7.
- [48] X. Yang, P. Van der Kraan, Z. Bian, M. Fan, X. Walboomers, J. Jansen, Mineralized tissue formation by BMP2-transfected pulp stem cells, *Journal of dental research*, 88 (2009) 1020-1025.
- [49] G.M. Dorris, D.G. Gray, Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 77 (1980) 353-362.
- [50] H. Balard, E. Brendlé, E. Papirer, Determination of the acid-base properties of solid surfaces using inverse gas chromatography: advantages and limitations, *Acid-Base Interactions: Relevance to Adhesion Science and Technology*, 2 (2000) 299-316.
- [51] E. Papirer, E. Brendle, F. Ozil, H. Balard, Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography, *Carbon*, 37 (1999) 1265-1274.
- [52] E. Brendlé, E. Papirer, A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation, *Journal of colloid and interface science*, 194 (1997) 207-216.
- [53] E. Brendlé, E. Papirer, A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography, *Journal of colloid and interface science*, 194 (1997) 217-224.
- [54] N.M. Ahfat, G. Buckton, R. Burrows, M.D. Ticehurst, An exploration of inter-relationships between contact angle, inverse phase gas chromatography and triboelectric charging data, *European journal of pharmaceutical sciences*, 9 (2000) 271-276.
- [55] R.S. Drago, *Physical methods in inorganic chemistry*, Reinhold publishing corporation New York, NY, 1965.
- [56] V. Gutmann, *donor-acceptor approach to molecular interactions*, Plenum Press, 1978.
- [57] J. Jagiełło, G. Ligner, E. Papirer, Characterization of silicas by inverse gas chromatography at finite concentration: Determination of the adsorption energy distribution function, *Journal of Colloid and Interface Science*, 137 (1990) 128-136.
- [58] W. Rudziński, J. Jagiełło, Y. Grillet, Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 87 (1982) 478-491.
- [59] H. Balard, Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography, *Langmuir*, 13 (1997) 1260-1269.
- [60] C. Tisserand, Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d'alumines: influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie, (2007).
- [61] H. Balard, A. Saada, B. Siffert, E. Papirer, Influence of water on the retention of organic probes on clays studied by IGC, *Clays and clay minerals*, 45 (1997) 489-495.
- [62] P.L. Gant, W.G. Anderson, Core cleaning for restoration of native wettability, SPE formation evaluation, 3 (1988) 131-138.
- [63] K.C. Khilar, *The water sensitivity of Berea sandstone*, University Microfilms, 1983.
- [64] K.K. Mohan, R.N. Vaidya, M.G. Reed, H.S. Fogler, Water sensitivity of sandstones containing swelling and non-swelling clays, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 73 (1993) 237-254.
- [65] I.M. Ismail, Adsorption of nitrogen and krypton at 77 K on silicas and graphitized carbons, *Carbon*, 28 (1990) 423-434.

Références bibliographiques

- [66] S. Seth, Increase in Surface Energy by Drainage of Sandstone and Carbonate, ProQuest, 2006.
- [67] B.D. Ballard, Quantitative mineralogy of reservoir rocks using Fourier transform infrared spectroscopy, in: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 2007.
- [68] C. Breen, F. Clegg, M. Herron, G. Hild, S. Hillier, T. Hughes, T. Jones, A. Matteson, J. Yarwood, Bulk mineralogical characterisation of oilfield reservoir rocks and sandstones using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy and Partial Least Squares analysis, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 60 (2008) 1-17.
- [69] S. Milonjić, M. Kopećni, A gas chromatographic study of the adsorption of organics on thermally treated silicas, *Chromatographia*, 19 (1984) 342-346.
- [70] A.V. Kiselev, Y.I. Yashin, Gas-chromatographic determination of adsorption and specific surface for solids, in: *Gas-Adsorption Chromatography*, Springer, 1969, pp. 104-145.
- [71] S. Hamdi, B. Hamdi, Z. Kessaissia, H. Barthel, H. Balard, J. Donnet, Influence of poly (methyl methacrylate) impregnation ratio on the surface properties of fumed silica and on the glassy temperature of poly (methyl methacrylate) using inverse gas chromatographic analysis, *Journal of Chromatography A*, 969 (2002) 143-151.
- [72] C. Saint Flour, E. Papirer, Gas-solid chromatography: a quick method of estimating surface free energy variations induced by the treatment of short glass fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 91 (1983) 69-75.
- [73] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL, J. ROUQUEROL, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 2 (2003) p1050. 1051-p1050. 1024.
- [74] L. Boudriche, R. Calvet, B. Hamdi, H. Balard, Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 392 (2011) 45-54.
- [75] H.E. Newell, G. Buckton, D.A. Butler, F. Thielmann, D.R. Williams, The use of inverse phase gas chromatography to study the change of surface energy of amorphous lactose as a function of relative humidity and the processes of collapse and crystallisation, *International journal of pharmaceuticals*, 217 (2001) 45-56.
- [76] M.-P. Comard, R. Calvet, J.A. Dodds, H. Balard, Coupling of inverse gas chromatography at infinite dilution (IGC-ID) with a controlled modification of a solid surface, *Journal of Chromatography A*, 969 (2002) 93-96.

Annexe A

Annexes

A.1 Détermination des grandeurs caractéristiques de l'isotherme de désorption

- Correction de l'isotherme au voisinage de zéro

La quantité adsorbée à pression nulle doit être nulle, or à cause des incertitudes expérimentales, il est rare que cette condition soit remplie. Cet écart est certainement attribuable à l'incertitude sur la ligne de base, incertitude qui joue un rôle d'autant plus important que l'on se situe à la fin du chromatogramme. Il est donc nécessaire de procéder à une correction de l'isotherme de telle façon que sa partie linéaire extrapolée à pression nulle passe par l'origine. La méthode des moindres carrés permet la linéarisation des premiers points de l'isotherme d'adsorption et l'on retranche, pour tous les points acquis, l'ordonnée à l'origine trouvée, des quantités adsorbées expérimentalement.

La pente de la droite de linéarisation est égale à la constante d'Henry. La figure A1 montre un exemple de la linéarisation des premiers points de l'isotherme.

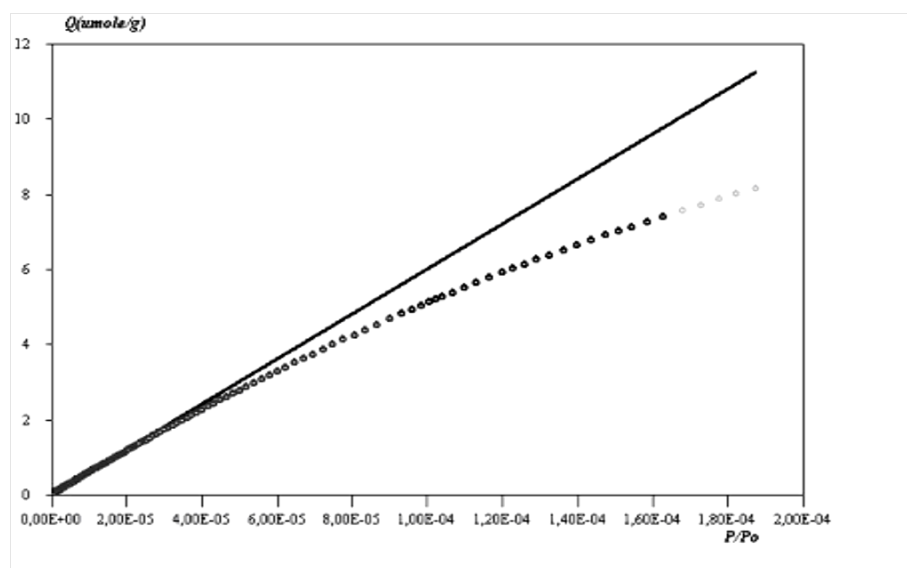


Figure A1 : Exemple de linéarisation des premiers points de l'isotherme d'adsorption.

- Détermination de la surface spécifique et de la constante BET

A partir de l'isotherme, il est possible de remonter à la surface spécifique du solide contenu dans la colonne chromatographique. L'équation BET, ci-dessous, décrit en général correctement beaucoup d'isothermes réelles dans un domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,35.

Annexes

$$N = N_0 \frac{C \cdot x}{(1 - x) \cdot (1 - x + C \cdot x)} \quad (A1)$$

Avec $x=p/p_0$ rapport de la pression partielle à la pression saturante de la sonde.

N_0 : est le nombre de molécules correspondant à la monocouche.

La surface spécifique du solide est calculée ainsi que la constante BET en traçant la transformée BET dont un exemple est représenté sur la figure A2, selon l'équation suivante :

$$\frac{x}{N(x - 1)} = \frac{1}{N_0 \cdot C} + \frac{(C - 1)}{N_0} x \quad (A2)$$

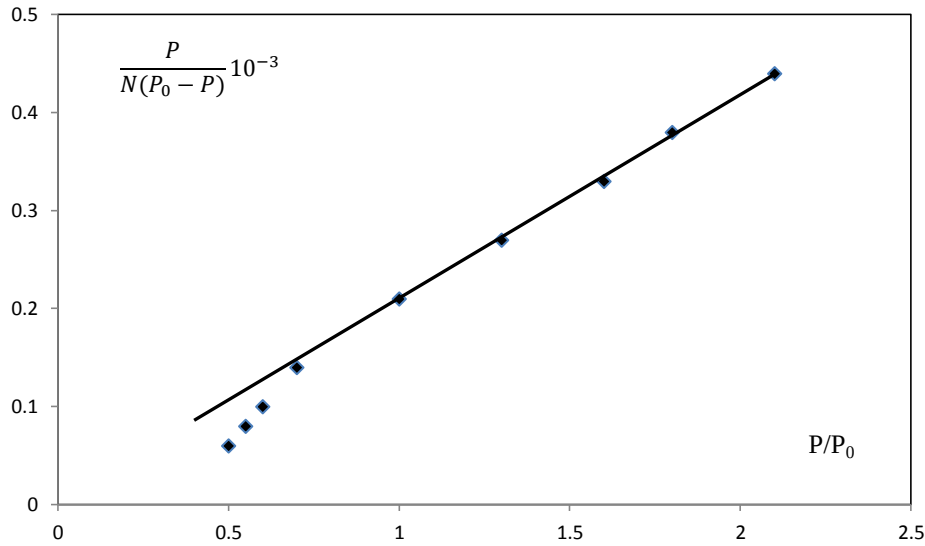


Figure A2 : Transformée de BET de l'isotherme d'adsorption

Il est en général observé un écart notable pour les faibles pressions partielles, dû à l'hétérogénéité des surfaces réelles, comme l'illustre cette figure. Par ailleurs, dans le cas d'un chromatogramme CGI-CF, la pente du front de désorption au voisinage du maximum est très élevée et donc le nombre des points acquis est relativement réduit. Ceci entraîne une certaine stabilité à la fois sur la surface spécifique et surtout sur la constante BET, qui parfois négative ce qui n'a aucun sens physique. Aussi, nous proposons une autre approche basée sur l'analogue entre l'équation BET et celle de Langmuir. En effet l'équation BET peut être écrite sous la forme suivante :

$$N = N_0 \cdot \frac{1}{1-x} \cdot \frac{C \cdot \frac{x}{1-x}}{1 + C \cdot \frac{x}{1-x}} \text{ ou encore } N(1 - x) = \frac{C \cdot \frac{x}{1-x}}{1 + C \cdot \frac{x}{1-x}} \quad (A3)$$

En posant $N' = N(1 - x)$ et $x' = x/(1 - x)$, nous obtenons :

Annexes

$$N' = N_0 \cdot \frac{C \cdot x'}{1 + C \cdot x'} \quad (A4)$$

N'est donc reliée à x' par une équation de type de Langmuir, ainsi, l'isotherme expérimentale peut être transformée en isotherme de type Langmuir en multipliant la quantité adsorbée par x et en divisant la pression relative x par cette même quantité (Figure A3).

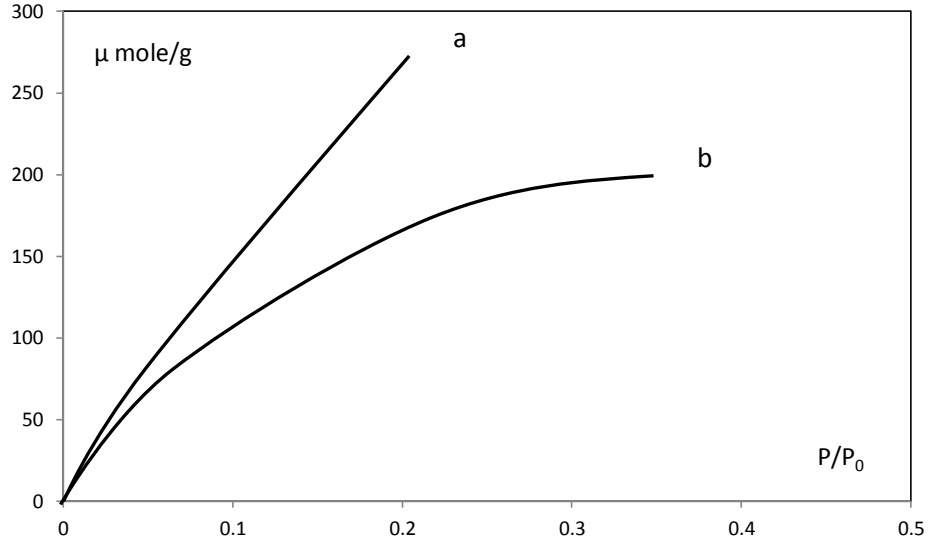


Figure A3 : Correction de l'adsorption multicouche d'une isotherme expérimentale, (a) isotherme expérimentale, (b) isotherme correspondante corrigée de l'adsorption multicouche

Nous voyons que cette correction permet effectivement de transformer l'isotherme initiale en une isotherme admettant une asymptote aux pressions élevées.

Pour déterminer la capacité d'adsorption à la monocouche et donc la surface spécifique ainsi que la constante BET, nous proposons d'avoir recours à un lissage polynomial de la transformée suivante de l'équation de Langmuir, en examinant successivement le cas d'une surface homogène et hétérogène.

En effet dans le cas d'une surface homogène, il est possible de transformer l'équation de Langmuir de la manière suivante :

$$N = N_0 \frac{C \cdot x'}{1 + C \cdot x'} = N_0 \frac{1}{1 + 1/Cx'} \text{ on pose } X = 1/Cx' \rightarrow N = N_0 \frac{1}{1 + X} \quad (A5)$$

Il est alors possible de développer l'équation de Langmuir sous la forme d'un développement limité en X au voisinage de 0, c'est-à-dire quand x' tend vers l'infini.

Annexes

$$N = N_0 \sum_{i=0}^{i=k} (-1)^i \left(\frac{1}{C x'} \right)^i \text{ si on pose } \alpha = \frac{N_0}{C^i} \text{ alors } N = \sum_{i=0}^{i=k} (-1)^i \alpha_i \left(\frac{1}{x'} \right)^i \quad (A6)$$

Le terme d'ordre 0 est égal à la capacité d'adsorption à la monocouche :

$$N_0 = \alpha_0 \quad (A7)$$

Le terme d'ordre 1 permet de calculer la constante BET connaissant la capacité d'adsorption à la monocouche.

$$\alpha_1 = \frac{N_0}{C} \text{ d'où d'où la constante BET est égale à } C = \frac{\alpha_0}{\alpha_1} \quad (A9)$$

Si la surface est hétérogène et se comporte comme une superposition de n domaines isoénergétiques, l'équation (A2) peut se réécrire sous la forme :

$$N = \sum_{j=1}^{j=n} \frac{N_0^j \cdot C^j \cdot x'}{1 + C^j \cdot x'} \quad (A10)$$

$$Q = \sum_{j=1}^{j=n} \sum_{i=0}^{i=k} (-1)^i \frac{N_0^j}{(C^j)^i} \left(\frac{1}{x'} \right)^i \text{ si on pose}$$

$$\alpha_i = \sum_{j=1}^{j=n} (-1)^i \frac{N_0^j}{(C^j)^i} \rightarrow Q = \sum_{i=0}^{i=k} \alpha_i \left(\frac{1}{x'} \right)^i \quad (A11)$$

Le terme d'ordre 0 (α_0) correspond à la somme (N_0^{tot}) des capacités locales d'adsorption (N_0^j) à la monocouche :

$$N_0^{tot} = \alpha_0 = \sum_{j=1}^{j=n} N_0^j \quad (A12)$$

Le terme d'ordre 1 (α_1) à la moyenne des capacités locales d'adsorption (Q_0^j) pondéré par l'inverse des constantes de Langmuir locales C^j .

$$\alpha_1 = \sum_{j=1}^{j=n} \frac{N_0^j}{C^j} \quad (A13)$$

Dans le cas d'une surface hétérogène, la constante BET est alors égale au rapport :

$$C = \frac{\alpha_0}{\alpha_1} = \frac{N_0^{tot}}{\sum_{j=1}^{j=n} \frac{N_0^j}{C^j}} \quad (A14)$$

Cette façon de paramétrer l'isotherme d'adsorption par combinaison de la correction d'adsorption multicouche et d'un lissage polynomiale de la courbe obtenue en portant la quantité adsorbée en fonction de l'inverse de la pression corrigée $1/x' = (1-x)/x$ sera désignée dans ce mémoire sous le terme de transformée de Langmuir inverse ou transformée LI.

Annexes

Cette méthode a été testée en réalisant une simulation sur un tableur, les paramètres de l'isotherme complexe sont reportés dans le tableau A1 et la figure A4 représente la variation de la quantité adsorbée N en fonction de l'inverse du paramètre x' .

Tableau A1 : Paramètres de simulation de l'isotherme de Langmuir pour une surface hétérogène composée de 4 domaines iso-énergétiques de capacité locale d'adsorption N_0^j et de constante C^j

J	1	2	3	4
N_0^j	0,65	0,20	0,10	0,05
C^j	9	12	17	35

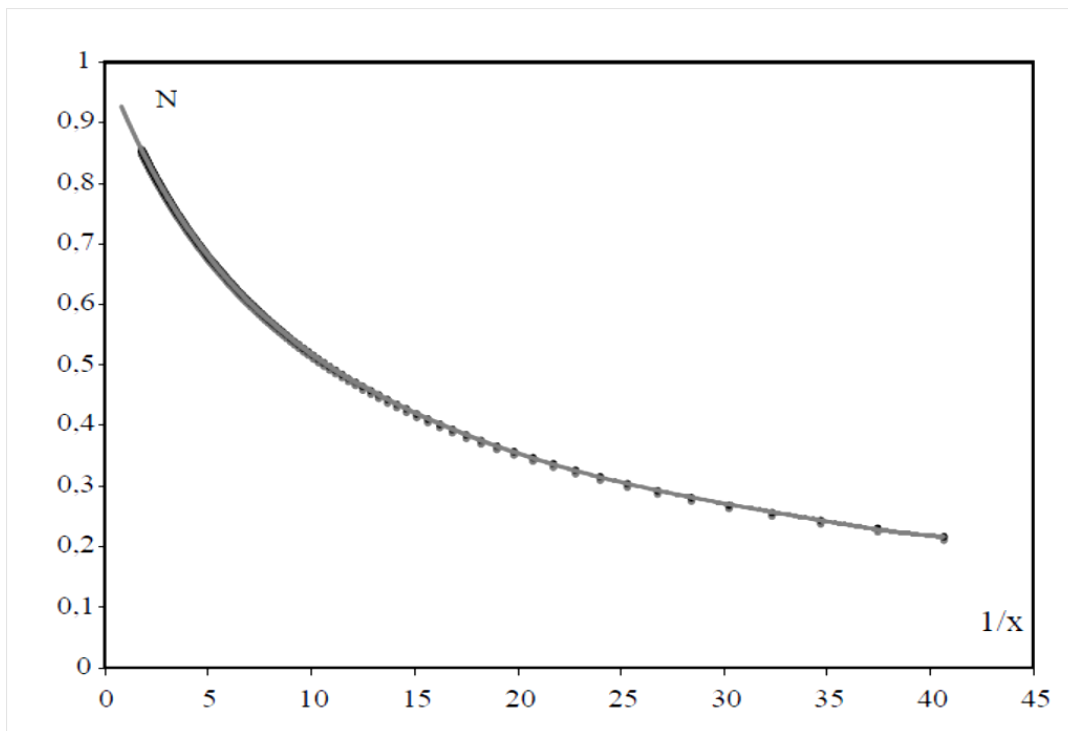


Figure A4: Evolution de la quantité adsorbée N en fonction de l'inverse du paramètre $x' = x/(1-x)$

La transformée LI simulée a été lissée à l'aide d'un polynôme de degré 4. Nous voyons que le polynôme lisse parfaitement l'isotherme simulée correspondant à une surface hétérogène, dans un domaine de pression de 0,02 à 0,04. Le paramètre de corrélation est égal à 1. Les paramètres N_0 et C , calculés à partir des deux premiers coefficients du polynôme, sont

Annexes

reportés dans le tableau A2 ainsi que les valeurs correspondantes ,obtenues par application de transformation BET dans un domaine de pressions relatives comprises entre 0,2 et 0,36.

Tableau A2: valeurs des paramètres N_0 et C calculées par transformée LI et transformée BET de l'isotherme complexe simulée.

	Théorique	Transformée LI	Transformée BET
N_0	1,00	0,992	1,18
C	-	10,4	8,81

Nous voyons que la transformée LI mène pour la capacité d'adsorption à la monocouche N_0 , à une valeur qui diffère de la valeur théorique de moins de un pourcent alors que pour la transformée BET, la valeur de N_0 excède de presque 20% cette même valeur. De même la transformée LI mène à une valeur raisonnable de la constante BET supérieure à celle des sites les moins énergétiques les plus nombreux ($C=9$). En effet, la constante BET reflète ce qui se passe dans le domaine de la monocouche, toutefois il n'est pas anormal qu'elle soit influencée partiellement par les sites des plus hautes énergies . A l'inverse, la transformée BET mène à une valeur de C inférieure à 9 ce qui est aberrant.

Mais la transformée LI présente encore un autre avantage, c'est de procurer un test de qualité du lissage de l'isotherme. C'est cette méthode LI que nous retiendrons pour la détermination des surfaces spécifiques et des constantes BET, dans la suite de nos travaux.

Le front de désorption obtenu par CGI-CF (front descendant du chromatogramme) peut être aussi considéré comme un signal de relaxation. En effet, les molécules adsorbées sur les sites les moins énergétiques seront celles qui auront la probabilité la plus grande de se désorber en premier. A l'inverse, celles qui sont adsorbées sur les sites les plus énergétiques sont celles qui auront la plus faible probabilité de désorption et donc de rester beaucoup plus longtemps adsorbées à la surface du solide. On conçoit donc que l'analyse de la forme du front de désorption puisse permettre d'accéder à des informations sur l'hétérogénéité de la surface telle qu'elle est presque par la sonde. Cette analyse fait l'objet de ce qui suit.

Annexes



Annexe B

B.1 Calcul des Approximations de Rudzinski-Jagiello

En dérivant l'isotherme par rapport à l'énergie caractéristique ε_c^m correspondant à la pression de mesure P_m , comme nous l'avons pratiqué précédemment pour le calcul de la FDCA, nous obtenons l'équation :

$$\left(\frac{\partial N(P_m, T_m)}{\partial \varepsilon_c^m}\right) = N_0 \int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}} \left(\frac{\partial(\theta(\varepsilon_c, P_m, T_m))}{\partial \varepsilon_c^m}\right) \chi(\varepsilon_c) d\varepsilon_c \quad (B1)$$

Cette dérivée de l'isotherme locale en fonction de l'énergie caractéristique du site ε_c^m a la forme d'une courbe en cloche, présentant un maximum à l'énergie ε_c^m et s'annule assez rapidement de part et d'autre de ce maximum.

Il en va de même pour le produit $\frac{\partial \theta}{\partial \varepsilon_c} \cdot \chi(\varepsilon_c)$. Ceci rend possible le remplacement de $\chi(\varepsilon_c)$ par son développement limité autour de ε_c^m :

$$\chi(\varepsilon_c) = \chi^0(\varepsilon_c^m) + (\varepsilon_c - \varepsilon_c^m) \chi^1(\varepsilon_c^m) + \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^2}{2} \chi^2(\varepsilon_c^m) + \dots + \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^n}{n} \chi^n(\varepsilon_c^m) + \dots \quad (B2)$$

Ou autrement écrit :

$$\chi(\varepsilon_c) = \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^i}{i} \chi^i(\varepsilon_c^m) \quad (B3)$$

Nous allons alors réécrire l'intégrale B1 sous la forme :

$$\left(\frac{\partial N(P_m, T_m)}{\partial \varepsilon_c^m}\right) = N_0 \int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}} \left(\frac{\partial(\theta(\varepsilon_c, P_m, T_m))}{\partial \varepsilon_c^m}\right) \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^i}{i} \chi^i(\varepsilon_c^m) d\varepsilon_c \quad (B4)$$

Ou encore, sous la forme :

$$\left(\frac{\partial N(P_m, T_m)}{\partial \varepsilon_c^m}\right) = N_0 \sum_{i=0}^{+\infty} \chi^i(\varepsilon_c^m) d\varepsilon_c \int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}} \left(\frac{\partial(\theta(\varepsilon_c, P_m, T_m))}{\partial \varepsilon_c^m}\right) \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^i}{i} d\varepsilon_c \quad (B5)$$

Ou encore:

Annexes

$$\left(\frac{\partial N(P_m, T_m)}{\partial \varepsilon_c^m}\right) = N_0 \sum_{i=0}^{+\infty} \chi^i(\varepsilon_c^m) C_i d\varepsilon_c \quad (B6)$$

Les coefficients C_i de cette série sont donnés par les intégrales suivantes :

$$\int_{\varepsilon_c^{min}}^{\varepsilon_c^{max}} \left(\frac{\partial(\theta(\varepsilon_c, P_m, T_m))}{\partial \varepsilon_c^m}\right) \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_c^m)^i}{i} d\varepsilon_c \quad (B7)$$

Ces coefficients ont pour valeurs :

$$C_0 \quad C_{2j} = 2 \frac{(KT)^{2j}}{2j} (2^{2j} - 1) \pi^{2j} \cdot B_{2j} \quad (B8)$$

Les coefficients d'ordres impairs sont négligeables.

Dans l'équation B6 seul le terme de gauche nous est connu, alors que nous cherchons à calculer le contenu du terme de droite. Pour résoudre ce problème, nous avons rapproché les équations 40 et B6 qui mènent à l'équation suivante :

$$\chi CA(\varepsilon_c^m) = \sum_{j=0}^{+\infty} \chi^{(2j)}(\varepsilon_c^m) \cdot C_{2j} \quad (B9)$$

Ainsi la fonction de distribution recherchée (premier terme du développement limité) est égale à :

$$\chi(\varepsilon_c^m) = \chi CA(\varepsilon_c^m) - \sum_{j=0}^{+\infty} \chi^{(2j)}(\varepsilon_c^m) \cdot C_{2j} \quad (B10)$$

Nous avons donc exprimé la fonction de distribution en énergie des sites à partir de celle obtenue par l'approximation de la condensation et de ses dérivées $2j$ ièmes. Si nous nous limitons à l'ordre zéro, nous retrouvons la solution approchée de la condensation :

$$\chi(\varepsilon_c^m) = \chi CA(\varepsilon_c^m) \quad (B11)$$

Mais par simple dérivation de l'expression B10, nous pouvons également exprimer les dérivées $2ki$ èmes de $\chi(\varepsilon_c^m)$ en fonction des dérivées $2ki$ èmes de $\chi CA(\varepsilon_c^m)$:

Annexes

$$\chi^{(2k)}(\varepsilon_c^m) = \chi_{CA}^{2k}(\varepsilon_c^m) - \sum_{j=0}^{+\infty} \chi^{(2j+2k)}(\varepsilon_c^m) \cdot C_{2j} \quad (\text{B12})$$

Il est possible de remplacer de façon itérative toutes les dérivées 2kièmes de $\chi(\varepsilon_c^m)$ par des dérivées de $\chi_{CA}(\varepsilon_c^m)$, en procédant de proche en proche. L'approximation Rudzinski et Jagiello consiste à se limiter à l'ordre deux, nous avons alors :

$$\chi(\varepsilon_c^m) = \chi_{CA}(\varepsilon_c^m) - C_1 + C_2 \chi_{CA}^{(2)}(\varepsilon_c^m) \quad (\text{B13})$$

Mais en répétant indéfiniment ce remplacement, nous obtenons une expression des fonctions de distribution selon Rudzinski et Jagiello d'ordre n, que nous noterons FDRJ[n], uniquement à partir des n dérivées 2jièmes de $\chi_{CA}(\varepsilon_c^m)$:

$$\chi(\varepsilon_c^m) = \sum_{j=0}^n b_{2j} \cdot \chi_{CA}^{2j}(\varepsilon_c^m) \quad (\text{B14})$$

Avec :

$$b_0 = 0 \quad b_{2j} = (-1)^j \cdot \frac{\pi^{2j}}{(2j+1)}$$

L'application de cette équation au calcul des fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption suppose donc de trouver une méthode de dérivation multiple fiable permettant notamment de séparer la contribution du signal de celle du bruit instrumental. Cela fait l'objet de ce qui va être décrit maintenant.

Rudzinski et Jagiello ont proposé une méthode pour le calcul des fonctions de distribution mais leur approche n'échappe pas au problème de l'instabilité de la solution liée à l'amplification de la contribution du bruit expérimental ainsi que des défauts liés aux procédés de calcul.

B.2 Méthode de résolution de Balard (1997)

Ce problème de la distinction entre le bruit expérimental et le signal a amené H. BALARD (1997) à proposer un nouveau protocole de calcul des FDRJ. Compte-tenu de la forme de la FDCA, il a envisagé de recourir à une série de Fourier dans l'expression B15 pour lisser les données expérimentales et effectuer la dérivation multiple exigée par la méthode de Rudzinski-Jagiello (1982):

$$\chi_{CA}(\varepsilon_c) = A_0 + \sum_{n=1}^N A_n \sin(nw\varepsilon_c) + \sum_{n=0}^N B_n \cos(nw\varepsilon_c) \quad (\text{B15})$$

Annexes

A partir de cette série de Fourier seront calculées les dérivées d'ordres paires, ce qui va nous permettre d'accéder aux approximations d'ordre 2 et 4 de la fonction de distribution des énergies d'adsorption.

Mais, pour pouvoir effectuer le lissage par une série de Fourier, il nous faut considérer la FDCA comme une portion d'une fonction périodique correspondant à une seule période de celle-ci. Pour éviter toute discontinuité qui ne peut qu'introduire des harmoniques supérieures dans le spectre de la transformée de Fourier de la FDCA, il est nécessaire d'extrapoler cette fonction à droite et à gauche de telle façon qu'elle rejoigne l'axe des abscisses de manière progressive au même niveau. Ceci est réalisé en extrapolant la FDCA à l'aide de branches de FDCA vers les basses énergies selon le protocole décrit ci-dessus et à gauche avec une fonction exponentielle, l'ajustement se faisant par itérations successives (méthode du simplex), comme illustré sur la figure B1.

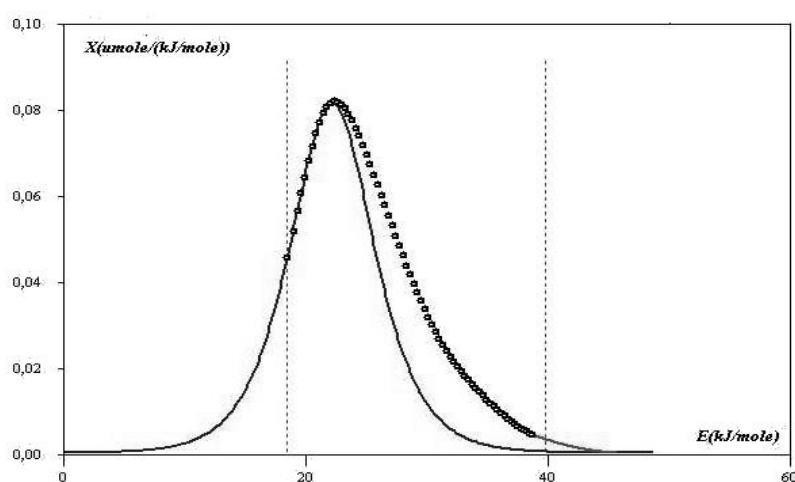


Figure B1: Extrapolation droite et gauche à zéro de la FDCA expérimentale, obtenue pour un noir de carbone, la pyridine étant utilisée comme sonde.

Pour obtenir une portion de fonction périodique, les points expérimentaux et extrapolés correspondants aux deux sont fusionnés en un seul set de données comme le montre la figure B2.

Annexes

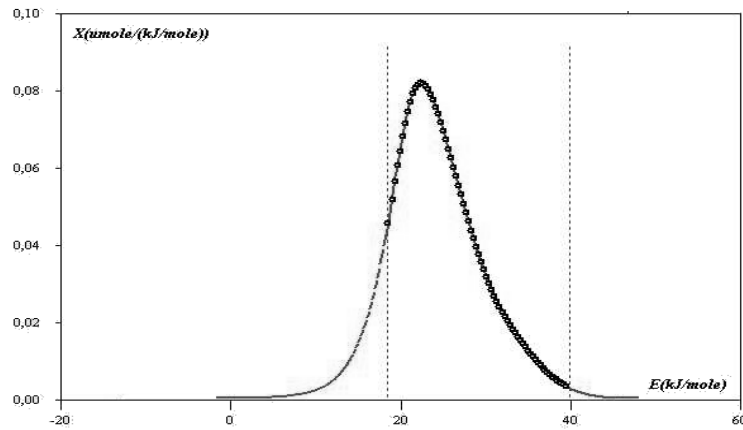


Figure B2 : Représentation de la FDCA extrapolée obtenue pour un noir de carbone avec la pyridine.

Il faut noter que le rapport de l'aire sous la FDCA homogène, utilisée pour réaliser l'extrapolation à gauche, à l'aire totale sous la FDCA extrapolée, permet de déterminer l'indice d'hétérogénéité de la surface.

Par ailleurs, sur les deux dernières figures ainsi que sur les suivantes, les deux lignes verticales pointillées délimitent la fenêtre des données, plus cette fenêtre est large plus la fonction de distribution calculée sera pertinente, l'influence des parties extrapolées diminuent. Dans l'étape suivante, la FDCA extrapolée est lissée par une série de Fourier. Comme nous pouvons le voir sur la figure B3, la série calculée lisse parfaitement la courbe expérimentale.

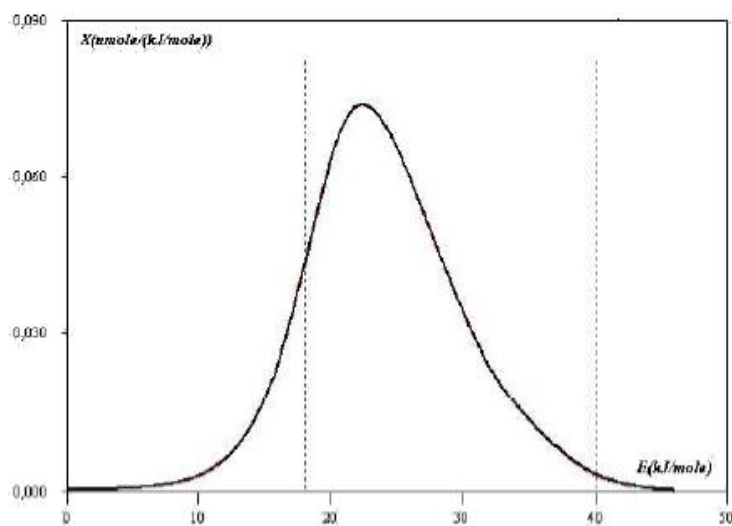


Figure B3 : Lissage de la FDCA par transformée inverse de Fourier pour un noir de carbone avec la sonde pyridine.

Annexes

En vue de calculer les fonctions de distribution selon l'approximation de Rudzinski-Jagiello, les dérivées de la FDCA peuvent être très facilement obtenues par dérivation de la série de Fourier lissant la FDCA extrapolée comme le montre l'expression B16.

$$\frac{\partial \chi_{CA}^{2j}}{\partial \varepsilon} = (-1)^i (nw)^{2j} \sum_1^n A_n \sin(nw\varepsilon_c) + B_n \cos(nw\varepsilon_c)$$

(B16)

Nous voyons que les termes des séries dérivées paires sont obtenus simplement par multiplication des termes de la série lissant la FDCA par le facteur $(nw)^{2j}$ et que, par la même, la contribution des harmoniques supérieurs augmente avec l'ordre de dérivation égal à $2j$. Cela est illustré par la figure B4 qui donne la transformée de Fourier de la dérivée seconde de la FDCA.

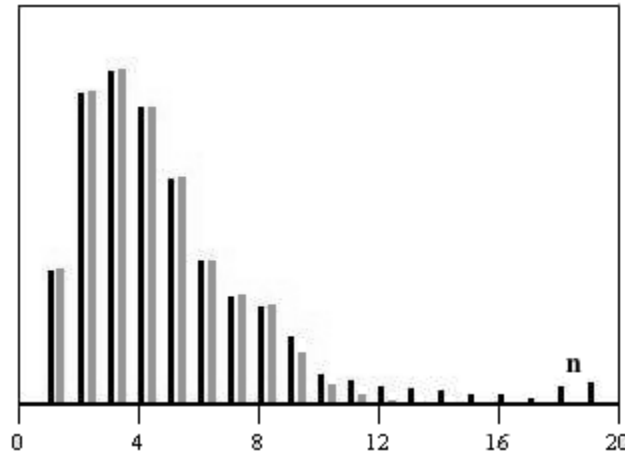


Figure B4 : Transformée de Fourier de la dérivée seconde de la FDCA.

Nous voyons que le spectre des modules passe par un maximum puis décroît lentement. Bien entendu, cette amplification des harmoniques supérieures est d'autant plus grande que l'ordre de dérivation est élevé, ce qui est évident dans la mesure où les dérivations multiples ne peuvent qu'accroître la contribution du bruit de fond.

Il est nécessaire de retrancher cette contribution du bruit de telle façon que, ne soit gardée, que celle qui provient de l'hétérogénéité. Pour ce faire, le programme développé par H.

Annexes

Balard permet de modifier l'intensité de chaque raie du spectre de telle façon que la contribution des harmoniques supérieures soit atténuée voire annulée. Le spectre filtré correspond aux lignes grisées de la figure B4.

Dans l'étape suivante, les dérivées paires de la FDCA sont recalculées à partir des spectres filtrés de la manière indiquée ci-dessus, en gardant le rapport des coefficients A et B constant, c'est-à-dire que l'on admet l'invariance du spectre des phases. La figure B5 présente les FDRJ d'ordres 0, 2 et 4 calculées pour la désorption de la pyridine sur le noir de carbone.

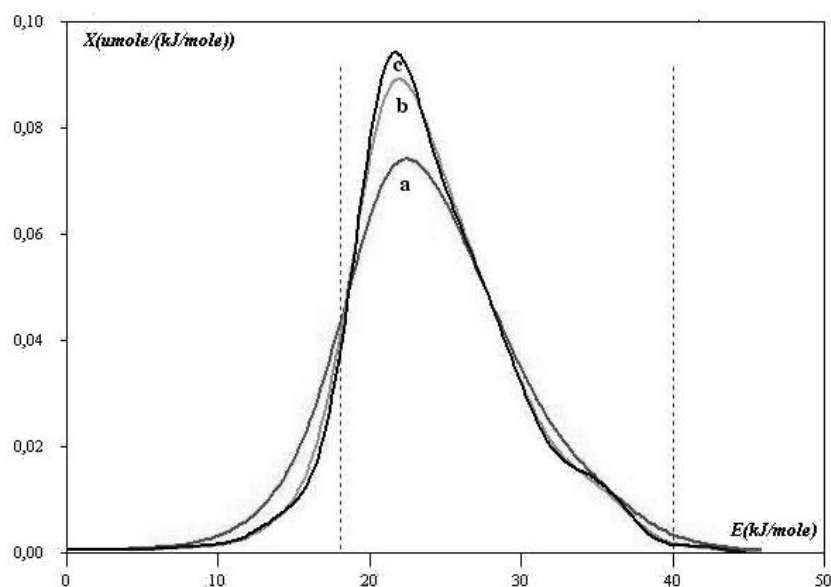


Figure B5 : FDRJ d'ordre 0 (a-FDCA), 2 (b) et 4 (c) calculées pour la désorption de la pyridine sur un noir de carbone.

Le filtrage n'est pas totalement suffisant pour occulter totalement la contribution du bruit de fond.

Pour pallier cette difficulté, nous recourrons à la technique d'accumulation de signaux telle qu'elle est très classiquement utilisée en spectroscopie RMN ou IR en cumulant les FDRJ obtenues à partir de retraitements successifs de la FDCA, ce qui permet d'atténuer le caractère nécessairement subjectif de cette opération.

En cumulant ainsi plusieurs FDRJ, il est possible d'obtenir un signal moyen correspondant essentiellement à la contribution de l'hétérogénéité de la surface analysée. La figure B6 en donne un exemple, elle regroupe l'accumulation sur un même graphique de cinq FDRJ d'ordres 0, 2 et 4. Elle souligne la variabilité non négligeable d'un traitement de la FDCA à un autre.

Annexes

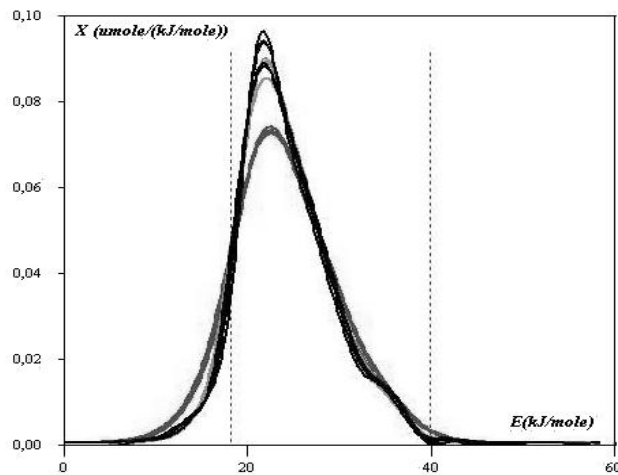


Figure B6 : Accumulation de cinq FDRJ d'ordres 0, 2 et 4, calculées pour un noir de carbone avec la pyridine.

Après tri des points, regroupement et lissage, nous obtenons une courbe moyenne lissée qui correspond essentiellement à la contribution de l'hétérogénéité superficielle du solide. Un exemple des FDRJ d'ordres 0, 2 et 4 ainsi calculées est représentées sur la figure B7.

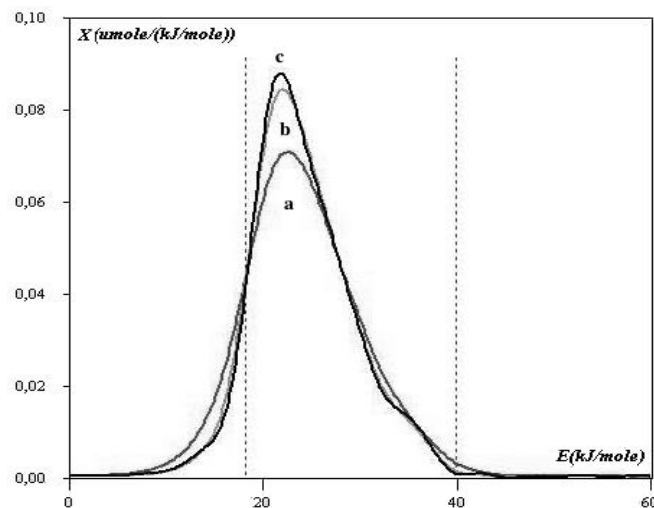


Figure B7 : FDRJ d'ordre 0 (a), 2 (b) et 4 (c) obtenues par accumulation de cinq FDRJ d'ordre 0 (a), 2 (b) et 4 (c) puis regroupement et lissage calculées pour un noir de carbone avec la pyridine.

Il faut retenir que cette méthode présente tout d'abord l'avantage majeur de procurer un moyen de discrimination entre la contribution liée à l'hétérogénéité de surface et celle du bruit de fond. En effet, dans le spectre de la dérivée 2ième de la DCA, les harmoniques inférieures

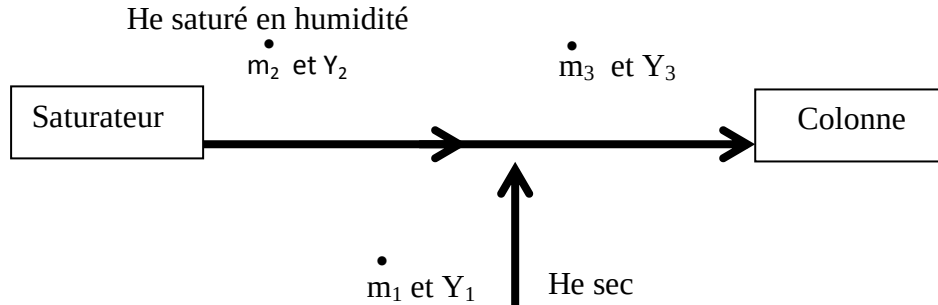
Annexes

sont principalement liées à la forme de la FDCA et donc à l'hétérogénéité de la surface, tandis que les harmoniques supérieurs sont beaucoup plus influencés par le bruit instrumental

Annexe C

Annexes

On considère un mélange d'un courant de gaz hélium sec et d'un courant de gaz hélium saturé en humidité :



Avec $\dot{m}_1$, $\dot{m}_2$ et $\dot{m}_3$ les débits massiques respectivement du courant d'hélium sec, saturé en humidité, après mélange des deux gaz.

Y_1 , Y_2 et Y_3 les humidités absolues.

Lors du mélange des deux courants de gaz, hélium sec et saturé, la pression totale P est égale à la somme des pressions partielles P_{He} du gaz hélium sec et P_v de la vapeur d'eau :

$$P = P_{He} + P_v \quad (C1)$$

Selon la loi des gaz parfaits :

$$P_{He}V = m_{He} \frac{R}{MM_{He}} T \quad \text{ou encore} \quad P_{He}V = m_{He} r_{He} T \quad (C2)$$

$$\text{et } P_vV = m_v \frac{R}{MM_v} T \quad \text{ou encore} \quad P_vV = m_v r_v T \quad (C3)$$

Avec V le volume de gaz, R la constante des gaz parfaits, MM_{He} et MM_v les masses molaires de l'hélium et de l'eau, et T la température.

Annexes

Par définition, le rapport de mélange des deux gaz, hélium et vapeur d'eau également appelé **Humidité absolue (Y)** est le rapport de la masse de vapeur d'eau à la masse d'hélium. Ce rapport est indépendant de la température et de la pression.

$$Y = \frac{m_v}{m_{He}} = \frac{P_v \times r_{He}}{P_{He} \times r_v} = \frac{P_v \times MM_v}{(P - P_v) \times MM_{He}} \quad (C4)$$

L'humidité absolue Y_2 générée par le saturateur peut s'exprimer aisément en tenant compte de l'équation (C4) :

$$Y_2 = \frac{(P_{vsat})_{Tsat} \times r_{He}}{(P_{sat} - (P_{vsat})_{Tsat}) \times r_v} = \frac{(P_{vsat})_{Tsat} \times MM_v}{(P_{sat} - (P_{vsat})_{Tsat}) \times MM_{He}} \quad (C5)$$

Avec P_{sat} la pression dans le saturateur et $(P_{vsat})_{Tsat}$ la pression de vapeur saturante à la température du saturateur.

Le pourcentage d'humidité relative est fonction de la température T. Lors de l'envoi du gaz hélium humide dans la colonne chromatographique, il est donné par la relation suivante :

$$\%HR_T = \frac{Y_3}{(Y_{sat})_T} \quad (C6)$$

avec Y_3 l'humidité absolue dans la colonne et $(Y_{sat})_T$ l'humidité à saturation à la température T.

Si l'on reprend le schéma du mélange des gaz ci-dessus, l'humidité absolue dans la colonne Y_3 est égale à :

$$Y_3 = \frac{\dot{m}_1 Y_1 + \dot{m}_2 Y_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \quad (C7)$$

$$\text{Soit } Y_3 = \frac{\dot{m}_2 Y_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \quad (C8)$$

$\dot{m}_1 Y_1$ étant égal à 0 (gaz sec)

Annexes

En tenant compte des équations (C5) et (C8), Y_3 peut s'écrire :

$$Y_3 = \frac{\dot{m}_2 \frac{(P_{vsat})_{Tsatsat} \times 18}{(P_{sat} - (P_{vsat})_{Tsatsat}) \times 4}}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \quad (C9)$$

A partir des équations (C4), (C5), (C8) et (C9), on en déduit :

- le pourcentage d'humidité relative à la température du saturateur T_{sat} :

$$\%HR_{Tsatsat} = \frac{Y_3}{(Y_{sat})_{Tsatsat}} = \frac{\frac{\dot{m}_2 Y_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2}}{Y_2} = \frac{\dot{m}_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \quad (C10)$$

- le pourcentage d'humidité relative à la température de la colonne T_{col} :

$$\%HR_{Tcol} = \frac{Y_3}{(Y_{sat})_{Tcol}} = \frac{\frac{\dot{m}_2 Y_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2}}{\frac{(P_{vsat})_{Tcol} \times MM_v}{(P_{sat} - (P_{vsat})_{Tcol}) \times MM_{He}}} \quad (C11)$$

$$\text{Soit encore } \%HR_{Tcol} = \frac{\dot{m}_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \times \frac{(P_{vsat})_{Tsatsat}}{(P_{vsat})_{Tcol}} \times \frac{P_{sat} - (P_{vsat})_{Tcol}}{P_{sat} - (P_{vsat})_{Tsatsat}} \quad (C12)$$

Annexes