

Étude bibliographique Des dépôts minéraux et leurs inhibiteurs

Les réservoirs pétroliers sont des formations rocheuses poreuses, situées en sous-sol. Les différents fluides (hydrocarbures gazeux et liquides, et eau de formation) y sont confinés sous pression et température élevées. C'est l'eau résiduelle présente dans le réservoir qui est à l'origine de la formation des dépôts minéraux, que ce soit lors de récupération primaire ou lors de la récupération secondaire des hydrocarbures. La formation de ces dépôts ainsi que les traitements mis en œuvre font l'objet de ce chapitre.

2.1 Récupérations primaire et secondaire

L'exploitation première d'un gisement est appelée "récupération primaire" du pétrole et/ou du gaz présent dans la roche. Il s'agit simplement du forage et de l'extraction des fluides qui s'écoulent de manière naturelle puisqu'ils se trouvent sous pression dans le réservoir. Lors de cette étape, au maximum 20% des hydrocarbures présents en sous-sol sont récupérés. Après un certain temps d'exploitation (variable selon le gisement), la pression interne du réservoir baisse, il est alors nécessaire d'intervenir pour que les fluides puissent à nouveau être extraits. S'initie alors la phase d'extraction secondaire qui consiste en l'injection d'eau ou de gaz dans le réservoir *via* un ou plusieurs puits injecteurs. Ce procédé, schématisé dans la Figure 1, permet à la fois de faire remonter la pression dans le réservoir et de pousser l'huile résiduelle. La quantité supplémentaire d'hydrocarbures récupérés est de l'ordre de 15% de ce qui est encore en place.

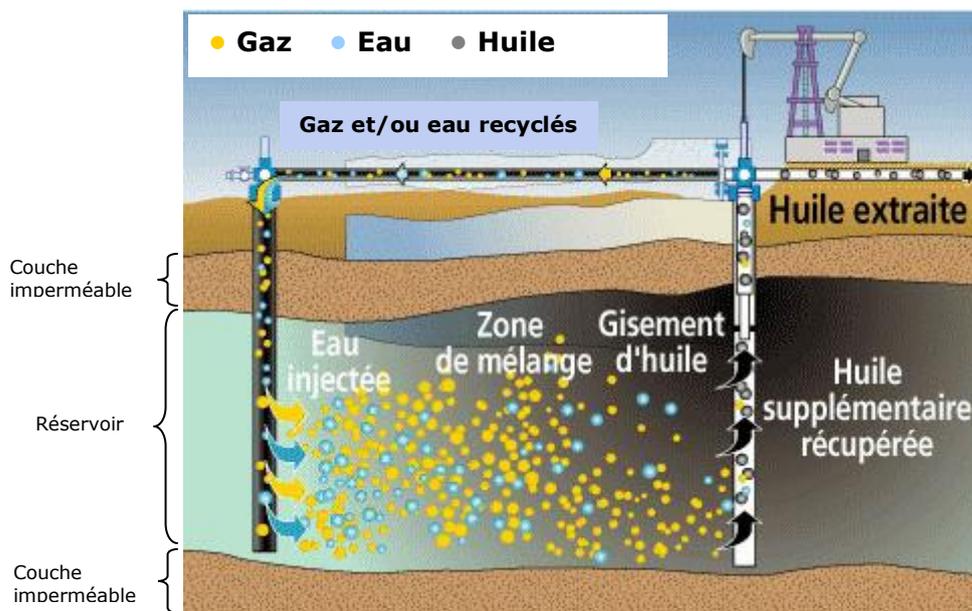


Figure 1 : Schématisation du procédé récupération secondaire

NB : La récupération tertiaire, qui intervient ensuite et consiste en l'injection de produits ayant la capacité de pousser l'huile bloquée dans les pores pour en extraire le maximum, ne sera pas plus développée ici.

L'eau injectée peut être soit de l'eau disponible (rivières), soit de l'eau de formation extraite et recyclée (appelée également eau de production) dans le cas des

installations continentales, ou encore de l'eau de mer pour les installations en offshore. Quand au gaz, le CO₂ est plus couramment mis en œuvre dans les techniques d'EOR (Enhanced Oil Recovery). Prenons le cas de l'injection d'eau de mer dans Forties et Elgin, deux réservoirs offshore de Mer du Nord britannique. Les compositions de ces eaux, ainsi que d'une eau de mer normalisée, sont décrites dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Composition d'eaux de mer et de formation

Ions en présence	Forties	Elgin	Eau de mer normalisée
	Concentration (mg/L)		
Na ⁺	29 370	86 750	10 890
K ⁺	372	7 500	460
Mg ²⁺	504	3 000	1 368
Ca ²⁺	2 809	17 600	428
Sr ²⁺	0	100	8
Ba ²⁺	0	3900	0
Cl ⁻	52 360	176 500	19 700
SO ₄ ²⁻	0	0	2 960
CO ₃ ²⁻	0	0	0
HCO ₃ ⁻	0	160	124

Nous pouvons constater que les trois types d'eau ont des compositions bien différentes, y compris les eaux de Forties et Elgin, malgré leur proximité géographique. Il est donc facile d'imaginer que lors de l'injection d'eau de mer il y ait souvent incompatibilité de composition entre les deux eaux en présence et donc de forts risques de précipitation de minéraux (Ravenscroft *et al.*, 1996).

2.2 Les différents types de dépôts

Dans le puits, avant forage, les minéraux des eaux de formation sont dissous et en équilibre avec ceux qui constituent la roche réservoir. Ce n'est qu'au moment du forage et de l'exploitation du puits qu'ils risquent de précipiter dans le réservoir, du fait des modifications des conditions thermodynamiques (T, P et pH). Les dépôts les plus couramment rencontrés sont :

- le carbonate de calcium (CaCO₃) dû à l'augmentation du pH (fuite du CO₂ lors du forage et de l'exploitation du gisement) qui induit la baisse de la solubilité des ions CO₃²⁻ qui se complexent avec les ions Ca²⁺ puis précipitent.
- les sulfates de baryum/strontium/calcium (Ba/Sr/CaSO₄), selon la composition de la roche réservoir. Ils peuvent se former lors de l'injection d'eau de mer, riche en ions SO₄²⁻ qui s'associent avec les minéraux de l'eau de formation (Ca²⁺, Ba²⁺ et/ou Sr²⁺) (Crabtree *et al.*, 1999).

La précipitation ne se produit que si la sursaturation (concentration en soluté supérieure à sa solubilité) est très importante et elle est accélérée par la présence de points spécifiques (impuretés, parois rocheuses) permettant d'initier la première étape

de précipitation du dépôt : la *nucléation*, formation du premier germe solide dans la solution. Suivent alors les étapes de germination puis croissance du dépôt, tant que les conditions thermodynamiques sont favorables (concentration des minéraux au-dessus de la saturation) (Jolivet, 1994). Les diagrammes de solubilité des espèces minérales les plus communes sont représentés en Figure 2, en fonction de divers paramètres : température, pression et salinité.

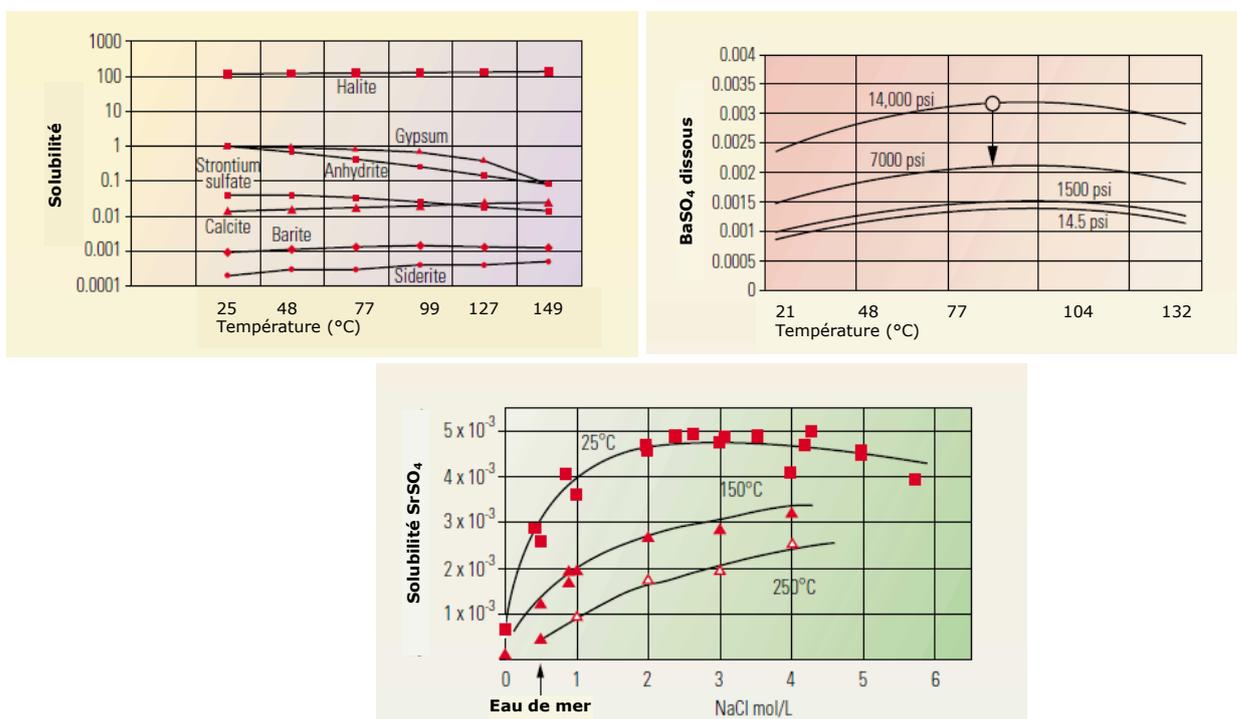


Figure 2 : Solubilité des espèces minérales en fonction de la température (a), pression (b) et salinité (c) (adaptation de Crabtree *et al.*, 1999)

Nous pouvons constater que tous les minéraux n'ont pas le même comportement, en termes de solubilité, face à la baisse de pression ou augmentation de température. Dans l'eau par exemple, les sulfates de calcium (gypse et anhydrite) sont moins solubles quand la température augmente (supérieure à 25°C et 80°C respectivement, Fig. 2-a)). La salinité des eaux joue également un rôle non négligeable sur la solubilité des minéraux (Fig. 2-c)) : à une concentration donnée en NaCl, le sulfate de strontium voit sa solubilité réduite avec l'augmentation de la température.

De la compréhension de la formation de ces dépôts a découlé l'étude des mécanismes d'inhibition et la recherche de molécules actives (Crabtree *et al.*, 1999 ; Tomson *et al.*, 2002). Il existe différents traitements pour combattre la formation de ces dépôts, plus ou moins coûteux à mettre en œuvre, dont on pourra citer les deux principaux : mécanique et chimique. Seule l'opération chimique sera détaillée ici, du fait de sa relation directe avec le sujet de cette thèse. Les traitements doivent être rapides et efficaces afin de limiter l'immobilisation du puits. La meilleure technique est celle qui prend en compte le type de dépôt, la pureté de celui-ci, son mode d'adsorption et sa quantité (Crabtree *et al.*, 1999). Plusieurs espèces chimiques peuvent avoir précipité en même temps, l'action de l'anti-dépôt en sera alors plus complexe.

2.3 Traitements par inhibiteurs

Les inhibiteurs sont des espèces chimiques dont les mécanismes d'action sont divisés en trois catégories, décrites ci-dessous :

- *Inhibition de la nucléation* : déstabilisation thermodynamique des nucléi par adsorption de molécules d'inhibiteurs sur leurs sites de croissance.
- *Dispersion des cristaux* déjà formés : maintien en suspension des agrégats formés par une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules, type polyélectrolytes, sur leur surface (Figure 3-a).
- *Ralentissement/Blocage de la croissance* des cristaux par adsorption des molécules d'inhibiteurs sur les sites de croissance des dépôts en cours de formation (Figure 3-b).

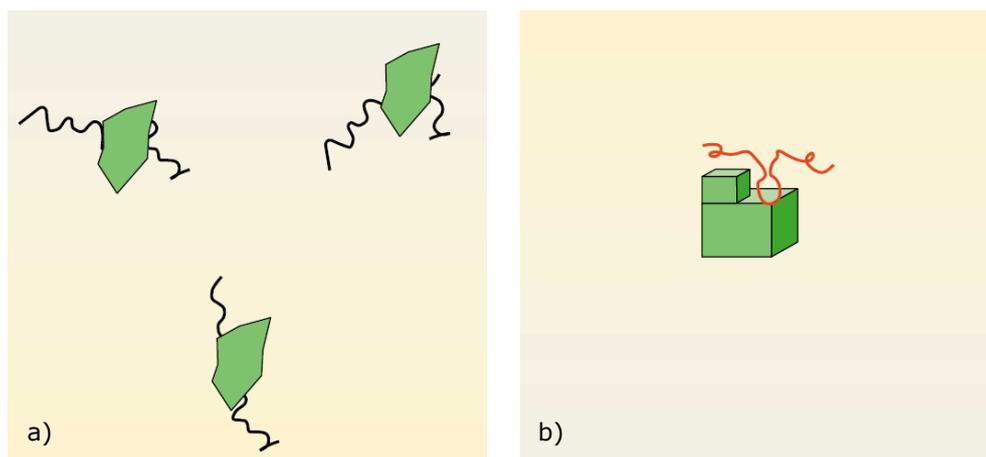


Figure 3 : (a) dispersion des nucléus formés et (b) stabilisation des dépôts en croissance
(Crabtree *et al.*, 1999)

Les inhibiteurs sont principalement des molécules ou petites macromolécules hydrosolubles, réparties en différentes classes selon leurs fonctions chimiques ou leurs structures. La plupart de ceux utilisés dans l'industrie du pétrole sont des composés phosphatés, organiques ou inorganiques, qui agissent à la fois comme dispersants des germes de dépôt en formation et en stabilisateurs des germes formés, bloquant leur croissance par agrégation d'autre cristal (Crabtree *et al.*, 1999). Ces actifs existent sous différents types : les phosphates [groupements $(\text{PO}_4)^{3-}$], ou les phosphonates [groupements (PO_3H_2)], dont le représentant le plus souvent mis en œuvre est le DTPMP [acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique)], qui bloquent la croissance. Les polyacrylates ou les polyélectrolytes avec des fonctions sulfonates sont aussi souvent utilisés et jouent le rôle d'inhibiteurs de croissance et de dispersant (Bazin *et al.*, 2004). Toutefois, selon la zone géographique où est situé le gisement, les réglementations locales en vigueur peuvent obliger à utiliser d'autres types de molécules comme des polymères organiques biodégradables (Mer du Nord) (Bazin *et al.*, 2004).

2.3.1 Traitement en phase aqueuse

Actuellement, la majeure partie des traitements est réalisée *via* la technique du "squeeze" d'inhibiteur. Cette technique consiste en l'arrêt de la production du puits à traiter, puis injection d'un certain volume de solution aqueuse inhibitrice dans le réservoir et fermeture de celui-ci pour laisser l'inhibiteur s'adsorber sur la roche. Cette opération peut durer de quelques jours à quelques semaines avant de remettre le puits en production, selon l'état d'endommagement par précipitation de la zone de réservoir aux abords des puits. Le procédé de rétention des molécules d'inhibiteurs sur la roche peut avoir lieu selon différents modes, décrits ici :

- Adsorption réversible des molécules sur la roche,
- Précipitation des molécules sur la roche, qui peut-être améliorée, dans le cas d'inhibiteurs phosphatés dans les réservoirs carbonatés, par l'injection d'une solution de CaCl_2 (Crabtree *et al.*, 1999).

Lors de la reprise de la production, l'inhibiteur est progressivement libéré dans l'eau. Toutefois, pour être efficace, il doit être libéré dans les eaux de production à un taux suffisant qui permette de prévenir la formation des dépôts. Cette valeur est appelée la Concentration Minimale d'Inhibition (MIC) : concentration la plus basse d'inhibiteur pour laquelle les dépôts ne se forment pas/ne croissent pas. Ci-dessous, sur la Figure 4, est représentée une courbe classique de libération d'inhibiteur en fonction de l'eau produite avec la MIC.

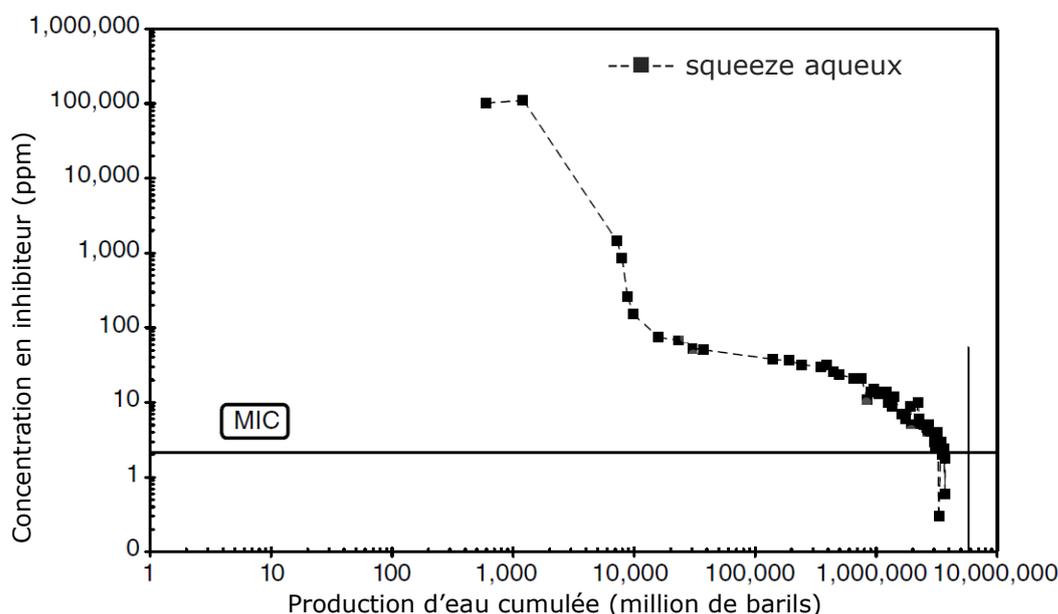


Figure 4 : Profil de concentration d'un inhibiteur dans les eaux de production (adapté de Collins *et al.*, 2002)

Il existe des contre indications à mettre en œuvre ces actifs anti-dépôts en phase aqueuse car ce sont des molécules sensibles qui résistent peu/pas aux conditions difficiles de certains puits : pression et température élevées, forte acidité et concentration en Ca^{2+} . Ils se trouvent la plupart du temps détériorés et les traitements sont de courte durée. Parmi les différents additifs anti-dépôts, les polymères sulfonés présentent une bonne alternative car permettent d'agir dans ces conditions particulières en conservant leurs propriétés leur efficacité anti-dépôt (Pirri *et al.*, 2000 ; Wylye *et al.*, 2003).

En considérant ces macromolécules sulfonées, une première voie a été explorée dans notre étude. Afin d'améliorer le contrôle du profil de libération, et d'assurer une diffusion plus lente de l'actif. Il paraît intéressant de réticuler physiquement le polyélectrolyte anionique anti-dépôts avec un polyélectrolyte cationique. Nous obtenons ainsi des nanoparticules de polyélectrolytes électrostatiquement complexées, ou PECs. Des travaux, réalisés à IFP Énergies Nouvelles (Argillier *et al.*, 2006), sur ces PECs ont permis de synthétiser des nanocomplexes de Poly-(styrène sulfonate) avec différents polymères cationiques synthétiques et de caractériser le gonflement de ces nanoparticules en présence de sel. Dans la continuité de ces travaux, nous avons étudié la libération du PSS, ce qui n'a pas été réalisé pour le moment. Une revue bibliographique sur ces systèmes est présentée au **Chapitre 3** et les résultats obtenus sur nos suspensions de particules sont détaillés dans le **Chapitre 4**.

Bien qu'efficace, ce procédé de traitement aqueux peut présenter des inconvénients tels que l'immobilisation du puits, une efficacité de traitement variable (de quelques mois à 2 ans) et la difficulté de remise en production après arrêt pour traitement. En effet, pendant la période de traitement, la roche aura été au contact d'une solution aqueuse et non d'huile, il est donc possible que la mouillabilité de la roche ait été localement inversée (Crabtree *et al.*, 1999 ; Collins *et al.*, 2001). De ce fait, la remise en production peut être plus longue car l'huile en place peut avoir des difficultés à se frayer un chemin dans le réseau de pores de la roche mouillable à l'eau, et des phénomènes de water block peuvent apparaître et endommager le réservoir. Aussi, afin de prévenir et minimiser ces inconvénients, à la fin des années 90 des recherches se sont tournées vers les systèmes à phase continue huile.

2.3.2 Traitements en phase organique

Deux types ont été répertoriés dans la littérature pour le traitement des puits ou des pipelines :

- Les inhibiteurs de dépôts solubles dans l'huile (ou OSI) qui sont des produits hydrosolubles dissous dans un mélange de solvants mutuels (Wat *et al.*, 1999).
- Les inhibiteurs de dépôts émulsifiés (ou ESI) sont encapsulés dans des systèmes à phase continue huile (Lawless *et al.*, 1998).

Les deux types de conditionnements d'inhibiteurs sont représentés schématiquement sur la Figure 5.

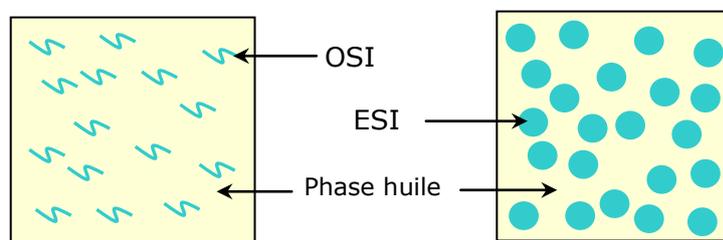


Figure 5 : Systèmes OSI et ESI schématisés

Ils permettent à la fois d'injecter les produits plus profondément dans le réservoir, ne modifient que peu la perméabilité de la roche, conservent son intégrité et parfois augmentent la durée de vie des traitements. De plus, ils montrent, les mêmes performances en matière d'inhibition et d'adsorption sur la roche que les traitements aqueux (Lawless *et al.*, 1998 ; Wat *et al.*, 1999). Des essais de formulation d'émulsions inverses (notions développées dans le **Chapitre 5** de ce rapport), contenant dans la

phase dispersée une solution d'inhibiteurs ont été menées récemment. Les systèmes formulés se sont révélés stables à l'injection et à la température. De plus leur adsorption et désorption sur milieux poreux ont montré des résultats concluants et équivalents aux squeeze aqueux pour le traitement des champs, notamment ceux exploités en Mer du Nord (Lawless *et al.*, 1999 ; Collins *et al.*, 2001; Collins *et al.*, 2002; Miles *et al.*, 2003). L'étude de libération de l'actif anti-dépôt contenu dans les gouttelettes a démontré que ce type de traitement des puits semble plus efficace sur la durée que les traitements par squeeze, avec en prime une moindre perte quant à la quantité injectée (Collins *et al.*, 2002). En Figure 6 est reporté un exemple de comparaison d'efficacité entre squeeze aqueux et non aqueux (OSI), lors de l'étape de balayage par une saumure.

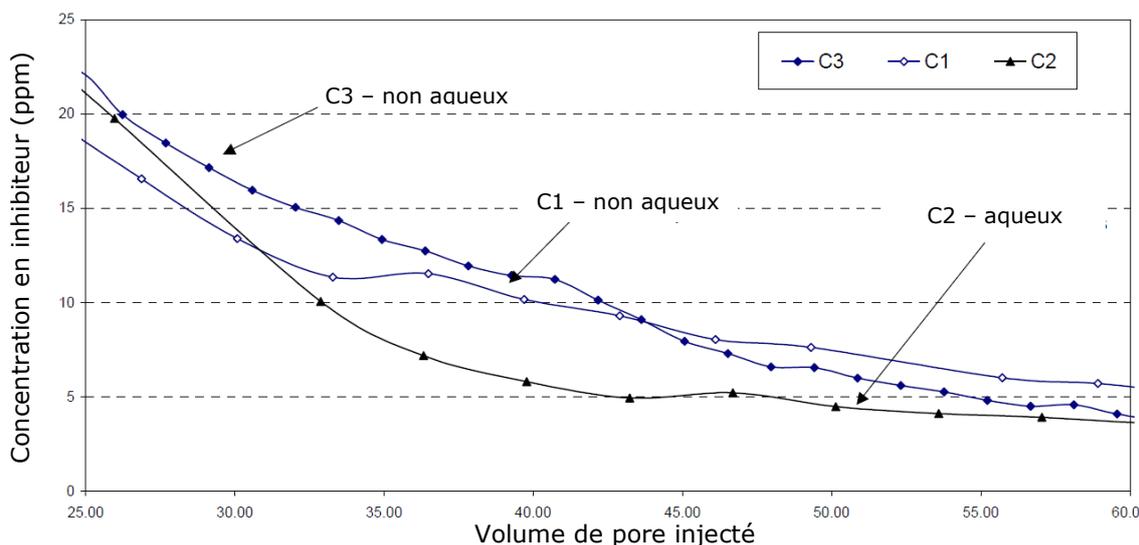


Figure 6 : Dosage de l'inhibiteur libéré dans les fluides durant l'étape de désorption (Guan *et al.*, 2004)

Dans cet exemple, la molécule d'inhibiteur de dépôt est la même quel que soit le conditionnement (aqueux, non aqueux). Les deux injections d'OSI (C1 et C3) libèrent une quantité d'inhibiteur plus importante que dans le traitement par solution aqueuse (C2) (Guan *et al.*, 2004). Tous ces essais n'en sont toutefois qu'au stade d'expérimentation en laboratoire. Les traitements de réservoirs réels avec ces systèmes en phase organique n'ont été que peu appliqués pour le moment.

Des travaux sur des inhibiteurs de dépôts conditionnés en émulsions inverses ont été initiés au sein d'IFP Énergies Nouvelles. Ils ont montré la capacité des gouttelettes à s'adsorber et se désorber de la roche réservoir. Cependant l'étude de la libération de l'actif et des mécanismes mis en jeu n'a jamais été réalisée. C'est ce déficit de connaissances qui a motivé notre étude. Une revue bibliographique sur les émulsions sera présentée en **Chapitre 5**, les essais réalisés et résultats obtenus seront décrits dans le **Chapitre 6**.

Références bibliographiques

Argillier J.-F., Pasquier D., "Méthode de traitement des réservoirs pétroliers par injection de nanoparticules contenant un additif anti-dépôts minéraux", brevet WO 2006/084981 A1, 2006

Bazin B., Kohler N., Zaitoun A., Johnson T., Raaijmakers H., "A new class of green mineral scale inhibitor for squeeze treatments", *SPE 87453*, 2004, presented at the SPE Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen, May 26-27 2004

Collins I.R., Jordan M.M., Feasey N., Williams G.D., "The development of emulsion-based production chemical deployment systems", *SPE 65026*, 2001, presented to the International SPE Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston, Feb. 13-16

Collins I.R., Jordan M.M., Taylor S.E., "The development of a novel water in oil microemulsion based scale inhibitor delivery system", *SPE 80286*, 2002, SPE Productions and Facilities

Crabtree M., Eslinger D., Fletcher P., Miller M., Johnson A., King G., "Fighting scale, removal and prevention", *Oilfield review*, autumn 1999

Guan H. Sorbie K.S., Mackay E.J., "The Comparison of Non-Aqueous and Aqueous Scale Inhibitor Treatments: Experimental and Modeling Studies", *SPE 87445*, 2004, 6th International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, UK , 26-27 May

Jolivet J.-P., "De la solution à l'oxyde", Ed. CNRS (1994)

Lawless T.A., Smith, R.N., "Experimental and theoretical investigations into new invert emulsion scale squeeze technology", *SPE 50590*, 1998, presented at the SPE European Petroleum conference held in The Hague, Oct. 20-22

Lawless T.A., Smith, R.N., "New technology, invert emulsion scale inhibitor squeeze design", *SPE 50705*, 1999, presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston, Feb. 16-19

Miles A.F., Bourne H.M., Smith R.G., Collins I.R., "Development of a novel water in oil microemulsion-based scale inhibitor delivery system", *SPE 80390*, 2003, presented at the SPE Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen, 29-30 Jan.

Ravenscroft P.D., Cowie L.G., Smith P.S., "Magnus scale inhibitor squeeze treatments - A case history", *SPE 36612*, 1996 presented at the annual SPE technical conference held in Denver Colorado, 6-9 Oct.

Pirri R., Hurtevent C., Leconte P., "New scale inhibitor for harsch field conditions", *SPE 60218*, 2000, Second International Symposium on Oilfield Scale held in Aberdeen, UK, 26-27 Jan.

Romero Morante C., "Étude d'inhibiteurs de dépôts en émulsion inverse eau/huile : Formulation et mécanismes de rétention sur des substrats représentatifs des milieux pétroliers", thèse Chimie Physique, Besançon : Université de Franche-Comté, 2006, 237p

Tomson M.B., Fu G., Watson M.A., Kan A.T., "Mechanisms of mineral scale inhibition", *SPE 74656*, 2002, Presented at the SPE Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen, 30-31 Jan.

Wat R. , Montgomerie H, Hagen T., Børeng R., Kotlar H. K., Vikane O., "Development of an oil-soluble scale inhibitor for a subsea satellite field", *SPE 50706*, 1999, presented at the SPE Oilfield chemistry symposium held in Houston, 16-19 Feb.

Wylde J.J., McKay S.F., Falla M. , "Development of a Suitable CaCO₃ Scale Inhibitor System for use in Ultrahigh Temperature and Pressure Wells", *SPE 80398*, 2003, presented at the SPE 5th International Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen UK, 29-30 jan.

CHAPITRE 3

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE :
ENCAPSULATION EN PHASE AQUEUSE - FORMATION DE
PECs

3 Étude bibliographique : Encapsulation en phase aqueuse – Formation de PECs

L'encapsulation en phase aqueuse que nous avons employée dans une première partie utilise des polyélectrolytes. Dans ce chapitre, nous allons rappeler les principaux résultats obtenus dans la littérature sur ces systèmes.

3.1 Les polyélectrolytes - Définition

Les polyélectrolytes, ou polyions, sont des polymères qui, lorsqu'ils sont dissous dans un solvant fortement polaire, développent des charges. Ces charges viennent des groupements ionisables positionnés sur la chaîne. Lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau pure, ces chaînes de polyélectrolytes se trouvent entourées par le nuage de contre-ions. Ces polymères chargés peuvent être naturels, les plus connus étant les protéines et polysaccharides (Dobrynin *et al.*, 2005), ou synthétiques. Ci-après, dans le Tableau 2, est reportée une liste non exhaustive des différents polyélectrolytes (PEI) répertoriés dans la littérature.

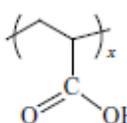
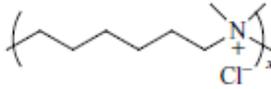
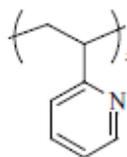
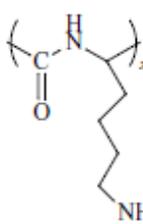
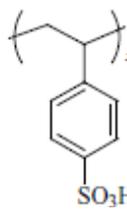
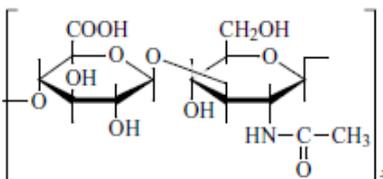
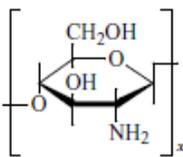
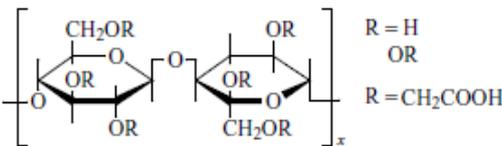
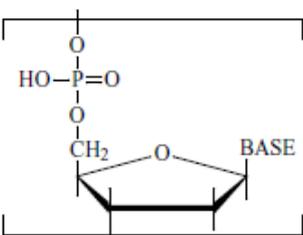
Très tôt, à la fin du 19^e siècle (W. Kossel), il a été constaté que la présence d'interactions électrostatiques entre groupes ionisés confère aux polyions des propriétés distinctes des polymères neutres (Dautzenberg *et al.*, 1994).

Quelques uns de ces comportements, pour des polyions considérés en volume, sont reportés ci-dessous (Dobrynin *et al.*, 2005) :

- La transition régime dilué/semi-dilué intervient pour des concentrations plus faibles qu'avec les chaînes neutres ;
- À concentration en polymère identique, la pression osmotique des PEI en solution, sans ajout d'électrolyte, est supérieure à celle du polymère neutre. Cette pression osmotique chez les PEI est majoritairement due à la présence des contre-ions le long de la chaîne ;
- La viscosité η des solutions de PEI, en régime dilué et sans sel additionné, est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en PEI, alors que dans le cas des polymères neutres elle est proportionnelle à leur concentration.

Lorsqu'un électrolyte de bas poids moléculaire (NaCl, KCl) est rajouté en faible quantité dans le milieu, il se produit un échange entre les contre-ions associés à la chaîne et les ions du milieu environnant, tout en gardant un équilibre dans les charges. La taille de ce nuage résulte de l'équilibre entre l'énergie électrostatique qui favorise l'effondrement du nuage sur la chaîne de charge opposée et l'entropie qui favorise son expansion (Dobrynin *et al.*, 2005).

Tableau 2 : Différents types de polyélectrolytes
(sous certaines conditions de pH)

Name	Repeat Unit
<i>Synthetic polyelectrolytes</i>	
Poly(acrylic acid)	
(6,6-ionene)	
Poly(2-vinyl-pyridine)	
Poly(lysine)	
Poly(styrene sulfonic acid)	
<i>Natural polyelectrolytes</i>	
Hyaluronic acid	
Chitosan	
Carboxymethyl cellulose	
DNA (single stranded)	

En régime dilué et/ou milieu faiblement salé, une chaîne isolée de PEI s'étend car les répulsions électrostatiques intra-chaînes (entre les groupements de charge identiques disposés le long de la chaîne) prédominent sur les interactions inter-chaînes. La représentation classique des chaînes de PEI est celle d'une succession de "billes" chargées séparées par des ressorts et entourées des contre-ions. La Figure 7 illustre ceci pour une chaîne de PSS (polystyrène sulfonate) dans l'eau.

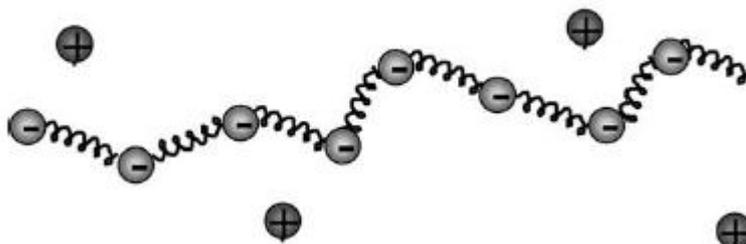


Figure 7 : Schématisation de la chaîne de PSS dans l'eau. Billes (-) groupements SO_3^- , billes (+) contre-ions Na^+ (Dobrynin *et al.*, 2005)

L'addition d'une faible quantité d'électrolyte de bas poids moléculaire, dans une solution de PEI, conduit à l'écrantage des charges portées par la chaîne de PEI et induit un début de contraction de cette dernière. Odijk puis Skolnick et Fixman (Skolnick *et al.*, 1977) ont introduit, à la fin des années 70, la notion de longueur de persistance électrostatique dans les polyélectrolytes, rendant compte d'une rigidité locale de la chaîne. Cette longueur, notée l , augmente quand la salinité du milieu diminue. C'est une propriété structurale permettant de quantifier la rigidité d'une chaîne polymère et se décompose de la manière suivante (Éq. 1) :

$$l = l_e + l_p \quad \text{Équation 1}$$

(Skolnick *et al.*, 1997)

où l_e est la longueur de persistance électrostatique qui dépend de la salinité et de la densité de charge (Éq. 2) et l_p est la longueur de persistance intrinsèque du polyélectrolyte. La longueur l_e peut être exprimée en fonction de la longueur de Bjerrum, l_b , de la longueur de Debye, κ^{-1} (définie en équation 3 dans l'eau à 25°C, pour un sel monovalent), et la distance entre deux motifs ionisés, A:

$$l_e = \frac{l_b}{4\kappa^2 A^2} \quad \text{Équation 2}$$

(Ha *et al.*, 1995)

$$\kappa^{-1} = \frac{0,304}{\sqrt{I}} \quad \text{Équation 3}$$

(Israelachvili, 1992)

La salinité (ou force ionique I) étant proportionnelle à C_s , la concentration en sel dans le milieu aqueux, nous arrivons à l'équation suivante (Éq. 4) :

$$l_e \propto \frac{1}{C_s} \quad \text{Équation 4}$$

Aux concentrations très élevées en sel, le polyion voit ses groupements ioniques totalement écrantés par les électrolytes. Les interactions intra-chaînes sont nulles et le polyélectrolyte adopte une conformation de pelote contractée, caractéristique d'un polymère neutre en mauvais solvant, afin de maximiser les interactions chaîne-chaîne (Grosberg *et al.*, 1994). Ce phénomène conduit à la précipitation ou la coacervation du polymère. Il existe deux types de polyélectrolytes : les polyions forts qui ont leurs fonctions ionisées quelles que soient les conditions de pH, et les polyélectrolytes faibles dont le degré de dissociation des groupements ioniques est dépendant des conditions de pH. Cet état d'ionisation a un effet direct sur le comportement du polyion en solution (Morawetz, 2002).

La transition régime dilué-régime semi-dilué est caractérisée par c^* , la concentration à partir de laquelle les chaînes de polyélectrolytes commencent à s'interpénétrer (De Gennes, 1996). Ceci a lieu lorsque la distance inter-chaîne est de l'ordre du diamètre de la pelote (Figure 8, Dobrynin *et al.*, 2005).

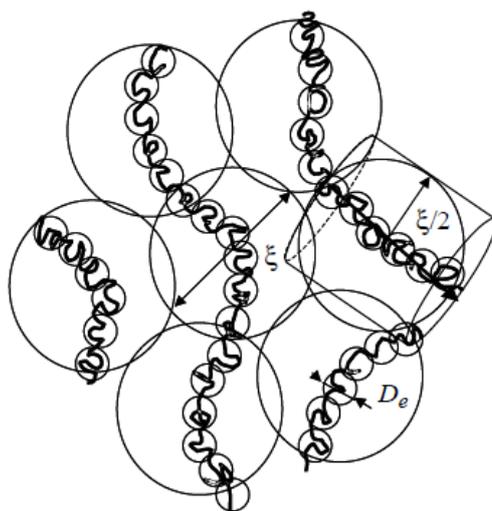


Figure 8 : Représentation schématique des chaînes de PEI en régime semi-dilué (ξ longueur de corrélation ou taille moyenne de la maille du PEI en solution semi-diluée, D_e taille de la pelote électrostatique de PEI). (Dobrynin *et al.*, 2005)

L'addition de sel dans de telles solutions réduit fortement les répulsions électrostatiques intra- et inter-chaînes et peut expliquer, à très forte concentration en sel, la présence d'agrégats ou de zones présentant un état ordonné, cités dans la littérature (Dobrynin *et al.*, 2005).

L'intérêt de ces polymères chargés réside dans leur aptitude à former des systèmes possédant une architecture 3D, par le biais des interactions coulombiennes entre chaînes de charges opposées, comme dans le cas des films minces ou des particules de polyélectrolytes complexés (PECs). C'est ce que nous allons détailler dans le paragraphe suivant.

3.2 Deux applications de polyélectrolytes de charges opposées

3.2.1 Layer-by-layer

L'utilisation de la technique de Langmuir-Blodgett, (dépôt d'une couche moléculaire homogène d'un composé sur une surface solide) a été initiée dans la deuxième moitié des années 30 avec l'invention du verre anti-reflets (Blodgett, 1939). Ce procédé a ensuite été étendu à la fabrication de films minces composés de multicouches. C'est le procédé Layer-by-Layer (ou LbL) qui a été mis en œuvre dans les années 90 (Lvov *et al.*, 1993 ; Decher *et al.*, 1993 ; Decher, 1997). La facilité d'assemblage de ces couches de polyions dans les films minces, du fait des simples liaisons électrostatiques entre espèces de charge opposée, permet d'associer des polyélectrolytes synthétiques avec des PEI naturels, des particules, de l'ADN ou encore des protéines ou des virus (Dobrynin *et al.*, 2005). En Figure 9, ci-dessous, est reportée une vue schématique du procédé LbL, avec la succession de couches polyanion et polycation (notées respectivement P^- et P^+).

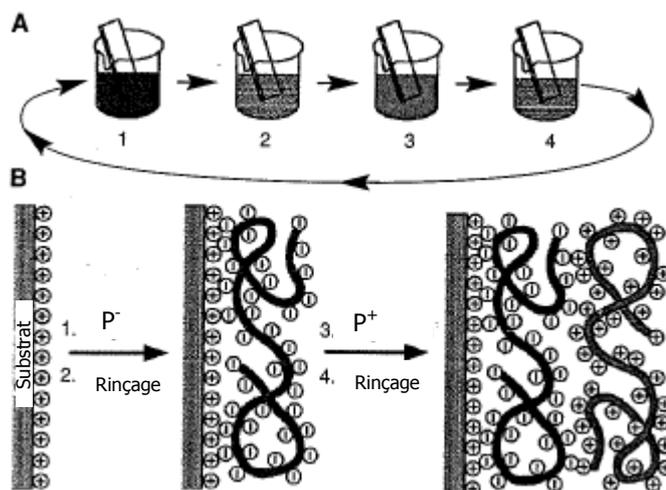


Figure 9 : Schéma de fabrication des films ultra-minces par LbL, sur substrat chargé (Decher, 1997)

Diverses caractérisations peuvent être réalisées sur ces multicouches. Il est assez courant, pendant le dépôt des couches soit de mesurer le potentiel zêta de la surface afin de s'assurer que le dépôt a bien eu lieu (Fig. 10-a) (Burke *et al.*, 2003), soit de mesurer l'épaisseur du film de polyélectrolytes par la détermination de la quantité de polyions (P^+ et P^-) adsorbés sur le substrat (Fig. 10-b) (Sukhishvili *et al.*, 2006). Cette mesure d'épaisseur peut être réalisée par ellipsométrie (Ruths *et al.*, 2000).

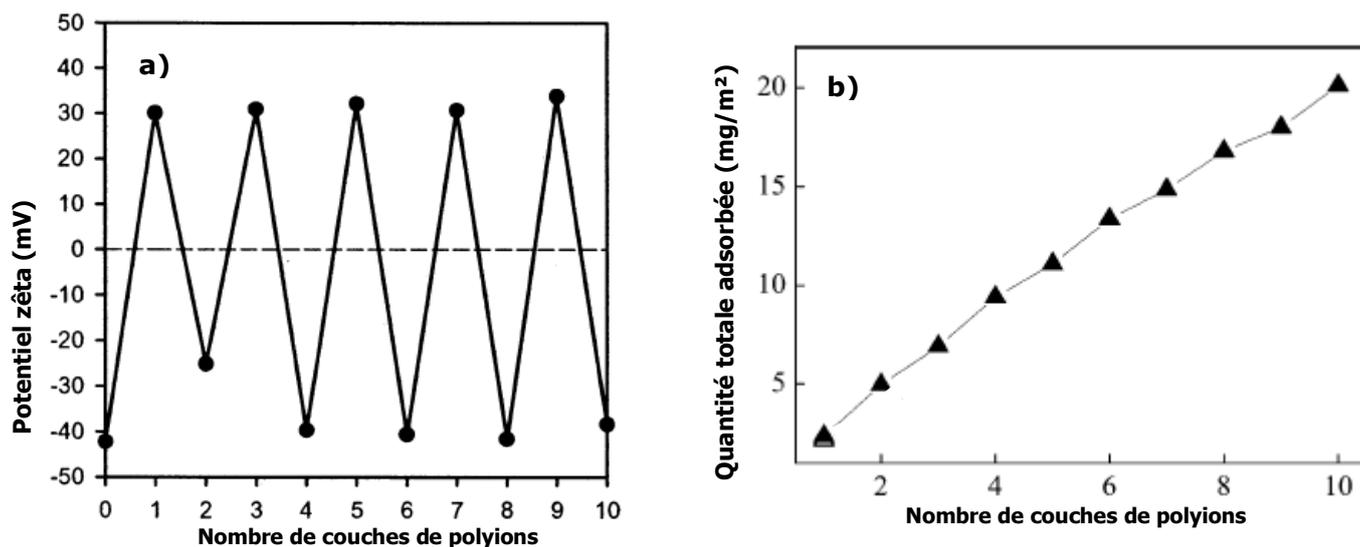


Figure 10 : a) Variations du potentiel zêta avec le dépôt des couches de polyions (substrat initialement chargé négativement) (extrait de *Burke et al., 2003*)
 b) Quantité de polyions adsorbée au cours du dépôt (adapté de *Sukhishvili et al., 2006*)

Le dépôt de multicouches de polyions a également été réalisé sur substrats sphériques, permettant la formation de nanocapsules (*Donath et al., 1998 ; Sukhorukov et al., 1998 ; Sukhorukov et al., 2000 ; Petrov et al., 2003 ; Gosh, 2006*). L'illustration de cette technique est proposée sur la Figure 11. Le substrat peut également être une interface air/eau couverte de tensioactif, ce dernier étant le point d'adsorption des polyions (*Shchukin et al., 2005*).

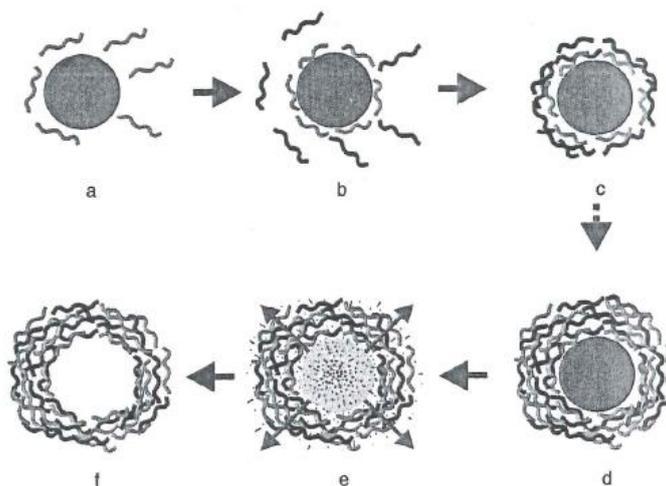
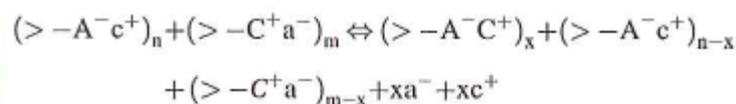


Figure 11 : Procédé de dépôt de PEI sur substrat sphérique, synthèse de sphères creuses
 a- à d- adsorption successives de P^+ et P^- sur le substrat, e- destruction du colloïde support, f- particule creuse
 (*Donath et al., 1998 ; Sukhorukov et al., 2000 ; Ghosh, 2006*)

3.2.2 Polyélectrolytes complexés

Un autre type d'association des chaînes de polyions que nous avons recensé dans la littérature, et sur lequel porte une partie de notre étude, est celui des polyélectrolytes complexés, ou PECs. Le simple mélange des solutions aqueuses de polyions de charges opposées, sans présence de support, donne lieu à la formation spontanée de ces PECs, avec libération des contre-ions associés à la chaîne (Sukhorukov *et al.*, 1998 ; Petrov *et al.*, 2003 ; Dautzenberg *et al.*, 2003 ; Schatz *et al.*, 2004-a ; Gärdlund *et al.*, 2007 ; Saether *et al.*, 2008). Ceux-ci sont obtenus par liaisons électrostatiques de plusieurs chaînes de polyélectrolytes de charges opposées, en volume. La formation des PECs peut être représentée par l'équation de réaction suivante tirée de Thünemann *et al.*, 2004 :



Dans cette équation, A⁻ et C⁺ sont les groupements chargés de la chaîne, a⁻ et c⁺ les contre-ions, n et m les nombres de groupements anioniques et cationiques présents en solution et x le ratio de mélange molaire (x=n/m ou m/n). Il est également possible de décrire la formation des PECs comme un mécanisme en deux étapes (Zintchenko *et al.*, 2003) :

- dans les premiers stades de la réaction (moins de 5µs) les contacts entre chaînes donnent lieu à la formation des agrégats initiaux d'arrangement aléatoire,
- durant la seconde étape, des réarrangements structuraux ont lieu *via* des échanges entre les chaînes de PEI liées et celles libres dans le milieu.

A l'issue de ces réorganisations de chaînes, les PECs formés peuvent présenter des structures différentes en fonction des caractéristiques des PEI mis en œuvre et des conditions de réaction. Deux types sont largement répertoriés dans la littérature :

- la structure en "échelle", lorsque la complexation a lieu au niveau moléculaire, site chargé après site chargé le long des deux chaînes ;
- le modèle "œufs brouillés", dans lequel la complexation a lieu aléatoirement entre sites chargés des deux chaînes, un grand nombre de chaînes sont enchevêtrées dans la particule (Dautzenberg, 2000 ; Thünemann *et al.*, 2004).

Ces deux modes de complexation sont représentés sur la Figure 12.



Figure 12 : Représentation schématique des structures en échelle (gauche) et œufs brouillés (droite)

Si nous considérons ce dernier modèle, œufs brouillés, qui paraît être le plus répandu, les PECs obtenus peuvent être divisés en deux catégories (Zintchenko *et al.*, 2003) :

- les complexes très agrégés avec une stœchiométrie proche de 1:1 ; ils forment des grosses particules en suspension (diamètre supérieur ou égal au micron) ;
- les complexes solubles du point de vue moléculaire, type majoritairement dû à la longue chaîne d'un des composants.

La formation de complexes solubles est elle même conditionnée par plusieurs paramètres (Dautzenberg, 1997) :

- la mise en œuvre d'un électrolyte faible dans le système,
- une différence de longueur de chaîne significative entre les deux polyions de charges opposées,
- un excès du polyion de forte masse moléculaire.

La formation correspond à un équilibre thermodynamique et à une distribution uniforme du polyion de faible masse le long des chaînes du polyélectrolyte de forte masse moléculaire (structure échelle). Dans ces conditions, les suspensions de particules de polyélectrolytes complexés ne sont pas des systèmes figés. Il existe un échange constant entre les chaînes liées électrostatiquement et celle qui sont libres dans le milieu environnant (Bakeev *et al.*, 1992). Selon Bakeev *et al.*, cet échange est facilité en présence d'électrolyte dans la suspension : le taux d'échange est nul à concentration en électrolyte nulle. Les PECs solubles sont donc des systèmes "vivants", sensibles aux modifications de leur environnement. Dans ce mécanisme de formation de PECs solubles, les deux étapes de formation des PECs, décrites plus haut, sont actives.

Dans le cas de suspensions de complexes fortement agrégés, les réactions d'échange entre chaînes, qui devraient avoir lieu dans la seconde étape de leur formation, sont supprimées. Cela signifie que ces réactions d'échange sont de grande importance dans les mécanismes de formation des polyélectrolytes complexés (Zintchenko *et al.*, 2003). En cas d'excès de l'un ou l'autre des polyions lors de la formation des PECs dans l'eau pure, les études en diffusion de rayonnement (lumière, neutrons) ont montré que les objets obtenus présentent une forme sphérique de type cœur-couronne, avec un cœur neutre (du point de vue des charges), entouré par une couronne stabilisante composée du polyion introduit en excès (Thünemann *et al.*, 2004). La Figure 13 (extraite de Saether *et al.*, 2008) montre, de manière schématisée, qu'avec un excès de P^+ une particule globalement chargée positivement peut être obtenue (Fig. 13-(c)) et réciproquement, un excès de polyanion donnera lieu à la formation de particules globalement chargées négativement en surface (Fig. 13-(a)). Ces objets sont de taille colloïdale (diamètre inférieur à $1\mu\text{m}$). En revanche pour le ratio P^-/P^+ proche de l'unité, la formation d'un objet neutre est attendue (Fig. 13-(b)), et l'agrégation de ces systèmes, voire sa précipitation, n'est pas à exclure (Saether *et al.*, 2008).

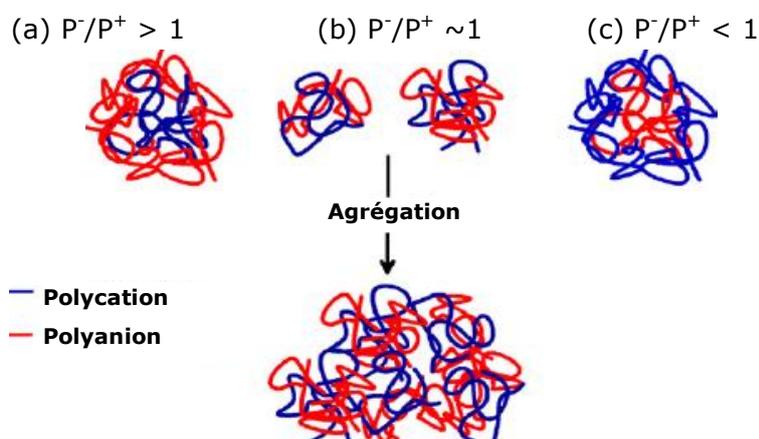


Figure 13 : Schématisation de la formation des particules PECs dans l'eau pure, selon le ratio P^-/P^+ (Saether *et al.*, 2008)

Les particules de PECs sont d'apparence sphérique (Dautzenberg, 1997 ; Gärdlund *et al.*, 2007) et de structure amorphe (Petrov *et al.*, 2003). Les modes d'introduction d'une solution dans l'autre (en une seule fois ou au goutte-à-goutte), la vitesse d'agitation (Saether *et al.*, 2008), le mélange des types de polyélectrolytes (fort/faibles) et leur ratio molaire de mélange polycation/polyanion (P^+/P^-) (Petrov *et al.*, 2003) ainsi que les mélanges de différentes longueurs de chaîne, le degré de polymérisation et la polydispersité des PEI (Petzold *et al.*, 1996 ; Schatz *et al.*, 2004-a ; Bharadwaj *et al.*, 2006) sont autant de paramètres qui permettent d'obtenir des morphologies de PECs bien distinctes. Il a été montré que plus la masse molaire moyenne en masse (M_w) des chaînes est forte, plus la taille des complexes formés sera élevée (Schatz *et al.*, 2004 b). Ces suspensions aqueuses de PECs font l'objet d'une grande partie de notre étude car ils représentent non seulement une possibilité de système à libération contrôlée d'actifs, dans le cadre thérapeutique (Dautzenberg *et al.*, 2000 ; Petrov *et al.*, 2003 ; Schatz *et al.*, 2004-a ; Drogoz *et al.*, 2007) mais également dans le domaine qui nous intéresse : le traitement des dépôts (Grigoriev *et al.*, 2009). Les polyélectrolytes employés pour former ces assemblages peuvent être naturels : polysaccharides modifiés ou non (Schatz *et al.*, 2004-a ; Schatz *et al.*, 2004-b ; Drogoz *et al.*, 2007) ; ou issus de la pétrochimie : polyacrylates, polystyrènes, etc. (Sukhorukov *et al.*, 1998 ; Petrov *et al.*, 2003 ; Mauser *et al.*, 2006 ; Gärdlund *et al.*, 2007). Des associations PEI/protéines ont également été réalisées (Cousin *et al.*, 2005).

3.3 Effet du sel/pH

Les liaisons entre chaînes de charges opposées résultent des interactions électrostatiques entre les groupements ionisés accessibles le long de ces chaînes (Decher *et al.*, 1993 ; Lvov *et al.*, 1993). Selon les polyélectrolytes utilisés, la présence de sel au moment de la formation des objets joue un rôle non négligeable sur leur structure, tout comme l'augmentation de la salinité après leur formation (Dautzenberg, 2000 ; Fery *et al.*, 2001) ou encore la modification du pH de la suspension (Yoo *et al.*, 1998 ; Shiratori *et al.*, 2000).

La présence de sel dans une solution de polyélectrolytes, affaiblit les interactions électrostatiques et permet les réorganisations de chaînes (Bakeev *et al.*, 1992 ; Kudlay *et al.*, 2004). L'effet sur les paramètres structuraux des PECs sera différent selon le mode d'introduction du sel : au moment de la formation des complexes ou après formation de ceux-ci. Dans le cas de construction de multicouches pour former des sphères creuses, la présence de sel lors des dépôts de couches de PEI confère un aspect rugueux/grossier au film formé, alors que ce dernier est fin et régulier si aucun électrolyte n'est ajouté dans les solutions de polyions (Fery *et al.*, 2001 ; Kovacevic *et al.*, 2002 ; Kovacevic *et al.*, 2003). Ce phénomène est dû à la modification de conformation de la chaîne qui n'est plus étendue mais en pelote du fait des faibles interactions coulombiennes intra-chaîne. Si l'addition d'électrolyte est réalisée après leur formation, le caractère coopératif qui existe entre les chaînes disparaît progressivement avec l'augmentation de la quantité d'électrolyte. Ceci a pour effet de modifier la structure des multicouches de polyions en les rendant fluctuantes (augmentation de l'épaisseur) et/ou perméables, permettant alors de libérer un actif piégé électrostatiquement dans les chaînes (Linford *et al.*, 1998 ; Antipov *et al.*, 2003). Plus la salinité est élevée, plus l'écrantage des forces électrostatiques est marqué. Selon le système et les conditions de travail, cela se traduit par sa floculation ou sa dissociation (Gohy *et al.*, 2000 ; Dautzenberg *et al.*, 2003 ; Schatz *et al.*, 2004 b) ; Drogoz *et al.* ; 2007). Si l'addition de sel est réalisée après formation de la suspension de particules, plusieurs comportements sont reportés dans la littérature selon le type de polyions mis en œuvre. Les systèmes de polyélectrolytes forts subissent une agrégation secondaire forte menant à la floculation complète du système. Ceci s'explique par la forte diminution de l'épaisseur de la couche de stabilisation ionique (longueur de

Debye κ^{-1} , vue précédemment en équation 3) entourant une particule de PECs lorsque la salinité augmente (Thünemann *et al.*, 2004 ; Marquez Beltran *et al.*, 2010 à soumettre). Cette déstabilisation est accrue avec l'augmentation du ratio de mélange de polyions, proche de 1:1. En revanche, pour les PECs formés par l'association de un ou plusieurs polyions faibles, le gonflement des particules a d'abord lieu puis, avec l'augmentation de la salinité, leur dissociation se produit, car la densité de charge de ces composés est déterminante dans la stabilité de tels systèmes (Thünemann *et al.*, 2004).

Parce qu'elle est quasi instantanée (5 μ s) (Bakeev *et al.*, 1988), la formation des complexes a lieu loin de l'équilibre thermodynamique ce qui explique l'existence de réarrangements ultérieurs. Ainsi, selon les polyions mis en jeu, des échanges entre chaînes dans un système à faible salinité peuvent-être observés à l'échelle de plusieurs mois (Dautzenberg *et al.*, 1998). En revanche, à salinité plus élevée l'évolution des suspensions (agrégation ou dissociation) est plus rapide, de l'ordre de la demi-heure pour [NaCl]=0,2M et de la fraction de seconde pour une concentration en sel plus élevée (Thünemann *et al.*, 2004). Nous avons cité l'effet d'un électrolyte monovalent. Si l'on considère des sels multivalents (CaCl₂, FeCl₃, etc.), les comportements sont différents. Si ces ions ajoutés sont les homologues des contre-ions associés à la chaîne de polyion introduit en excès, nous observerons une forte agrégation secondaire (Thünemann *et al.*, 2004).

Sur les systèmes de polyions faibles, la modification du pH est un autre moyen de provoquer la libération d'un actif encapsulé : la diminution de la densité de charges sur la chaîne par la neutralisation des groupements chargés réduit la coopérativité électrostatique entre polyélectrolytes (Bakeev *et al.*, 1992). La diminution de densité de charge d'une chaîne (ou des deux dans le cas de multicouches de polyions faibles) induit une augmentation de l'épaisseur et de la perméabilité d'un film lors de la réalisation de multicouches (Shiratori *et al.*, 2000 ; Antipov *et al.*, 2003).

Le schéma de la Figure 14 résume les effets du sel et du pH dans le cas d'une suspension de PECs déjà formée.

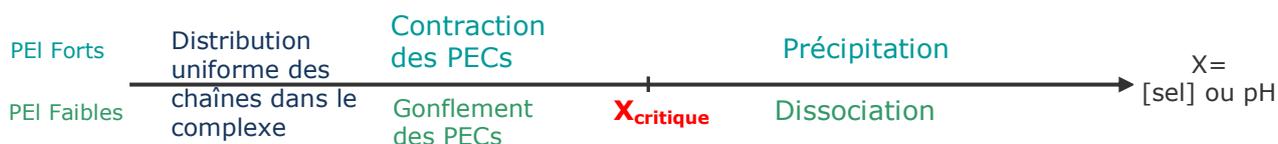


Figure 14 : Bilan des effets de sel et du pH sur une suspension de PECs

La température est une autre variable permettant de contrôler le comportement des PECs ou des gels à base de PEI thermosensibles. Le PNIPAM [Poly(N-isopropylacrylamide)] est le polymère thermosensible le plus connu et étudié en phase aqueuse. En dessous de 32°C il est soluble dans l'eau, et au-dessus il devient insoluble. C'est à cette température critique qu'a lieu la transition pelote-globule. L'introduction de groupements ioniques sur ce type de polymère permet de modifier ses propriétés (Thünemann *et al.*, 2004). Étant trop éloigné de notre sujet d'étude, cet aspect ne sera pas développé ici.

Nous allons maintenant passer rapidement en revue les différentes applications de ces suspensions de PECs avant de décrire plus précisément le système avec lequel nous avons travaillé.

3.4 Quelques applications des PECs

La structure des PECs peut être contrôlée par des paramètres extérieurs tels que la salinité, le pH ou la température du milieu. Ces comportements font de ce type de particules des candidats idéaux pour le transport de molécules actives dans le cadre médical (pharmaceutique, thérapie génique) mais aussi dans les revêtements et modifications de surfaces. Citons par exemple l'association Polycation/ADN pour le traitement de certaines maladies génétiques. Grâce à ce complexe, le brin, ou le fragment de brin, comportant le gène défectueux peut être acheminé sans aucun rejet de la part de l'organisme. Bien que coûteux et difficiles à réaliser, les complexes PEI/tensioactifs (PEI-surfs) sont d'autres excellents candidats pour ces applications thérapeutiques car leur structure mime celle des cellules.

Des associations de PEI en complexes sont très utiles dans les procédés de floculation mis en œuvre dans le traitement des eaux usées, des eaux de traitement dans l'industrie du papier ou encore pour faciliter la sédimentation des alluvions dans les ports (Petzold *et al.*, 1996 ; Petzold *et al.*, 1998).

Enfin, dans le domaine qui nous concerne, les PECs ont la capacité de s'adsorber sur des surfaces adaptées (e.g. substrat de silicium). Celles-ci sont préférentiellement chargées, de manière à favoriser les interactions électrostatiques avec les particules. L'analyse des images SEM (Scanning Electron Microscopy), ou des mesures en AFM (Atomic Force Microscopy), de PECs PDADMAC/[copolymère PMA-MS]¹ déposés sur une surface chargée négativement montre que les particules sont adsorbées en adoptant une forme sphérique qui ont tendance par la suite à fusionner entre elles sur la surface de dépôt, présentant une forme hémisphérique. L'analyse in-situ de l'adsorption en spectroscopie IR montre que la cinétique d'adsorption de ces particules est assez lente. Et dans ce cas-ci, la couverture complète de la surface peut prendre deux heures. En revanche, les associations PDADMAC/copolymère [PMA-PP] adoptent une forme de disque. De ces observations, il a été défini que le comportement des particules de PECs est semblable à celui de suspensions de latex, sans toutefois présenter la même stabilité pour les forts ratios molaires de mélange (Thünemann *et al.*, 2004).

Dans l'utilisation visée de nos suspensions de PECs (libération d'un actif piégé dans une matrice), l'objectif est d'obtenir des particules qui s'adsorbent sur la roche du réservoir et qui libèrent l'anti-dépôt dans les conditions de puits avec la modulation de la salinité et/ou du pH du milieu. Il est donc fortement intéressant de travailler avec des associations polyions forts/faibles

3.5 Le système étudié

Le système de polyélectrolytes complexés utilisé dans ces travaux de thèse est le couple composé du Poly(4-sodium styrène sulfonate), ou PSS pour polyanion, et du Poly(allylamine hydrochlorure), ou PAH pour polycation. Ces deux molécules, dont les structures sont détaillées sur la Figure 15, ont déjà été largement étudiées dans la littérature (ensembles ou associés à d'autre PEI) que ce soit en films minces de multicouches de polyélectrolytes sur substrat plat (Lvov *et al.*, 1993 ; Tjipto *et al.*, 2005 ; Ivanova *et al.*, 2008 ; Cornelsen *et al.*, 2010) ou sur substrat sphérique dans le cas d'encapsulation (Petrov *et al.*, 2003 ; Antipov *et al.*, 2003 ; Gärdlund *et al.*, 2007), mais très peu en PECs (Bharadwaj *et al.*, 2006). Des travaux de simulation de l'effet des sels sur ces couples de polyions sont également rapportés dans la littérature (Kundlay *et al.*,

¹ PDADMAC : Poly(diallyldiméthyl ammonium chlorure)

PMA-MS : copolymère [Poly(acide maléique)-méthylstyrène]

2004 ; Hoda *et al.*, 2009) avec les mêmes constatations que lors des expérimentations décrites dans la partie 3.3 : gonflement des PECs formés de polyélectrolytes faibles avec l'addition de sel menant à la dissolution des particules pour une salinité plus élevée. La variable pH des systèmes, très importante, n'a cependant pas été prise en compte dans ces simulations.

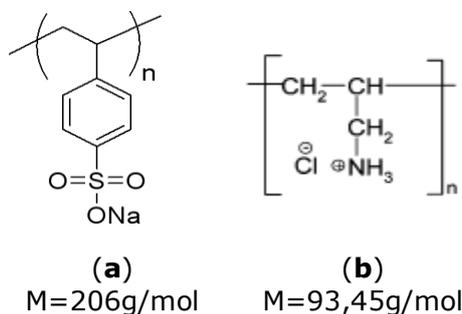


Figure 15 : Molécules de (a) PSS et (b) PAH

Le PSS est un polyanion fort, ses groupements sulfonates sont ionisés sur toute la gamme de pH (Brand *et al.*, 1997 ; Petrov *et al.*, 2003). Ce polyanion est d'un grand intérêt pour notre étude car ses groupements sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) sont connus pour avoir une action anti-dépôt, notamment vis-à-vis du CaCO_3 , dépôt majoritaire dans les réservoirs pétroliers (Kan *et al.*, 2009). Il nous sert ainsi d'additif modèle. Le PAH, quant à lui, est un polycation faible. Ses groupements allyl-HCl ne sont chargés positivement (protonés) qu'aux valeurs de pH faibles et intermédiaires. Ce comportement a été mis en évidence par l'équipe de Sukhorukov (Petrov *et al.*, 2003) en réalisant des dosages acido-basiques du polyélectrolyte seul et associé au PSS (entre autres), en milieu non salé et salé. Ces courbes sont présentées dans la Figure 16.

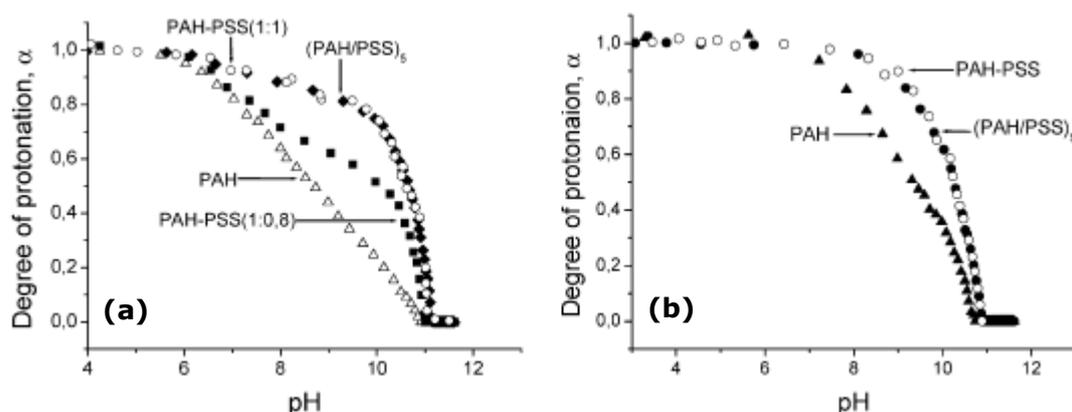


Figure 16 : Courbes de titration du PAH, du complexe stœchiométrique PAH-PSS (1:1), du complexe non stœchiométrique PAH-PSS (1:0,8) et des capsules multicouches (PAH/PSS)₅ dans l'eau pure (a) et dans NaCl 0,5M (b) (Petrov *et al.*, 2003)

Sur ces graphes, nous constatons qu'aux pH élevés la dissociation des protons a lieu, ce qui mène à la formation d'un groupement amine non chargé sur la chaîne du PAH. Le pK_a de ce polycation en solution se situe entre 8,5 et 10, selon la salinité du milieu, proche de celle d'une amine isolée (Riegler *et al.*, 2002). L'association du PAH avec le

PSS (que ce soit en multicouches ou en PECs) induit une augmentation du pK_{app} autour de 10,3-10,7 (dans NaCl 0,5M et l'eau pure respectivement). À pH supérieur à 11, l'absence de charge sur la chaîne annule toute possibilité de formation de liaisons électrostatiques avec une chaîne de charge opposée et donc de complexation. De la même manière, les particules formées à pH inférieur se dissolvent si le pH de la suspension est augmenté au-delà de 11 (Petrov *et al.*, 2003). De plus, nous constatons que, selon la salinité du milieu dans lequel il est dissous, la chute du taux de protonation du PAH est plus rapide dans l'eau pure que dans une solution aqueuse de NaCl 0,5M (Petrov *et al.*, 2003). Quant à l'effet du sel sur les liaisons PSS-PAH, dans le cas de multicouches, l'augmentation de la salinité dans de tels systèmes conduit à la destruction du complexe (Antipov *et al.*, 2003).

Une étude sur des systèmes de PECs PSS/PAH a déjà été initiée par C. Marquez, dans le cadre d'un contrat post-doctoral, au sein d'IFP Energies Nouvelles. Il a travaillé avec des polyions de même masse (70 000g/mol) à des ratios massiques C_{PSS}/C_{PAH} situés entre 0,08 et 0,35. Il a constaté que pour des ratios supérieurs, avec ce couple PSS/PAH, une agrégation macroscopique avait lieu. Les PECs formés dans les suspensions présentent une forme sphérique, comme nous pouvons le voir sur le cliché de microscopie optique à balayage de la Figure 17.

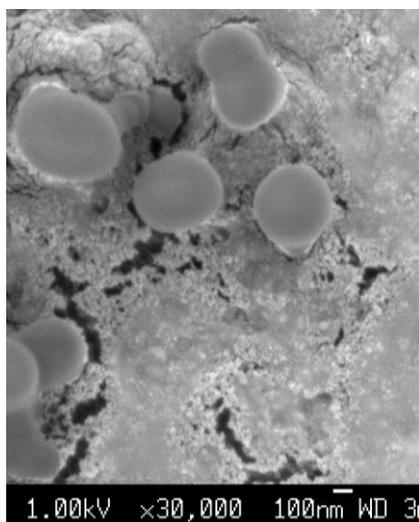


Figure 17 : Micrographie MEB de PECs 0,12 formés dans NaCl 0,1M à pH10
(Marquez Beltran *et al.*, 2010 à soumettre)

La structure de tels objets reste encore incertaine. Nous faisons l'hypothèse d'un arrangement cœur-écorce, c'est-à-dire une pelote neutre au centre (association PSS/PAH) entourée d'une couronne chargée positivement de PAH, le composé introduit en excès. Nous allons étudier les particules (quantités de polyions complexés) et la libération du PSS en fonction de trois conditions : concentration en polyions, salinité et pH.