

Prochaine date limite des propositions d'expériences : 1er octobre 2008

Point science : Les asphaltènes

Les neutrons pour comprendre le comportement des nanoparticules colloïdales : exemple des asphaltènes

Les asphaltènes sont des nanoparticules colloïdales qui gouvernent les propriétés des bruts pétroliers dont l'exploitation dans le paysage énergétique est stratégique. La diffusion de neutrons aux petits angles et la réflectométrie neutronique constituent des techniques d'étude bien adaptées à la stabilisation des émulsions et des phénomènes de dépôts et de bouchage par floculation.

Les bruts lourds représentent environ 50% des ressources pétrolières globales qui malheureusement restent les plus difficiles à produire, transporter et raffiner. Ils se caractérisent par de fortes concentrations en asphaltènes qui sont des noyaux poly-aromatiques condensés polaires et de hauts poids moléculaires qui tendent à s'auto assembler pour former des petits agrégats de tailles nanométriques. En raison de leurs propriétés tensio-actives, ils peuvent s'adsorber aux interfaces et jouer un rôle important dans la stabilité des émulsions pour le transport des bruts. Ils peuvent aussi s'agréger pour former des objets de tailles plus grandes et provoquer le bouchage des conduits. Le transport des bruts lourds est facilité par le recours à des émulsions dont la viscosité se rapproche de celle de l'eau. Aussi, il est essentiel de connaître la structure fine des interfaces eau-huile et les liens entre ces propriétés microscopiques et les comportements macroscopiques de l'émulsion.

Une collaboration du LLB avec l'Institut Français du Pétrole (IFP) a permis d'entreprendre une étude par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA) de macro-émulsions pétrolières modèles stabilisées par des asphaltènes. La technique de variation de contraste neutronique permet de mesurer la composition et la quantité d'interface et montre que le film interfacial est composé d'une monocouche d'agrégats d'asphaltènes dont l'épaisseur est directement liée à la taille des agrégats en volume. Une étude de l'adsorption d'asphaltènes sur des surfaces solides modèles par réflectivité de neutrons a été engagée. Il a été montré que les agrégats d'asphaltènes s'adsorbent en monocouches denses dont l'épaisseur est de l'ordre de grandeur de la taille des agrégats dans le volume (10 nm). Nous avons aussi investigué l'évolution des profils adsorbés sous cisaillement grâce à l'installation d'un rhéomètre sur le spectromètre de réflectivité et mis en évidence une vitesse de cisaillement critique pour laquelle le dépôt d'asphaltène en

multicouche est limité. Au-delà des seuils de floculation, les asphaltènes s'organisent en agglomérats compacts, des « cakes », responsables du blocage. Il est alors important de déterminer les phénomènes de filtration des fluides au travers de ces cakes de façon à extraire les paramètres dominants en situation industrielle. Ce travail est effectué dans le cadre de la thèse de Valérie Montel au sein du Laboratoire des Fluides Complexes (LFC) de l'université de Pau en collaboration avec Total et Grégoire Porte du LCVN à Montpellier. L'existence d'une microporosité occluse a été mise en évidence par DNPA expliquant les porosités effectives plus faibles mesurées macroscopiquement.

Enfin, lors de la production d'un brut, on doit faire face à la présence dans le milieu de composants multiples tels des argiles, etc. qui vont modifier les propriétés du brut et des particules d'asphaltènes. Une étude récente a été entamée au LLB par Thomas Headen et Neal Skipper du University College de Londres. En éteignant par variation de contraste le signal de diffusion des argiles ils ont pu déterminer la structure des agrégats d'asphaltènes induits de façon hétérogène. Ces études à enjeu industriel majeur illustrent parfaitement l'adaptabilité de la réflectométrie et de la diffusion neutronique aux petits angles à l'étude des nano-particules colloïdales en volume et aux interfaces et l'efficacité des méthodes de variation de contraste.

Jacques Jestin (LLB) Jacques.jestin@cea.fr

References:

- (1) *A Small Angle Neutron Scattering Study of the Adsorbed Asphaltene Layer in Water-in-Hydrocarbon Emulsions: Structural Description Related to Stability.* Jestin, J.; Simon, S.; Zupancic, L.; Barre, L. *Langmuir* 2007; 23(21); 10471-10478
- (2) *Asphaltene adsorption and deposition mechanisms probed at the local scale under static and dynamic conditions: a new opportunity of neutron in-situ rheo-reflectivity measurements.* Y. Corvis, N. Jouault, F. Cousin, J. Gummel, L. Barré J. Jestin. *Surface and interface in soft matter and biology, the impact and future of neutron reflectivity, Symposium in honour of RK Thomas 21-23 may 2008 ILL Grenoble France.*
- (3) *Investigations on Asphaltene Precipitate Properties.* Valérie Montel, Véronique Lazzeri, Grégoire Porte, Jacques Jestin, Honggang Zhou, *The 9th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling, June 15 to 19 2008, Victoria, British Columbia, Canada.*

FORMATION EN NEUTRONIQUE

LES FAN DU LLB (17-23 Nov. 2008)

Comme chaque année, le LLB organise une formation pratique à la diffusion neutronique destinée aux doctorants et jeunes chercheurs. Après une journée consacrée à la présentation de la technique et du LLB, les participants effectuent avec l'aide d'un encadrant des mesures sur un spectromètre, éventuellement sur leurs propres échantillons. Ils sont ensuite amenés à effectuer le traitement des données. Tous les types d'instruments disponibles au LLB : diffractomètres de poudre, trois axes, diffractomètres aux petits angles, réflectomètres et appareil de diffusion quasiélastique, sont mis à disposition des participants.

La plupart des Ecoles Doctorales reconnaissent cette formation. Les frais de déplacement des stagiaires sont pris en charge par le LLB. La date limite d'inscription est fixée au 1/10/2008. Plus d'information sur : <http://www-llb.cea.fr/fan>



LES COURS DE LA SFN

La Société Française de la Neutronique (SFN) met en ligne les cours de ses écoles thématiques donnés dans le cadre des Journées de la Diffusion Neutronique (JDN). On y trouve d'ores et déjà :

- Surfaces, Interfaces, Milieux confinés par Diffusion Neutronique.
- Application des neutrons polarisés aux Sciences de la matière et du vivant
- Neutrons et biologie
- Neutrons et systèmes désordonnés
- Neutrons et Matériaux
- Neutrons et Magnétisme
- Diffusion quasiélastique des neutrons
- Diffusion des neutrons aux petits angles.

Chacun de ces ouvrages contient une dizaine de cours très pédagogiques d'introduction et de spécialisation.

Utilisez-les pour votre recherche mais aussi pour les cours ou chapitres de cours que vous consacrez à la diffusion neutronique.

Ils sont téléchargeables gratuitement sur le site <http://www.neutron-sciences.org/>



Instrumentation : Champs intenses

Champs magnétiques intenses au LLB.

On assiste depuis quelques années à un développement rapide des études de neutrons sous conditions extrêmes (température, pression, champ magnétique), exigeant la mise en œuvre d'environnements d'échantillons toujours plus performants. A cet effet, le LLB vient d'enrichir son parc de deux cryoaimants de 10 T, qui sont mis aujourd'hui à la disposition des utilisateurs. Le premier cryoaimant à champ vertical et sans angle mort est muni de bobines asymétriques. Il est destiné à la diffusion élastique et inélastique avec possibilité d'analyse de polarisation avec de faibles signaux. Il privilégie l'espace disponible pour de gros échantillons et peut accueillir un insert à dilution $^3\text{He}-^4\text{He}$ ou ultérieurement des chambres de pression amagnétiques. Il est actuellement utilisable sur 4F2 et devrait être rapidement installé sur 2T. Il permettra de réaliser des études de structure et de dynamique de spin sur des systèmes très variés depuis les cuprates supraconducteurs jusqu'aux composés de basse dimensionalité en passant par les isolants Kondo ou les systèmes frustrés. A noter que cet équipement peut être installé sur les diffractomètres de poudre.



Le second aimant adapté à la diffusion aux petits angles est de type Oxford Spectromag SM4000 à bobines splittées. Il permet de générer des champs magnétiques horizontaux de 10 T orientés soit parallèlement, soit perpendiculairement au faisceau incident. Pour les mesures sur les cristaux, la hauteur et l'orientation de l'échantillon peuvent être réglées automatiquement in-situ.

Parmi les expériences récentes effectuées en utilisant les champs magnétiques intenses, on peut citer l'étude de la coexistence de phases dans les manganites, des verres de spins, des vortex dans les supraconducteurs, des parois d'antiphase magnétiques dans les oxydes ou de nano-fils magnétiques.

Le laboratoire dispose par ailleurs d'un cryoaimant de 7 T installé sur le réflectomètre PRISM, permettant de réaliser des expériences de réflectivité de neutrons polarisés à basse température et sous champs magnétiques intenses. Il est utilisé pour des expériences sur des systèmes contenant des terres rares (par exemple des super-réseaux [Fe/Dy], [TbFeCo/Fe]), des matériaux semi-conducteurs magnétiques (SiC:Fe, GaMnAs), des multicouches de type [Fe/Si], et des couches d'oxydes magnétiques (LaSrMnO₃, [LaMnO₃/CaMnO₃])...

Enfin deux cryoaimants de 7.5 et 7.8 T sont déjà en service sur les diffractomètres de neutrons polarisés à monocristaux 5C1 et 6T2. Outre la détermination d'états magnétiques induits (récemment l'existence de deux types de moments de Tb dans Tb₂Ti₂O₇), ces instruments permettent de tracer des cartes de densité de spin de cristaux moléculaires. L'installation de multidétecteurs sur 6T2 et, très prochainement, sur 5C1 permettent d'envisager des expériences sur des échantillons plus petits ou la mise en évidence de phénomènes plus fins.

Le LLB met donc maintenant à la disposition de ses utilisateurs des champs de 8 à 10 T sur pratiquement tous les types de spectromètres. Plusieurs des cryoaimants sont susceptibles d'accueillir un insert à dilution et une cellule haute pression et ouvrent donc la voie à de nouvelles expériences en conditions extrêmes.

Jean-Michel MIGNOT (LLB)
jean-michel.mignot@cea.fr

Le prix Michel Guillaud Schlumberger de l'Académie des Sciences, récompensant un jeune chercheur (<40 ans) dans le domaine des Sciences de l'Univers (géologie ou géophysique) appliquées à l'industrie pétrolière, a été attribué à **Jean-Marc ZANOTTI** pour ses travaux sur la dynamique de l'eau sous confinement nanométrique et aux interfaces. Ce prix sera remis à Jean-Marc lors de la séance solennelle de l'Académie des Sciences qui se tiendra le mardi 21 octobre 2008 sous la Coupole.



Dossier spécial

Les comptes rendus de physique publient un dossier spécial :

Neutron Scattering: a comprehensive tool for condensed matter research dont l'objectif est de donner « a flavour of modern neutron scattering methodology »

Les éditeurs : Martine Hennion, Charles-Henri de Novion et Hannu Mutka ont suscité 12 articles de spécialistes sur quelques uns des sujets où les neutrons ont permis des avancées récentes très significatives en Physique du Solide, Science des Matériaux, Matière Molle—Biologie et Liquide.

On y trouve aussi une prospective ouverte par les nouvelles générations de sources neutroniques.

Un ouvrage de référence à se procurer !

Comptes Rendus- PHYSIQUE Tome 8, fascicule 7-8 (sept-oct 2007)

Thèse cofinancée région

Le LLB a la possibilité d'accueillir chaque année plusieurs doctorants bénéficiant d'un cofinancement de thèse CEA/région. Ces thèses qui s'appuient sur une collaboration étroite entre le LLB et un laboratoire extérieur sont codirigées par un membre du LLB et un chercheur extérieur sur un sujet à forte composante neutronique. Le thésard s'inscrit dans l'université de la région et est amené à travailler pour moitié dans chacun des laboratoires selon un calendrier à définir au cas par cas.

Pensez à cette possibilité dans la définition de vos prochains sujets de thèses et vos demandes de financement aux entités régionales. Elle s'avère être bénéfique pour les 2 laboratoires et pour le thésard qui vit une expérience particulièrement enrichissante.



La 7ème rencontre LLB-SOLEIL (printemps 2009) portera sur la thématique « **Confinement et Nano-systèmes** »

Les organisateurs sont Valérie Briois, Pascale Roy, Florian Meneau pour Soleil et Jean-Marc Zanotti, Natalie Malikova pour le LLB

Les thématiques principales abordées seront : Matrices/Matériaux Mésoporeux Matière Molle et Confinement Liquides et Solutions aux Interfaces

De plus amples informations seront données sur les sites du LLB et de SOLEIL.



Pour vous aider dans vos projets d'expériences de diffusion neutronique, n'hésitez pas à contacter les chercheurs du LLB.