

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT : Génie Chimique.

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDE

SUJET

Contribution à l'amélioration des caractéristiques d'une bentonite algérienne en vue de son utilisation en tant que viscosifiant dans les boues de forage émulsionnées inverses

Proposé par :

Centre de Recherche et
Développement (Sonatrach)

Etudié par :

Mr R. SIDI-BOUMEDINE

Dirigé par :

Mr O. HADJADJ-AOUL

Mr M. KHODJA

PROMOTION

1998

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

A la mémoire de mes Grands-Parents

A mes Parents

A mes Frères

A ma Famille

A mes Amis

Remerciements

Le présent travail a été effectué au **Laboratoire Fluides de Forage** du **Département Réservoir et Etude de Gisement** du **Centre de Recherche et Développement (CRD)** de la **SONATRACH**.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance à **Messieurs O. HADJADJ-AOUL et M. KHODJA** qui m'ont permis de réaliser ce projet et avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à **Madame M.K. MOUSSAOUI** de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury.

Enfin, mes remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce Projet. Ainsi, je remercie l'ensemble des ingénieurs du Laboratoire de traitements des eaux (CRD), Mr Belkadi de la diffraction RX (CRD), Mr Chouara du MEB (CRD), Mr Lebtahi (INH), Kenza, Ahmed, Souad, Mme Hamza, Mr Derrouche, Nadjat, Amina, Liamine, Imad etc. *Je remercie aussi très particulièrement ma famille.*

Table des Matières



Introduction	1
I. Rappels préliminaires	2
I.1. Les fluides de forage	2
I.1.1. Rôles et incidences des boues de forage	2
I.1.2. Les différents types de boues de forage	4
I.1.3. Caractéristiques des boues de forage	6
I.1.4. Les produits boue	8
I.2. Les argiles	10
I.2.1. Structure des argiles	10
I.2.2. Classification des argiles	12
I.2.3. Famille de la montmorillonite : La bentonite	12
I.2.4. La Capacité d'Echange Cationique (CEC)	14
I.2.5. Les bentonites organophiles	15
I.3. Les Agents de Surface	15
I.3.1. Définition	16
I.3.2. Synthèse des agents de surface	17
I.3.3. Les différentes classes d'agents de surface	17
I.3.4. Applications des agents de surface	19
I.4. Conclusion	19

II. Localisation, préparation et traitement des échantillons de bentonites algériennes étudiées 21



II.1. Situation géographique des gisements de bentonite algérienne21

II.1.1. *Gisement de M'ZILA (MOSTAGANEM)*.....21

II.1.2. *Gisement de ROUSSEL (MAGHNA)*..... 22

II.2. Nature et préparation des échantillons de bentonite étudiés23

II.3. Caractérisation des échantillons de bentonite étudiés et des argiles organophiles du commerce23

II.3.1. *Analyse par Diffraction des rayons X*..... 23

II.3.2. *Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*.....26

II.3.3. *Caractéristiques physico-chimiques (Humidité, Densité, Capacité d'échange cationique, pH et perte au feu)*.....28

II.3.4. *Analyse par spectroscopie d'absorption atomique*28

II.4. Analyse des résultats de la caractérisation30

II.5. Préparation et caractérisation des échantillons de bentonites algériennes en vue de leur traitement.....31

II.6. Essais d'activation des échantillons de bentonites étudiées34

II.6.1. *Sodification de l'argile*34

II.6.2. *Dialyse*.....41

II.6.3. *Filtration, séchage, broyage et tamisage*.....42

II.7. Conclusion.....44

III. Etude des interactions argile-agent de surface 46

III.1. Les tensioactifs utilisés	46
III.2. Choix de la méthode permettant le suivi des cinétiques d'adsorption du tensioactif par les argiles. Méthode de la pression maximale de bulle	47
III.3. Dispositif expérimental.....	49
III.4. Mesures préliminaires pour le liquide de référence.....	50
III.4.1. Mesure de la tension superficielle de l'eau distillée.....	51
III.4.2. Mesure de la dénivellation de l'eau distillée.....	51
III.5. Etablissement des courbes d'étalonnage.....	51
III.6. Etude des interactions Argile – Agents de surface	57
III.7. Synthèse de l'argile organophile.....	73
III.8. Conclusion	74

IV. Essais de substitutions de l'argile organophile du commerce dans les boues de forage à émulsion inverse... 77

IV.1. Les appareils de mesure.....	77
IV.1.1. Le densimètre.....	77



N.1.2. Le rhéomètre Fann	79
N.1.3. Filtre presse Haute Pression / Haute température	80
N.1.4. Distillateur à boue	82
N.1.5. Appareil de mesure de la stabilité électrique	83
N.1.6. Cellule Haute Température et Etuve Rotative (Hot Rolling).....	83
IV.2. Etude des systèmes conventionnels de boues émulsionnées inverses....	84
N.2.1. Compositions des systèmes conventionnels.....	84
N.2.2. Caractéristiques des systèmes conventionnels.....	85
IV.3. Essais de substitutions des argiles organophiles synthétisées dans les systèmes conventionnels	86
N.3.1. Systèmes sans argiles organophiles	86
N.3.2. Essais de substitutions des argiles organophiles commerciales par celles synthétisées	88
IV.4. Conclusion	93
Conclusions.....	94
BIBLIOGRAPHIE.....	96

Nomenclature

- **CEC** : Capacité d'Echange Cationique (meq/100 g d'argile).
- **CMC** : Concentration Micellaire Critique (mol/l).
- **D. O.** : Densité Optique.
- γ : Tension superficielle (dyne/cm).
- Γ : Quantité de tensioactif adsorbée (meq/100 g d'argile).
- **C** : Concentration (mg/l ou mol/l).
- **C_{eq} et Γ_{eq}** : Concentration et Quantité adsorbée à l'équilibre.
- **H/E** : Rapport Huile / Eau.
- **HP/HT** : Haute Pression / Haute Température.

Introduction

Dans le contexte socio-économique de la société algérienne, les hydrocarbures jouent un rôle très important voire vital. En effet, l'Algérie possède un riche potentiel pétrolier et gazier qui génère par son exploitation des entrées en devises et des milliers d'emplois.

A l'aube du troisième millénaire, le développement économique et social de l'Algérie peut se fonder sur l'importance de ses richesses. Les réserves en hydrocarbures, déjà importantes, ne cessent d'être remises à jour. En effet, le gisement de Hassi Messaoud révèle encore aujourd'hui d'importantes réserves non exploitées. En outre, de récentes découvertes dans le sud-est du Sahara algérien ont fait apparaître une nouvelle province pétrolière très prometteuse : *Le bassin de Berkine*. Ce bassin contenant plus d'une cinquantaine de gisements qui recèlent plus de 2 milliards de tep laisse présager à un effort de forage intensif dans les prochaines années (Ghezal 1998).

Les fluides de forages sont d'une importance primordiale dans le succès d'un forage. En effet, ce sont eux qui conditionnent, entre autres, la vitesse d'avancement et le maintien des parois des puits. Ainsi, l'emploi d'un mauvais fluide peut causer la perte d'un puits ou dans le meilleur des cas le retarder de quelques mois.

Les fluides de forage à émulsion inverse actuellement utilisés en Algérie sont composés d'un ensemble d'additifs importés. L'argile organophile, synthétisée à base de bentonite, fait partie des ces additifs. Par ailleurs, il existe deux importants gisements de bentonite dans l'Ouest algérien. Il s'agit des gisements de Hammam M'zila (Mostaganem) et de Roussel (Maghnia) exploités par l'ENOF. Les réserves de ces deux gisements s'élèvent à plus de deux millions de tonnes.

La valorisation de ces bentonites dans le domaine des fluides de forage s'impose. Ainsi, ces bentonites subiront une caractérisation en vue de tenter d'en synthétiser des argiles organophiles. Nous nous proposons d'étudier dans le cadre de ce travail les caractéristiques et le comportement de ces bentonites. Enfin, des essais de substitutions des argiles organophiles commerciales importées par les argiles synthétisées dans les boues de forage à émulsion inverse seront menés.

Ainsi, au cas où les essais seraient concluants, cela pourrait avoir des retombées économiques conséquentes. Tout d'abord, les bentonites locales de l'ENOF trouveraient de nouveaux débouchés dans le marché national voire international. Enfin, par le fait de trouver ce produit dans le marché local, la Sonatrach réaliserait certainement d'importantes économies en devises.

Rappels préliminaires

Il nous a semblé opportun de rappeler les différentes notions se rapportant à notre travail. Ces rappels résultent d'une revue bibliographique. Il faut rappeler que la problématique du présent travail est la synthèse d'une argile organophile. Il s'agit de substituer cette argile dans des boues de forage à émulsions inverses conventionnelles. Pour arriver à cette fin, la synthèse de l'argile organophile se fera à partir de bentonites algériennes et d'agents de surface cationiques. Ainsi *les fluides de forage, les argiles et les agents de surface* sont d'une grande importance dans cette étude.

I.1. Les fluides de forage

La boue de forage a été utilisée pour la première fois à Beaumont (Texas - USA). Depuis, cette dernière a connu une évolution qui l'a menée d'application artisanale (avant 1901) à une application aujourd'hui techniquement reconnue (depuis 1955) (Garcia et Parigot 1968).

En général, on a recours aux fluides de forages lorsque l'on doit creuser un trou. Ces fluides sont utilisés notamment dans le forage des puits de pétrole (Voir FIGURE I.1), de gaz ou d'eau. Aussi, ils trouvent des applications dans le domaine du Génie Civil pour l'exécution d'une paroi moulée ou d'un pieu foré ainsi que lors de la réalisation de tunnels (Aïssaoua 1994).

Les fluides de forage sont des systèmes dispersés composés d'une phase de particules solides et d'une phase fluide. Cette dernière peut être liquide (eau, huile ou émulsion) ou gazeuse (air ou gaz naturel).

I.1.1. Rôles et incidences des boues de forage

Les boues de forages jouent un rôle primordial pour l'avenir du forage. Leurs principales fonctions sont le nettoyage du trou, le refroidissement et lubrification de l'outil de forage et du train de sonde, la prévention du cavage et l'opposition aux venues d'eau, de gaz et d'huile.

Le nettoyage du trou consiste à remonter les sédiments formés par l'outil du fond du trou jusqu'à la surface. Ces sédiments sont appelés couramment «cuttings ». En outre, la boue de forage doit être capable de maintenir ces débris en suspension lors des arrêts plus ou moins long de la circulation. La capacité du fluide à mouvoir les «cuttings » dépend principalement de sa densité et de sa viscosité ainsi que de sa vitesse de circulation dans l'espace annulaire.

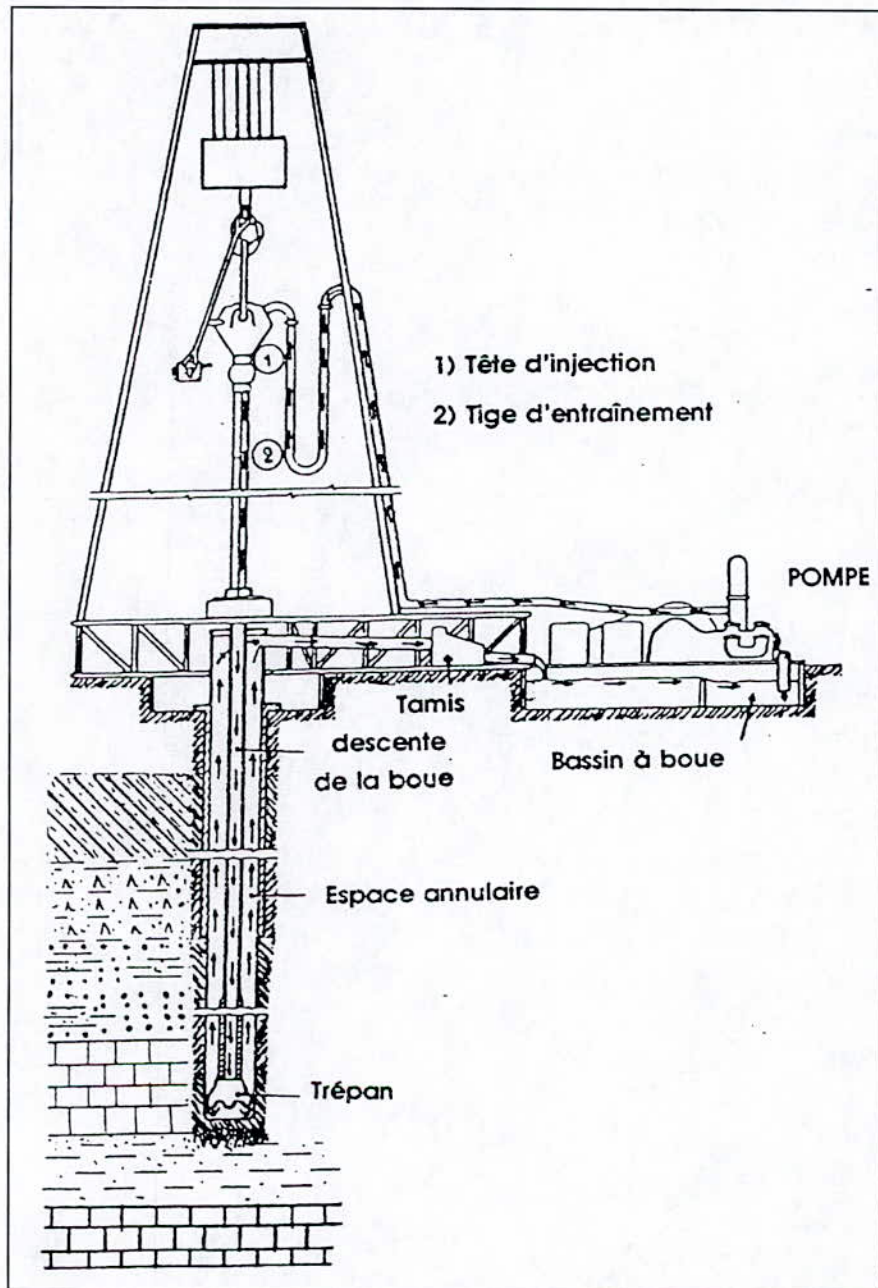


FIGURE I.1 : Schéma du circuit de la boue de forage (Aïssaoua 1994).

Le refroidissement de l'outil de forage et du train de sonde est assumé par la circulation de la boue. En outre, elle présente l'aptitude de lubrifier plus ou moins bien l'outil dans les conditions normales de travail. Toutefois, elle s'oppose difficilement à l'usure des roulements des molettes.

Afin de prévenir le cavage et les resserrements des parois du puits, les fluides de forage doivent jouir de propriétés physico-chimiques bien spécifiques. Cette prévention a pour objet de maintenir le diamètre du trou au voisinage du diamètre nominal. Il faut rappeler que le cavage a pour causes les éboulements, la dissolution du sel et la dispersion des argiles.

L'opposition aux venues d'eau, de gaz ou d'huile résulte de la pression hydrostatique. Cette pression est créée par la colonne de boue de forage. Elle doit contrebalancer celle exercée par les fluides ou gaz contenus dans les formations forées afin d'éviter toute contamination. Néanmoins, en cas de contamination, il est nécessaire que la boue de forage préserve ses caractéristiques rhéologiques. Ainsi, la boue doit posséder des gels suffisamment bas pour permettre un dégazage rapide en surface en cas de venues de gaz. D'autre part, cette pression ne doit pas être élevée au point de créer des pertes de boue sur le terrain.

La boue de forage possède d'autres fonctions. En effet, elle doit pouvoir soutenir une partie du poids du train de forage et la colonne de tubage sous l'effet de la flottabilité naturelle. Il faut noter que le degré de flottabilité est proportionnel à la densité de la boue. Par ailleurs, la boue doit favoriser la vitesse de pénétration de l'outil en conservant de faibles teneurs en solides tout en ayant une viscosité Marsh la plus basse avec un filtrat le plus élevé. Toutefois, ces caractéristiques doivent être compatibles avec la sécurité et le prix de revient du forage. La boue de forage doit en outre assurer le déplacement du laitier de ciment dans l'espace annulaire lors de la cimentation du tubage. Enfin, elle ne doit être ni abrasive, ni toxique, ni corrosive pour le matériel ou présenter des risques d'incendies et ce quel que soit son type.

I.1.2. Les différents types de boues de forage

Les fluides de forage sont classés suivant la constitution de la phase continue en trois types : *les fluides de forage à base d'eau, les fluides de forage à base d'huile et les fluides de forage gazeux.*

I.1.2.1. Les fluides de forage à base d'eau

Les boues de forage à base d'eau sont des fluides dont la phase continue est l'eau qui peut être éventuellement chargée en électrolytes (NaCl ou CaCl₂) (Abid 1995). Ce type de boues est le plus utilisé dans le domaine du forage. Ces boues sont constituées par trois phases distinctes : *l'eau de fabrication, les argiles et les solides inertes.* On peut noter qu'il peut y avoir aussi des *polymères.*

L'eau de fabrication peut être de l'eau douce, de l'eau salée ou de l'eau salée saturée en NaCl. Il faut noter que pour une eau douce, la salinité ne dépasse pas quelques grammes par litre. La salinité pour l'eau salée est de 7 à 35 g/l. Par contre, la salinité d'une eau salée saturée en NaCl est comprise entre 315 et 318 g/l. Pour former des émulsions de type huile dans l'eau, on peut ajouter de l'huile. (Garcia et Parigot 1968).

Les argiles ajoutées volontairement ou en provenance des formations argileuses traversées sont employées pour augmenter la viscosité et réduire le filtrat (Kabbes 1997). Il faut préciser que l'argile mise en suspension dans l'eau gonfle en absorbant de grandes quantités de liquide. Il en résulte une viscosité du mélange plus ou moins élevée suivant la qualité de l'argile et la composition électrolytique de l'eau (Garcia et Parigot, 1968). Les bentonites sont les argiles les plus employées.

Les solides inertes sont généralement du sable, du calcaire, de la dolomie ou de la barytine. Ils sont insensibles à l'action chimique (Garcia et Parigot 1968).

Il existe différentes boues à l'eau. On peut citer les boues douces, les boues à l'eau de mer, les boues salées saturées et les boues émulsionnées.

Les boues douces sont principalement constituées par une suspension colloïdale d'argiles à base de bentonite sodique dans l'eau (Abid 1995). En effet, l'activation de la bentonite, généralement calcique, avec du carbonate de soude, du sel ou encore du phosphate de soude présente un intérêt certain. Cette activation consiste au remplacement des ions Ca^{2+} par les ions Na^+ pour obtenir une argile sodique dont le gonflement à l'eau est supérieur à celui de l'argile calcique.

Les boues à l'eau de mer sont principalement utilisées pour des forages en mer (Offshore). Leur mise au point a été motivée par l'éloignement des côtes des forages Offshore ainsi que par les difficultés d'approvisionnement et de stockage de l'eau douce. Ainsi, cette dernière a été remplacée par l'eau de mer environnante pour la fabrication de la boue.

Les boues salées saturées sont apparues par auto-saturation des fluides à base d'eau douce lors de la traversée de formations salifères (Abid, 1995). L'utilisation de ce type de fluide empêche la dissolution du sel rencontré lors du forage et par conséquent le cavage du trou est évité (Aïssaoui, 1994).

Les boues émulsionnées sont des boues à base d'eau auxquelles est ajoutée de l'huile. Il en résulte une émulsion du type « huile dans l'eau » dont les gouttelettes d'huile ont un diamètre compris entre 0,5 et 7 microns (Cambefort 1955). La proportion d'huile varie de 10 à 15% en volume de la boue.

Les boues émulsionnées ont été mises en œuvre dans le but d'améliorer les conditions du trou et la vitesse d'avancement. En effet ces boues présentent beaucoup d'avantages. Elles contribuent à diminuer les frottements (le couple de rotation est diminué de 20 à 50%) ainsi que les pertes de charges. Par conséquent, elles réduisent la puissance de pompage. Par ailleurs, ce type de boue permet une meilleure lubrification entraînant une durée de vie plus longue des pièces métalliques en mouvement. Il permet aussi de réduire la dispersion des argiles dans la boue et d'imperméabiliser le cake et obtenir ainsi des filtrats plus faibles. Enfin, il faut noter que la faible densité de l'huile (0,85) permet d'alléger la boue.

1.1.2.2. Les fluides de forage à base d'huile

Les boues de forage à base d'huiles sont des fluides dont la phase continue est une huile minérale (pétrole brut, fuel, gasoil, etc.) et la phase dispersée est de l'eau. La proportion de l'eau peut atteindre 50 % ou plus en volume (Abid, 1995). La phase continue la plus utilisée est le gasoil. Cependant, il faut signaler que les législations actuellement en vigueur et relatives à la protection de l'environnement, imposent l'utilisation d'huiles ne contenant plus de composés aromatiques (Loeber 1992).

1.1.2.2.1. Boues à l'huile

Les couches traversées lors du forage sont plus sensibles à une invasion par l'eau que par l'huile (Aïssaoui 1994). Par conséquent, les boues à l'huile endommagent peu les formations traversées contrairement aux boues à l'eau. La productivité se trouve alors augmentée et la mise en production des puits facilitée. De plus, les boues à l'huile sont insensibles aux contaminants habituels des

boues à base d'eau (KCl, NaCl, Ciments etc.). Ainsi, ces boues sont utilisées principalement pour le forage et le carottage des horizons productifs.

La phase liquide continue de ce type de boues est principalement constituée d'huile avec un très faible pourcentage d'eau (2 à 5%). Un excès d'eau non contrôlé a pour effet d'augmenter considérablement la viscosité de la boue (Aïssaoua 1994).

En outre, ces boues contiennent, selon le type de boue à l'huile, des agents plastifiants, des agents émulsionnants et stabilisants, des agents fluidifiants, des alourdissants et autres agents de neutralisation.

1.1.2.2. Boues inverses

Les boues inverses sont les boues à base d'huile les plus utilisées dans le domaine du forage. La boue à émulsion eau dans l'huile (ou émulsions inverses) est un fluide de forage dont la phase liquide continue est de l'huile et la phase aqueuse dispersée représente de 5 à 50 % au plus en volume. L'eau utilisée peut être de l'eau douce ou de l'eau salée.

Ce type de boue s'est révélé moins sensible à un excès d'eau, moins salissante (nettoyage plus facile) et plus économique. En outre, elle présente plus de sécurité quant au risque incendie (Aïssaoua, 1994). Ces boues sont principalement utilisées pour les forages et le carottage des niveaux producteurs, pour les reprises et entretiens des puits productifs ainsi que pour le forage des argiles gonflantes. Elles sont aussi utilisées dans les puits profonds posant des problèmes de hautes températures. Enfin, il faut signaler que lors des forages dirigés (déviés), elles permettent de réduire les frottements sur les parois du puits et les risques de collage.

1.1.2.3. Les fluides de forage gazeux :

Les fluides de forages gazeux sont des fluides où la phase continue est du gaz (air ou gaz naturel). Ce type de fluide est inévitablement mélangé à l'eau provenant des formations traversées ou ajouté intentionnellement et ce, dans des proportions variables (Kabbes 1997).

Le forage au gaz est particulièrement recommandé pour des roches comme le granite et dans le cas de puits d'eau ou de gaz à faible pression.

1.1.3. Caractéristiques des boues de forage

Les principales caractéristiques des boues de forage sont la densité, la masse volumique, la filtration et cake, la rhéologie et la thixotropie.

1.1.3.1. Densité et masse volumique

La densité est un paramètre important pour les boues de forage. Elle doit être suffisamment élevée pour que la pression hydrostatique exercée par la boue sur les formations empêche les venues d'eau, d'huile et de gaz.

Une augmentation de la densité au cours du forage est un indice de l'enrichissement de la boue en solides. De même, une diminution est un indice de venue d'eau, de gaz ou plus rarement, d'huile.

I.1.3.2. Filtration et cake

La différence entre la pression du fluide de forage et la pression de la formation traversée s'appelle *pression différentielle*. La *filtration* du fluide de forage se produit sous l'effet de cette pression différentielle lorsque le fluide se trouve au contact d'une paroi poreuse et perméable. Par ailleurs, la pression dans le puits est supérieure à celle de la formation. Ainsi, du liquide pénètre dans cette dernière tandis que les solides présents dans la boue se déposent sur les parois du puits. Ce dépôt est couramment appelé *cake*.

Deux sortes de filtrations ont lieu pendant le forage. Il s'agit de la *filtration statique* et la *filtration dynamique*. La *filtration statique* se produit lorsque le fluide est immobile et ne circule pas. Quant à la *filtration dynamique*, elle a lieu lorsque le fluide est en circulation et entraîne une érosion du cake formé (Loeber 1992).

Le volume du filtrat est fonction de nombre de paramètres. Parmi les plus importants, on peut citer la nature de la formation, le temps, la viscosité du fluide, la pression différentielle, la température et la distribution en taille des particules (Loeber 1992).

Le filtrat est d'une grande importance lors du forage. En effet, il doit être suffisamment élevé afin d'augmenter la vitesse d'avancement. Par ailleurs, il doit être suffisamment bas pour ne pas faire gonfler ou déliter les formations argileuses et marneuses. En outre, il doit permettre d'éviter les collages du matériel tubulaire en face des zones perméables (calcaire, dolomie ...). Egalement, il ne doit pas occasionner la formation d'émulsions avec l'huile en place. Enfin, il ne doit pas occasionner l'envahissement des formations productives ou modifier la porosité et la perméabilité de ces formations (Garcia et Parigot 1968).

I.1.3.3. Rhéologie et thixotropie

La *rhéologie* traite de la déformation et de l'écoulement de la matière. Les propriétés des corps associés à l'écoulement et à la déformation sont dites *rhéologiques*. Ces propriétés sont étudiées à l'aide de viscosimètres (Sidorov 1982). Elles sont d'une grande importance pour les boues de forage car elles conditionnent le bon rendement des pompes, la pression de refoulement et le maintien des zones fragiles soumises à l'action de la circulation. Il faut noter que l'élimination des cuttings en surface ainsi que le nettoyage du puits dépendent aussi des propriétés rhéologiques des boues de forages (Garcia et Parigot 1968).

Le terme de *thixotropie* a été utilisé pour décrire une transition gel - sol (solide- liquide) de façon *isotherme et réversible*. Quand une solution est vigoureusement agitée, elle tend à se liquéfier. Après un temps suffisamment long, ce système retourne à son état original, retrouvant sa rigidité naturelle (Berthier 1992). Une boue de forage laissée au repos édifie progressivement une structure qui en augmente la rigidité et qui peut être détruite par agitation. On appelle thixotropie le fait que ce phénomène soit réversible et non instantané (Garcia et Parigot 1968).

Les paramètres rhéologiques du fluide sont des éléments essentiels pour la sélection des constituants du fluide et de leur concentrations. En effet, les pertes de charges dans l'annulaire, la remontée des déblais ou la tenue de ces derniers en suspension lors d'un arrêt du forage sont directement dépendants de ces paramètres (Loeber 1992).

Ainsi, les caractéristiques physico-chimiques de la boue de forage dépendent de ses constituants. Ces constituants sont généralement appelés *produits boue*.

I.1.4. Les produits boue

Nombre de produits sont utilisés dans les boues de forage. Chacun de ces produits possède un rôle particulier voire, parfois, multiple. Il est malaisé de définir clairement une composition et un protocole général de fabrication. En effet, chaque type de boue a recours à des additifs différents.

Parmi les principaux produits employés dans les boues, nous pouvons citer les colloïdes organiques, les fluidifiants et les défloculants, les additifs minéraux, les produits organiques spéciaux et les colloïdes argileux

I.1.4.1. Colloïdes organiques

Les colloïdes organiques sont des composés organiques hydrosolubles permettant d'ajuster les propriétés de filtration et de viscosité. Les principaux colloïdes organiques utilisés sont : *l'amidon* et *la carbométhylcellulose*.

I.1.4.1.1. L'amidon (extrait des pommes de terre, du maïs, du blé ...)

L'amidon est ajouté dans les boues douces ou salées dans le but de réduire le filtrat sans trop augmenter la viscosité. Il doit en outre résister à une température de 150°C. Son emploi exige que l'une des trois conditions suivantes soit vérifiée : un pH de la boue supérieur ou égal à 12 ou la présence d'un anti-ferment ou encore, une salinité supérieure à 200 / 250 g / l.

I.1.4.1.2. La CMC (CarboxyMéthylCellulose)

La CMC est un polymère organique à longue chaîne. Elle a pour rôle de contribuer à l'imperméabilité du cake en s'y déposant sous forme de macromolécules enchevêtrées.

Il faut noter que les *CMC haute viscosité* permettent d'augmenter la viscosité autrement que par addition d'argile.

I.1.4.2. Les fluidifiants et défloculants

Les fluidifiants et les défloculants sont employés dans le but de réduire la viscosité de la boue. Les plus connus dans le domaine du forage sont : *les polyphosphates de Sodium*, *les tanins*, *les lignosulfonates* et *les lignines*.

Les polyphosphates de Sodium sont les plus puissants fluidifiants connus (Garcia et Parigot 1968). Néanmoins, ils deviennent très vite inefficaces lorsque la température atteint 60°C et sont sensibles au calcium et au pH de la boue.

Le pH d'un tanin non traité est faible. L'effet fluidifiant est fonction du pH. La soude est donc ajoutée pour augmenter ce dernier.

Les tanins deviennent inefficaces lorsque la concentration en calcium atteint 300 à 400 g / l ou 15 à 20 g / l en NaCl, ou lorsque la température dépasse 150°C.

Les lignosulfonates se comportent comme des fluidifiants et comme des inhibiteurs de gonflement et de dispersion des argiles à doses élevées. On utilise le lignosulfonate de ferrochrome qui fonctionne pratiquement dans toutes les boues à base d'eau. Il résiste à de hautes températures (190°C) et à de fortes concentrations en NaCl.

On emploie des lignines chromées en association avec les lignosulfonates.

1.1.4.3. Les additifs minéraux

Il existe différents additifs minéraux utilisés pour améliorer la boue de forage. Les plus connus sont : *la soude caustique, le carbonate de soude, le gypse et la chaux éteinte.*

La soude caustique et le carbonate de soude sont employés afin d'augmenter le pH et accroître le rendement des produits organiques.

Le gypse a pour rôle d'empêcher le gonflement des argiles forées.

La chaux éteinte permet d'augmenter la viscosité d'une suspension d'argile et de fluidifier certains types de boues saturées en NaCl.

1.1.4.4. Les produits organiques spéciaux

Parmi les nombreux produits organiques spéciaux qui existent, on citera *les anti-ferments, les anti-corrosions et les anti-mousses.*

Les anti-ferments sont utilisés pour empêcher ou arrêter la fermentation des colloïdes organiques. Les dérivés phénoliques sont les plus employés.

Les anti-corrosions (Chromate de soude, bicarbonate de potassium et dérivés d'amines grasses) sont ajoutés dans la boue de forage pour réduire le phénomène de corrosion.

Les anti-mousses ont pour principale fonction de favoriser les dégazages de la boue. Ce sont en général des stéarates d'alumine, des alcools supérieurs ou des *tensioactifs.*

1.1.4.5. Colloïdes argileux

Parmi les colloïdes argileux existants, on citera les deux principaux. Il s'agit des bentonites et des attapulgites.

Les bentonites sont des argiles sodiques du type montmorillonite. Elles présentent la propriété de gonfler dans l'eau douce en absorbant de grandes quantités d'eau. Leur utilisation vise à augmenter la viscosité et les gels des boues douces et à diminuer leur filtrat. En milieu salé (plus de 35 g / l de NaCl), les bentonites sont inefficaces et ne servent alors que de support colloïdal. On a alors recours à d'autres argiles telles les attapulgites. (Garcia et Parigot 1968).

Les attapulgites sont des argiles du type Sépiolite qui présentent la propriété de se disperser et de rester en suspension en milieu salé (plus de 35 g / l). Elles augmentent la viscosité mais ne contrôlent pas la filtration.

Ainsi *les argiles* (bentonites ou attapulgites) sont d'une grande importance dans la composition des boues de forage.

I.2. Les argiles

Les premières utilisations de l'argile remontent à la préhistoire où elle fut, après le silex et la pierre taillée, le matériau le plus utilisé. C'est grâce à sa plasticité qu'elle a permis de fabriquer d'innombrables objets que nous présente l'archéologie tels les récipients nécessaires à la vie quotidienne et les diverses poteries.

A l'état humide, l'argile est plastique. Lorsqu'elle est sèche, elle reste douce au toucher, montre une certaine cohésion et happe à la langue, ce qui traduit son affinité pour l'eau (Caillère et al. 1982).

L'argile demeure encore le matériau le plus utilisé notamment dans les domaines de la construction et des ciments, de la porcelaine, des absorbants, des filtres et catalyseurs, des **boues de forage** et enfin de la droguerie et de la pharmacie (Universalis 1995).

Les argiles jouent un grand rôle dans les fluides de forage. Leur addition volontaire permet de contrôler les caractéristiques de viscosité, de densité, de filtration ou de plasticité (Kabbes 1997). Il est donc nécessaire de caractériser ce matériau et les propriétés qui l'affectent. Ainsi, nous définirons ses structures et les différentes classes d'argiles. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la montmorillonite, composant principal de la bentonite.

I.2.1. Structure des argiles

Les argiles sont caractérisées par la présence d'une proportion importante de particules fines dont la taille supérieure est généralement à 2 μm (Caillère et al. 1982). Cette fraction est constituée par des minéraux spécifiques dits argileux. Ces minéraux sont des silicates possédant un réseau cristallin ou une structure cristalline parfaitement organisée suivant l'arrangement de certains ions (El Hachemi 1996).

Les minéraux argileux sont en général sous forme de feuilles, d'où leur nom de *phyllites*. Ils appartiennent, comme les micas, au groupe des phyllosilicates. Chaque cristal ou phyllite, dont l'épaisseur se mesure en micromètres, est composé de quelques centaines de feuillets empilés qui se mesurent en unités mille fois plus petites : les nanomètres. C'est la structure du feuillet élémentaire qui caractérise l'espèce minérale. Chaque feuillet est composé de deux, trois ou quatre couches planes associées (Universalis 1995).

Il y a deux sortes de couche, selon que les oxygènes ou oxydriles sont associés en tétraèdres ou octaèdres. Les petits cations (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) se logent dans les cavités des tétraèdres et des octaèdres. Si les charges positives et négatives ne s'équilibrent pas, il en résulte une charge foliaire et d'autres cations viennent se loger entre les feuillets pour équilibrer l'édifice. Ici résident les capacités d'échange des argiles et leur pouvoir absorbant.

La classification des phyllosilicates se fait selon deux critères. D'abord selon le type d'arrangement des couches tétraédriques (Te) et octaédriques (Oc). Ensuite selon le remplissage des couches octaédriques, c'est-à-dire la nature et la charge des cations dans cette couche (Caillère et al 1982).

L'unité structurale est définie comme l'espace interfoliaire plus le feuillet.

I.2.1.1. Le feuillet

Les minéraux argileux sont construits à partir de deux structures de bases simples (Kabbes 1997). Il s'agit de la couche octaédrique et de la couche tétraédrique.

La couche octaédrique est composée de deux feuilles d'oxygène. Dans ces feuilles, des ions d'aluminium et de fer ou de magnésium sont incrustés dans une structure octaédrique (FIGURE I.2). Si les cations sont divalents, toutes les cavités octaédriques sont occupées, la couche est dite *trioctaédrique*. Si les cations sont trivalents, seuls deux octaèdres sur trois sont occupés et la couche est alors dite *dioctaédrique*.

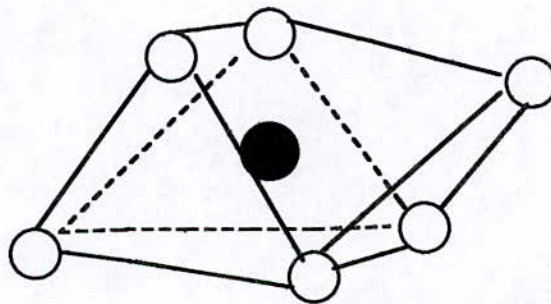


FIGURE I.2 : Schéma d'une seule unité octaédrique (Kabbes 1997).

Les couches tétraédriques sont formées d'un atome de silice qui se trouve au centre d'un tétraèdre (FIGURE I.3). Ceci à équidistance des quatre atomes d'oxygène ou d'hydroxyle s'il est nécessaire d'équilibrer la structure.

Les minéraux argileux sont formés de différents rapports de couche silice / couche octaédrique. Le groupe le plus important est celui ayant un rapport de deux à un.

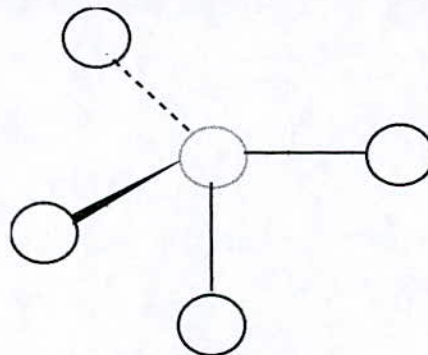


FIGURE I.3 : Schéma d'un seul tétraèdre de silice (Kabbes 1997).

I.2.1.2. *L'espace interfoliaire*

Le feuillet peut porter une charge qui sera compensée par d'autres cations (hydratés ou non) dans l'espace entre deux feuillets unitaires. Ceci est dû aux substitutions isomorphes dans les tétraèdres et les octaèdres ($\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$). L'espace interfoliaire peut également être occupé par des cations organiques. Les cations sont échangeables et confèrent aux argiles une propriété importante définie par la capacité d'échange cationique (cf. I.2.4) (Loeber 1992).

Les techniques actuelles qui permettent de caractériser la nature et la structure des minéraux argileux sont : la diffraction-RX, l'analyse thermique différentielle, la microscopie électronique à balayage couplée à la microsonde, la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie Raman.

I.2.2. *Classification des argiles*

Dans les minéraux argileux, On distingue sept grands groupes et environs cinq espèces. Les six premiers groupes sont constitués de minéraux à feuillets (phyllosilicates). Le septième est formé de minéraux en latte. Il s'agit des groupes de la kaolinite, des micas, des illites, des *montmorillonites*, des chlorites, des vermiculites et des sepiollites ou attapulgitites (El Hachemi 1996).

L'organisation cristalline est soigneusement combinée à l'échelle du milliardième de millimètre. Les différentes espèces de minéraux argileux proviennent des variations de cette organisation.

I.2.3. *Famille de la montmorillonite : La bentonite*

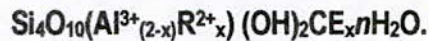
La montmorillonite est un minéral originaire de *Montmorillon* dans la Vienne (France) où elle fut découverte pour la première fois. Elle a été décrite par Damour et Salvétat en 1847 (Caillère et al. 1982).

La montmorillonite est plus connue sous son appellation technique et commerciale **Bentonite**. Cette dénomination dérive du nom de Fort BENTON dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile. Dès lors, toute argile dont la montmorillonite constitue la principale partie est appelée *bentonite*.

Il existe deux sortes de bentonites naturelles : *Les bentonites sodiques* et *les bentonites calciques*. Les bentonites sodiques sont les plus rares et ont un pouvoir de dispersion en eau douce élevé. Les bentonites calciques sont rencontrées dans la plupart des gisements. Elles ont un pouvoir de dispersion beaucoup plus faible que les bentonites sodiques. Cependant, il est important de signaler que le pouvoir de gonflement des bentonites calciques est fortement amélioré au cas où le cation échangeable Ca^{2+} est remplacé par le cation sodium Na^+ .

La montmorillonite est un phyllosilicate de type smectite. Elle possède la propriété de gonfler fortement en présence d'eau ce qui lui confère un fort pouvoir viscosifiant et thixotrope (Loeber 1992). Cette smectite alumineuse possède un feuillet composé d'une succession de couches tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (Te-Oc-Te) avec un espace interfoliaire (Loeber 1992). La FIGURE I.4 illustre l'association des feuillets Te-Oc-Te et de l'espace interfoliaire.

La formule générale de la montmorillonite est (pour la demi – maille) :



Avec :

R^{2+} : Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}

Al peut être Fe^{3+} , Cr^{3+}

x : charge du feuillet

CE : Cation interfoliaire Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , mg^{2+} ...

R^{2+} est constitué de magnésium dans les montmorillonites types. Aussi, il existe nombre de variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalents, Fe, Mn, Cr et V. (Caillère et al. 1982). Parfois, le titane est présent en tant qu'impureté dans la montmorillonite sous forme de TiO_2 . Enfin, le quartz, la cristobalite et d'autres argiles y sont aussi fréquemment associés (Loeber 1992).

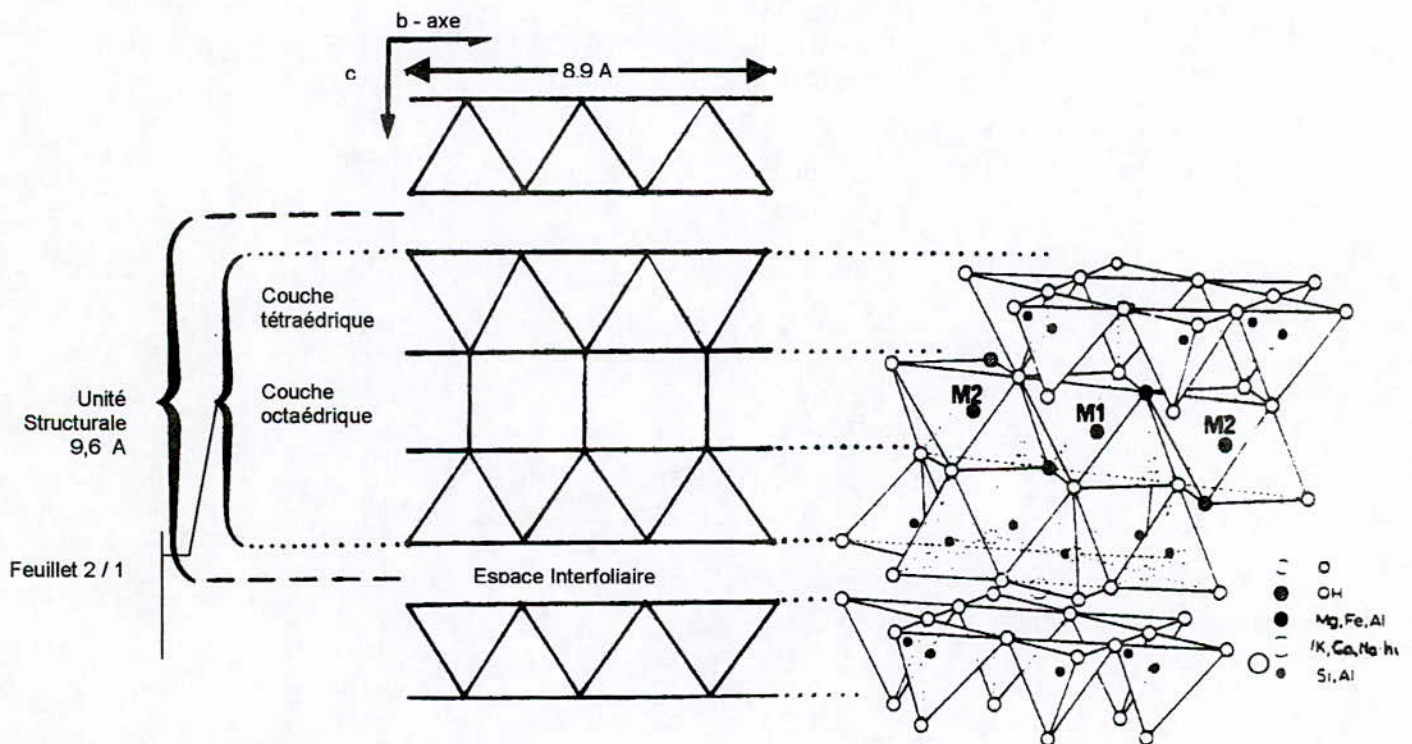


FIGURE I.4 : Association des feuillets Te-Oc-Te et de l'espace interfoliaire (Caillère et al. 1982, Besson et al. 1992 et Loeber 1992).

I.2.4. La Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La bentonite présente une structure en feuillets. C'est grâce à des liaisons faibles, du type de Van der Waals, que ces feuillets sont solidaires. Ceci leur permet une certaine mobilité les uns par rapport aux autres, notamment sous l'action de liquides polaires (eau, alcools, glycols etc.). Cela conduit au développement de la plasticité, l'une des propriétés fondamentales des argiles en général et des bentonites en particulier (Rochier 1978).

La montmorillonite, comme d'autres argiles, est capable d'échanger, suivant la nature ionique du milieu où elle est mise en suspension, les cations venus saturer les déficiences de charges dues aux substitutions des ions Al^{3+} par Mg^{2+} dans son réseau cristallin (Garcia et Parigot 1968).

Le mécanisme d'échange cationique est constitué par le passage d'un cation de la solution à la surface du feuillet (ou adsorption) et d'un autre effectuant le passage inverse de façon à maintenir la neutralité électrique.

La capacité d'échange cationique (CEC) est définie comme étant le nombre de cations monovalents à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de 100g de ce minéral calciné (Loeber 1992).

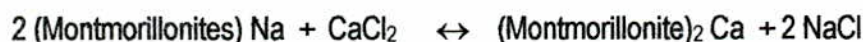
La capacité d'échange théorique dépend donc de la charge x du feuillet (Loeber 1992). Pour les smectites, on a : $0,29 < x < 0,6$ (Loeber 1992).

Dans l'intervalle $0,45 < x < 0,6$ une partie des cations sont non-échangeables. La rétention d'eau diminue si la charge augmente ($> 0,45$) et devient constante pour une charge des feuillets supérieure à 0,6 (Loeber 1992).

La faible charge des feuillets d'une part, et le rayon relativement grand des cations hydratés d'autre part, facilitent la possibilité d'échange par d'autres cations. L'adsorption des cations augmente avec leur charge et leur masse atomique (Loeber 1992) :



Ainsi, des lavages répétés avec des solutions de $CaCl_2$ conduiront à une montmorillonite calcique, tandis qu'en saumure saturé en $NaCl$, l'argile deviendra montmorillonite sodique. De telles réactions ne sont pas totales et sont des équilibres (Garcia et Parigot 1968):



régis par la relation usuelle :

$$\frac{\left[\begin{array}{c} M \\ t \\ Na \end{array} \right]^2}{\left[\begin{array}{c} M \\ 2 \\ Na \end{array} \right]} = K \frac{\left[\begin{array}{c} Na \\ + \end{array} \right]^2}{\left[\begin{array}{c} Ca \\ 2 \\ + \end{array} \right]}$$

qui exprime que la balance Na / Ca dans l'argile est proportionnelle à la balance Na / Ca dans le milieu en suspension.

I.3.1. Définition

Pour des raisons de minimisation d'énergie, les molécules apolaires sont solubles dans les solvants apolaires (type alcane liquide) et sont **hydrophobes**. De même, les molécules polaires sont solubles dans les solvants polaires (comme l'eau) et sont qualifiées d'**hydrophiles** (Briant et al 1983)

Les agents de surfaces, ou produits tensioactifs, ont la particularité d'être des molécules contenant d'une part **une chaîne hydrocarbonée à caractère hydrophobe (ou lipophile)** et d'autre part **un groupement polaire** ayant de l'affinité pour l'eau. Ces molécules sont dites **amphiphiles** (Voir FIGURE I.5).

Cette conformation les conduit en présence d'eau et d'huile, toujours pour des raisons de minimisation d'énergie, à s'adsorber à l'interface. La tête polaire vers l'eau et la partie lipophile vers l'huile, en formant un film superficiel. Les caractéristiques mécaniques de ce film sont liées à la constitution du produit tensioactif considéré.

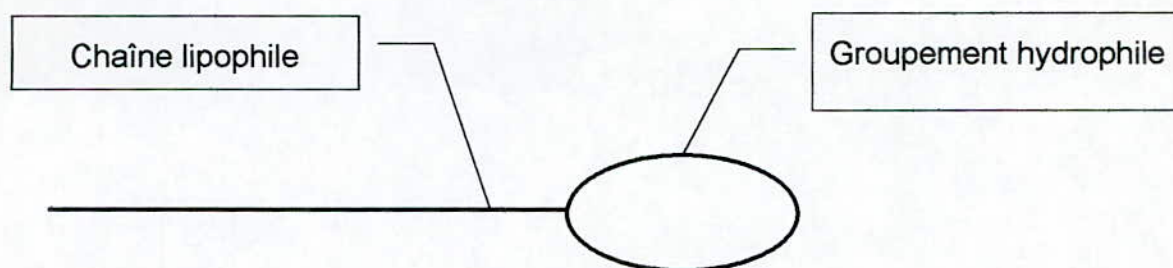


FIGURE I.5 : Schéma de molécule polaire.

En solution dans l'eau et à partir d'une certaine concentration appelée *CCM* (*Concentration Critique pour la formation des Micelles*), les molécules des agents de surface se rassemblent en *micelles*. Ces micelles sont des agglomérats de vingt à quelques centaines de molécules (Briant et al. 1983). Il faut signaler à cet effet que les parties hydrophobes sont disposées à l'intérieur.

Les propriétés tensioactives d'une molécule dépendent de trois paramètres (Briant et al 1983). Le premier est le HLB (Hydrophilic, Lipophilic, Balance) dont l'importance est relative aux parties hydrophiles et lipophiles de la molécule. Le second dépend de la structure de la partie hydrophobe (ou lipophile) de la molécule. Celle-ci conditionne les propriétés mécaniques des films interfaciaux et la valeur de la concentration critique. Le dernier concerne la structure du groupe hydrophile, responsable des phénomènes d'adsorption, de la tension d'adhésion et des compatibilités en solution.

I.3.2. Synthèse des agents de surface

Les agents de surface peuvent être d'origine *naturelle* ou *synthétique*.

Les premiers agents de surface fabriqués sont les savons dont l'emploi remonte au début de ce siècle. Ils sont constitués par des chaînes grasses d'origine naturelle : Ce sont des sels d'acides gras (palmique, stéarique, oléique...) de sodium (savon de Marseille) ou de potassium (savon noir). Actuellement, les corps gras naturels représentent toujours une base importante de la chimie des agents de surface.

Le premier tensioactif totalement synthétique a été un Alkynaphtalènesulfonate de soude. Il a été préparé en 1917 par B.A.S.F. (Allemagne) à partir de la carbochimie. De nos jours, la pétrochimie a pris la relève de la carbochimie. Ainsi, les matières premières de synthèse de l'industrie des agents de surface proviennent de la chimie de l'éthylène, du propylène, des paraffines et des α -oléfines. En solution aqueuse, ces composés ont des propriétés analogues à celles du savon. L'avantage sur celui-ci est de ne pas donner de précipité en présence des ions de métaux lourds. Mais en fonction de leur nature chimique, ils peuvent présenter de façon plus intense l'un des pouvoirs que possède le savon. A savoir les pouvoirs détergent, émulsionnant, mouillant ou encore moussant.

I.3.3. Les différentes classes d'agents de surface

Quelques agents de surfaces possèdent des molécules qui s'ionisent en solution dans l'eau. Ils sont appelés *cationique* ou *anioniques* selon que l'ion portant la chaîne hydrocarbonée est chargée *positivement* ou *négativement*. D'autres ne s'ionisent pas et sont dénommés *non ioniques*.

Les agents de surface sont en général classés en quatre grandes classes selon le caractère ionique de leur groupe hydrophile : *Les agents de surfaces anioniques, Les agents de surfaces cationiques, Les agents de surfaces non ioniques et Les agents de surfaces ampholytes.*

Les agents de surfaces cationiques ont comme caractéristique principale de posséder un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en solution aqueuse pour fournir des ions organiques chargés positivement. Ces derniers sont responsables de l'activité de surface.

La plupart des agents de surface cationiques sont des produits azotés. Ils sont constitués d'une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et d'un atome d'azote chargé positivement. Parmi ces produits, on distingue les sels d'amines et les ammoniums quaternaires vrais.

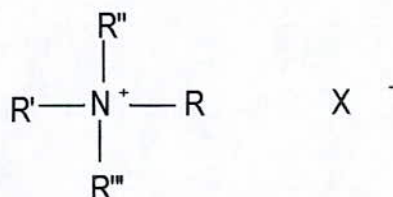
I.3.3.1. Sels d'alkylamines

Les amines grasses ou alkylamines sont obtenues à partir soit d'acides gras, soit d'huiles par traitement à l'ammoniac à 300-350°C en présence d'une masse inerte (alumine ou bauxite) et d'un catalyseur (sel de zinc ou de calcium).

I.3.3.2. Sels d'ammonium quaternaires

On peut distinguer divers produits possédant un ammonium quaternaire. Il s'agit des sels d'ammonium quaternaire dont l'azote ne porte qu'une chaîne grasse, des sels d'ammonium quaternaire dont l'azote porte deux chaînes grasses et des sels d'ammonium quaternaire dont l'azote fait partie d'un hétérocycle.

- Les sels d'ammonium quaternaire dont l'azote ne porte qu'une seule chaîne grasse ont la formule générale suivante :



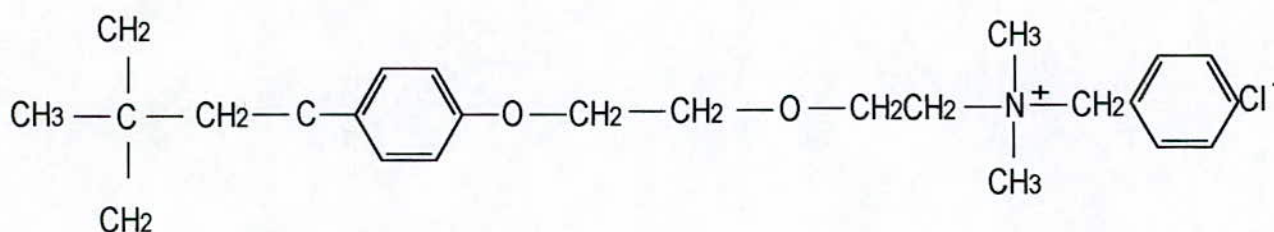
Avec :

R : une chaîne grasse ayant 10 à 18 carbones.

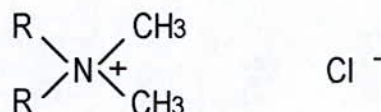
R', **R''** et **R'''** : des groupes méthyle, éthyle, benzyle ou dérivés de l'oxyde d'éthylène.

X : un anion, en général chlorure ou bromure.

A cette classe appartient également un produit plus complexe, appelé chlorure de benzéthonium et qui est le chlorure de (tétraméthyl 1,1,3,3, butyl) phénoxyéthoxyéthyl diméthyl benzylammonium (Briant et al. 1983) :



- Les sels d'ammonium quaternaire dont l'azote porte deux chaînes grasses ont la formule générale suivante :



Les produits les plus courants sont le chlorure de distéaryldiméthylammonium et le chlorure de didécyldiméthylammonium (Briant et al. 1983). Le premier est à la base d'un grand nombre d'assouplissants ménagers. Quant au second, c'est un excellent bactéricide.

- Les sels d'ammonium quaternaire dont l'azote fait partie d'un hétérocycle sont également utilisés pour la préparation d'agents de surface cationiques. Il existe cinq principaux hétérocycles (Briant et al. 1983). Il s'agit du cycle pyridine, du cycle imidazoline, du cycle quinoléine, du cycle pipéridine et du cycle morpholine.

I.3.4. Applications des agents de surface

Les principales applications des agents de surface sont le résultat des propriétés liées à l'adsorption aux interfaces et à la formation des micelles. On peut citer parmi ces applications la détergence, le mouillage, le moussage, la dispersion et l'*émulsion*.

On définit une émulsion (Encarta97 1996) comme étant une dispersion colloïdale de particules de liquide dans un autre liquide. La mayonnaise, par exemple, est une suspension de très petites gouttelettes d'huile dans l'eau.

Les deux phases sont immiscibles ou partiellement miscibles, chimiquement inertes et forment des systèmes caractérisés par une stabilité thermodynamique minimale. En général, l'une des phases est aqueuse et l'autre organique, d'où, l'appellation émulsion «*eau dans l'huile* » ou «*huile dans l'eau* ».

Toutefois, les émulsions ne sont pas des systèmes thermodynamiquement stables (Briant et al. 1983). Il faut fournir une énergie mécanique plus ou moins importante, à l'aide d'un mélangeur pour disperser finement la phase interne de la phase externe. Le but est d'exploiter cette énergie pour créer une très grande interface entre les deux phases (plusieurs m² de surface de gouttelette par cm³ d'émulsion).

Les émulsions peuvent être stabilisées par un agent de surface se concentrant dans l'interface huile-eau. Ce tensioactif, nommé **agent émulsifiant**, aura pour rôle de diminuer la tension interfaciale.

Les émulsions trouvent des applications dans plusieurs domaines (agriculture, chimie, pharmacie etc.) dont celui du pétrole et plus particulièrement dans les *boues de forage*.

Le *pouvoir émulsionnant* peut être défini comme étant la propriété que possèdent les agents de surface de disperser et de maintenir en suspension un liquide dans un autre liquide non miscible (Briant et al. 1983). L'énergie nécessaire à la mise en émulsion est d'autant plus faible que les tensions interfaciales sont basses. Néanmoins, les émulsions demeurent des systèmes thermodynamiquement instables.

I.4. Conclusion

Les fluides de forage ont un rôle primordial dans le succès d'un forage. Ainsi, ils doivent jouir de propriétés physico-chimiques bien déterminées. Ces propriétés sont obtenues par une combinaison des différents éléments composants les boues. Par leur pouvoir de gonflement, les argiles sont d'excellents viscosifiants. En outre, elles jouent un rôle de réducteur de filtrat.

Les boues de forage à émulsion inverses sont des boues contenant de l'huile avec une faible proportion d'eau. Des agents de surface sont utilisés pour stabiliser cette émulsion. Par ailleurs, ces boues contiennent des argiles organophiles. Ces argiles sont en général à base de bentonites. Il faut signaler que les bentonites sont composées essentiellement de montmorillonite.

Les sels d'ammonium quaternaires utilisés pour la synthèse des argiles organophiles sont des agents de surface cationiques. Ce sont des molécules constituées d'une partie hydrophile chargée positivement et d'une chaîne organique carbonée.

Les argiles sont dotées d'une structure bien déterminée. La montmorillonite est un phyllosilicate de type smectite. Cette smectite alumineuse possède un feuillet composé d'une succession de couches tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (Te-Oc-Te) avec un espace interfoliaire. C'est dans cet espace interfoliaire que viennent se loger les ions d'ammonium quaternaires. Cette insertion permet de transformer la bentonite à l'état brut en argile organophile.

Diverses méthodes physico-chimiques d'analyse permettent de caractériser l'argile. On peut citer la diffraction des Rayons X, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie d'absorption atomique, la spectrométrie infrarouge etc.

Localisation, préparation et traitement des échantillons de bentonites algériennes étudiées

Pour les besoins de cette étude, nous avons eu recours à des échantillons de bentonites prélevés de deux gisements algériens. Il s'agit des gisements de M'ZILA près de MOSTAGANEM et de Roussel (HAMMAM BOUGHRARA) près de MAGHNA. Ces échantillons ont été livrés par l'ENOF et recueillis selon un plan dûment élaboré et dirigé par les soins des ingénieurs géologues des unités de Mostaganem et de Maghnia. Les échantillons codés et numérotés ont subi une préparation en vue de leur analyse et de leur valorisation.

Ces échantillons ont été caractérisés par rapport aux argiles organophiles du commerce. Cette caractérisation a été menée à l'aide de la diffraction RX, de la microscopie électronique à balayage (MEB) et de spectroscopie d'absorption atomique. Enfin, des essais d'activation des échantillons de bentonites étudiées ont été menés. Cette activation a consisté à *sodifier* les échantillons d'argile à l'aide de NaCl (sel gemme).

II.1. Situation géographique des gisements de bentonite algérienne (*Khodja et al. 1997*)

Les échantillons de bentonites algériennes étudiés proviennent des gisements de M'ZILA et de ROUSSEL (HAMMAM BOUGHRARA).

II.1.1. Gisement de M'ZILA (MOSTAGANEM)

Le gisement de M'ZILA est localisé à 45 km au nord-est de MOSTAGANEM. Il s'agit d'un ensemble de plusieurs couches parallèles en direction et développement droit, donnant formation avec grès biotitiques à des bancs isolés de 20 à 22cm. Ce gisement se situe sur le flanc nord d'un synclinal dont l'axe est presque Est-Ouest et possède un prolongement vers l'Ouest. Les couches se présentent avec un pendage qui varie en général de 10 à 35° sud sur le flanc nord du synclinal.

Les roches argileuses les plus répandues sont d'origine sédimentaires et représentent de 50 à 60% du volume total. Elles sont dispersées, à cassure conchordale fine, compactes, grasses au toucher et peu carbonatées. Trempées dans l'eau, elles sont gonflantes et donnent des gels à viscosités différentes. Ces derniers paramètres sont fondamentaux pour le classement des roches bentonitiques à l'extraction en argiles de forage, de fonderie et de charge industrielle.

Les réserves potentielles du gisement M'zila sont estimées à environ un million de tonnes.

II.1.2. Gisement de ROUSSEL (MAGHNIA)

Le gisement de bentonite de ROUSSEL (HAMMAM BOUHRARA) est situé au Nord-Est de Maghnia et à 04 km du village de HAMMAM BOUHRARA. Il se place autour d'un dôme extrudé de composition rhyolitique.

Ce gisement est un ensemble de formations de miocènes, pliocènes et quaternaires dont l'origine est volcano-sédimentaire. Leur mise en place est due à l'érosion et au remaniement des produits de désagrégation des rhyolites dans un milieu aquatique. L'altération des roches mères de rhyolites semble résulter vraisemblablement de l'action des solutions hydrothermales. Les dépôts d'argiles bentonitiques délimitent presque tous les côtés de l'extrusion rhyolite de base.

L'exploitation est effectuée à ciel ouvert par gradins dont la hauteur varie jusqu'à 10m. Les réserves exploitables sont évaluées à 1 226 000 tonnes.

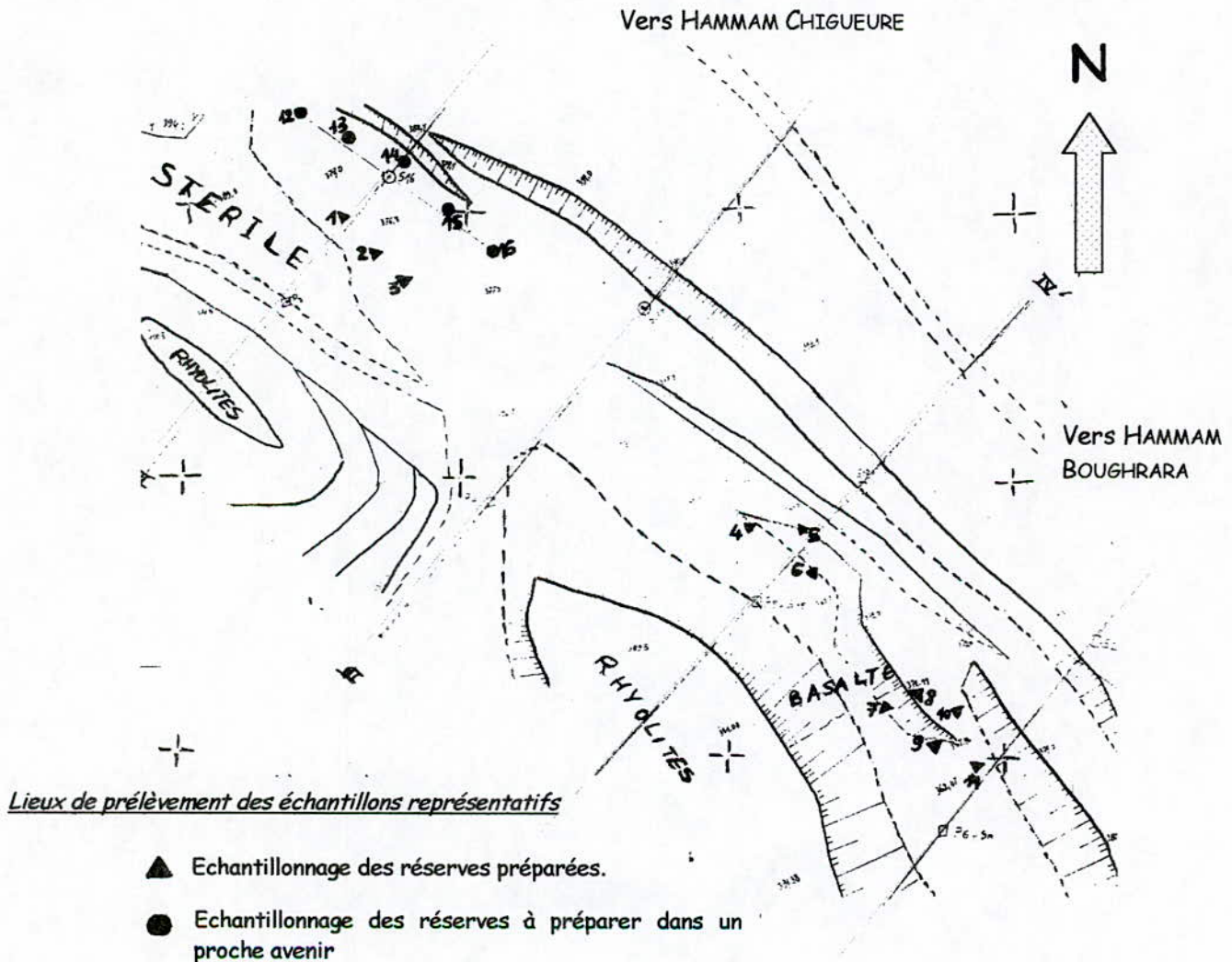


FIGURE II. 1 : Plan d'échantillonnage du Gisement de ROUSSEL (MAGHNIA) (Khodja et al. 1998)

II.2. Nature et préparation des échantillons de bentonite étudiés (Khodja et al. 1998)

Il a été prélevé cinq échantillons de représentatifs de bentonites du gisement de M'ZILA (MOSTAGANEM).

La collecte des échantillons du gisement ROUSSEL (MAGHNA) a été dûment effectuée selon le plan d'échantillonnage ci-joint (voir FIGURE II.1). Au cours de cette campagne d'échantillonnage, il a été prélevé quatre échantillons représentatifs.

La préparation des échantillons a consisté à réduire la taille initiale du tout venant (1cm - 10 cm) à 74 μm . Ainsi, chaque échantillon a fait l'objet d'un séchage et d'un broyage. La réduction a été effectuée à l'aide d'un broyeur à mâchoires donnant un rendement variant de 30 à 35% de la fraction moins 74 μm . Les 65% de refus du tamisage ont été mis de côté pour un éventuel recyclage. Les fractions moins 74 μm feront par la suite l'objet des différentes analyses et traitements.

Les échantillons d'argiles organophiles du commerce semblent présenter des domaines de variation de la granulométrie similaires à ceux des bentonites étudiées. A cet égard, on peut signaler que le diamètre moyen prépondérant se situe entre 20 et 50 μm (Khodja et al. 1998)

II.3. Caractérisation des échantillons de bentonite étudiés et des argiles organophiles du commerce

La caractérisation des échantillons étudiés a été menée par rapport à des bentonites et des argiles organophiles du commerce. Quatre échantillons de bentonites du commerce ont été ainsi considérés. Trois échantillons sont commercialisés par l'ENOF et le quatrième par DOWELL. Dans le cadre de ce travail, ces échantillons portent les numéros 10 à 13. Par ailleurs, les échantillons d'argiles organophiles sont numérotés de 14 à 17.

Pour réaliser cette caractérisation, nous avons eu recours à diverses méthodes physico-chimiques d'analyse. Il s'agit de la diffraction RX, de la Microscopie Electronique à Balayage et de la spectroscopie d'absorption atomique.

II.3.1. Analyse par Diffraction des rayons X

En vue d'évaluer qualitativement les minéraux contenus dans nos échantillons de bentonites étudiées et des argiles du commerce, des analyses ont été menées à l'aide d'un diffractomètre automatique PHILIPS PW1710 à radiation (1,5418 \AA) Cu- α .

Le protocole opératoire est le suivant : les échantillons ont été finement pulvérisés. Le remplissage des porte-échantillons a été réalisé du côté arrière de l'évidement. Cette précaution a été prise dans le but de permettre une répartition statistique des grains et d'éviter une orientation préférentielle des plans de diffraction.

Les résultats obtenus sont reportés sur le TABLEAU II.1 où figure la composition minéralogique et les distances réticulaires. A cet égard, il faut noter que les teneurs en minéraux non-argileux données concernent les roches totales tandis que les teneurs en minéraux argileux se réfèrent à la fraction fine extraite des roches sédimentaire. Les diffractogrammes des échantillons de Mostaganem, de Maghnia et d'argiles organophiles étudiés sont reportés respectivement sur les FIGURES II.2, II.3 et II.4.

TABLEAU II. 1: Composition Minéralogique et distances réticulaires des échantillons de bentonites (en %) (Khodja et al. 1998).

Echantillon	Minéraux argileux		Minéraux non argileux				d001 : A°	cristallinité
	Illite	Montm.	Quartz	Calcite	Dolomite	Fledspt		
1	10	90	7	-	-	Tr	12,55	MyC
2	10	90	17	-	-	Tr	14,59	MyC
3	10	90	2	-	-	Tr	13,60	MyC
4	10	90	13	-	-	Tr	14,59	MyC
5	5	95	2	-	-	Tr	12,55	MIC
6	-	100	6	-	-	Tr	15,05	BC
7	-	100	5	-	-	Tr	15,05	BC
8	-	100	7	-	-	Tr	14,90	BC
9	Tr	100	5	-	-	Tr	14,90	BC
10	-	100	8	-	-	Tr	13,89	BC
11	Tr	100	7	-	-	Tr	15,71	MyC
12	5	95	13	4	-	Tr	14,90	BC
13	Tr	100	4	Tr	Tr	Tr	14,90	TBC
14	Tr	100	4	Tr	-	Tr	24,00	-
15	Tr	100	4	-	-	Tr	33,99	-
16	Tr	100	4	1	-	20	31,04	-
17	Tr	100	4	Tr	-	3	29,04	-

Nomenclature:

- 1,2,3,4 et 5: Echantillons de bentonite de Mostaganem / 6,7,8 et 9: Echantillons de bentonite de Maghnia / 10: Forage de Maghnia / 11: Terre décolorante de Maghnia / 12: Forage de Mostaganem / 13: Bentonite Dowell / 14,15,16 et 17 : Echantillons de bentonites organophiles commerciales.
- **MyC** : moyennement cristallisé / **MIC** : mal cristallisé / **BC** : bien cristallisé / **Tr** : traces / **TBC** : très bien cristallisé.

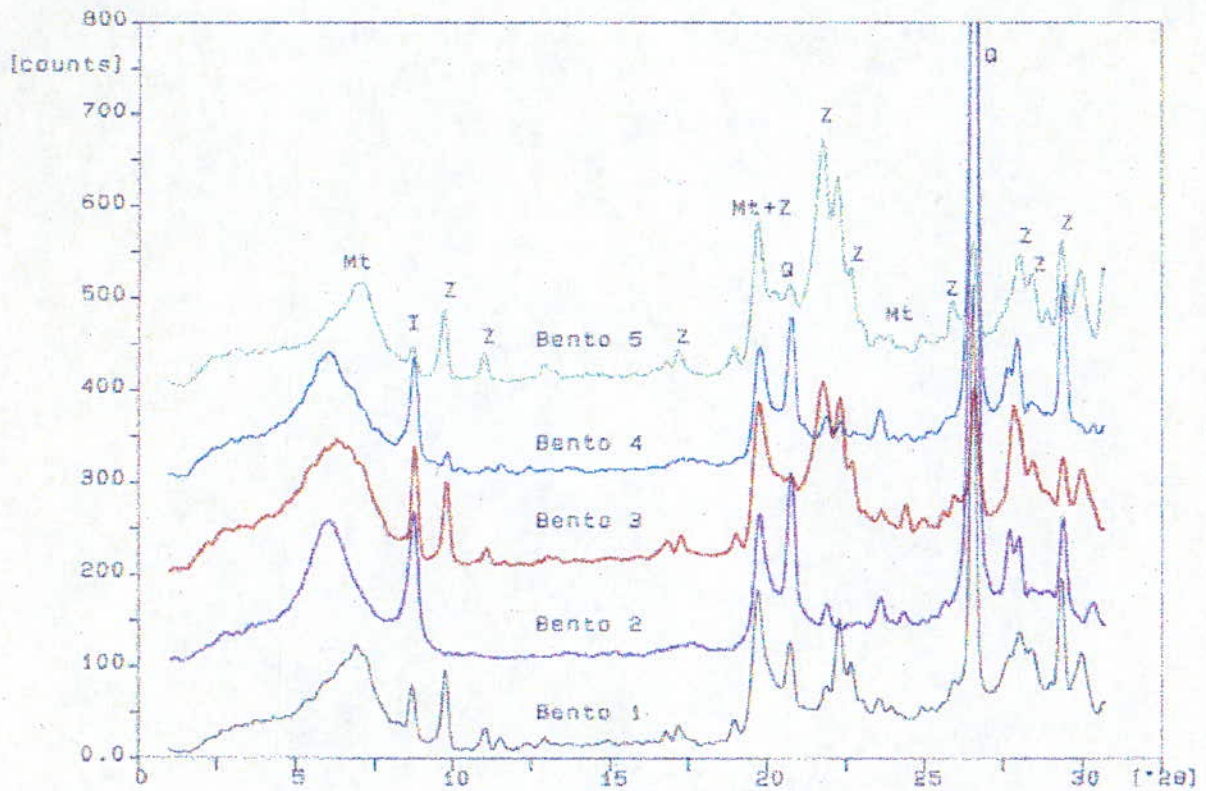


FIGURE II. 2 : Diffractogramme des échantillons de bentonites de Mostaganem (échantillons 1 à 5) (Khodja et al. 1998).

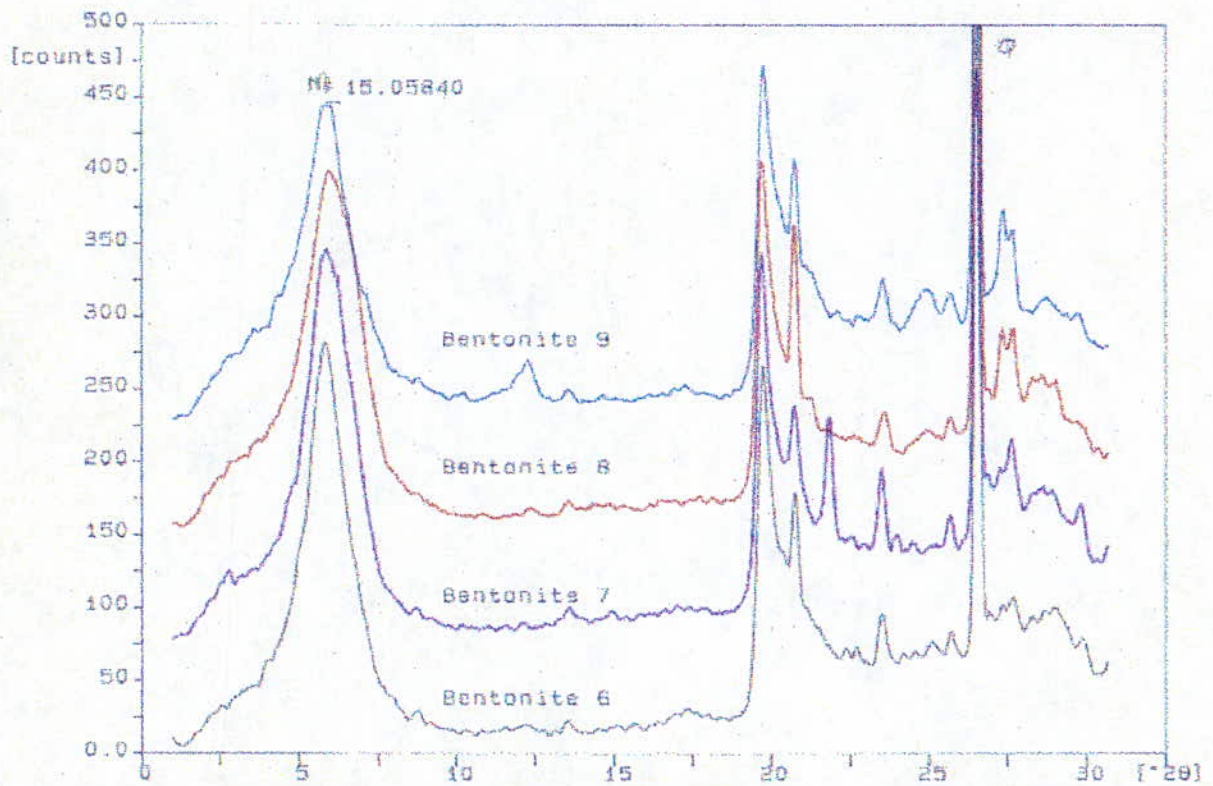


FIGURE II. 3 : Diffractogrammes des échantillons de bentonites de Maghnia (échantillons de 6 à 9) (Khodja et al. 1998).

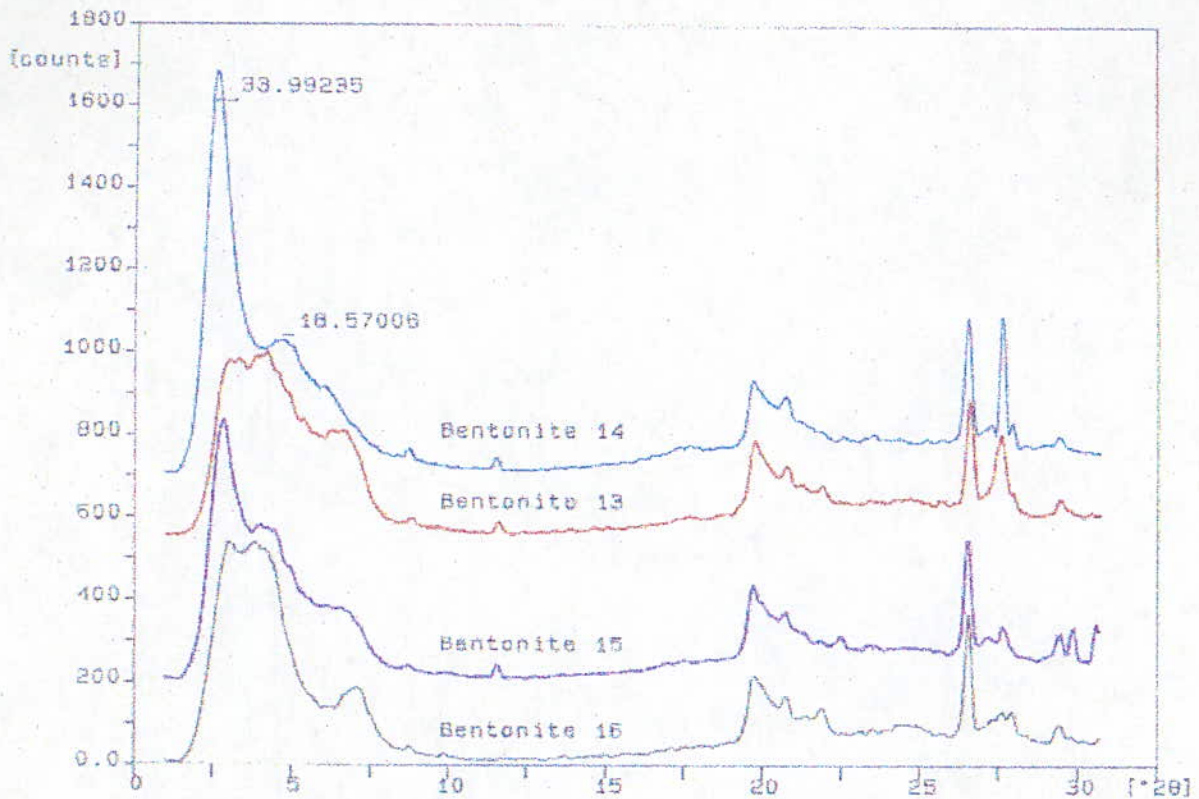


FIGURE II. 4 : Diffractogrammes des échantillons d'argiles organophiles commerciales (échantillons de 14 à 17) (Khodja et al. 1998).

II.3.2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le recours au MEB permet d'obtenir un maximum de renseignement sur la nature des minéraux en présence, le mode de distribution des particules métalliques et la texture et la morphologie des échantillons de bentonite étudiés. L'appareil employé est du type PHILIPS de la Série XL.

Chaque échantillon est fixé à l'aide de résine 'araldite' à la capsule du porte-échantillon. L'ensemble est métallisé au carbone. Cette métallisation vise à créer une conductivité maximum pour éviter l'accumulation de charges sur la surface à examiner.

Quelques résultats obtenus pour les échantillons de Mostaganem et Maghnia sont regroupés dans les FIGURES II.5 et II.6.

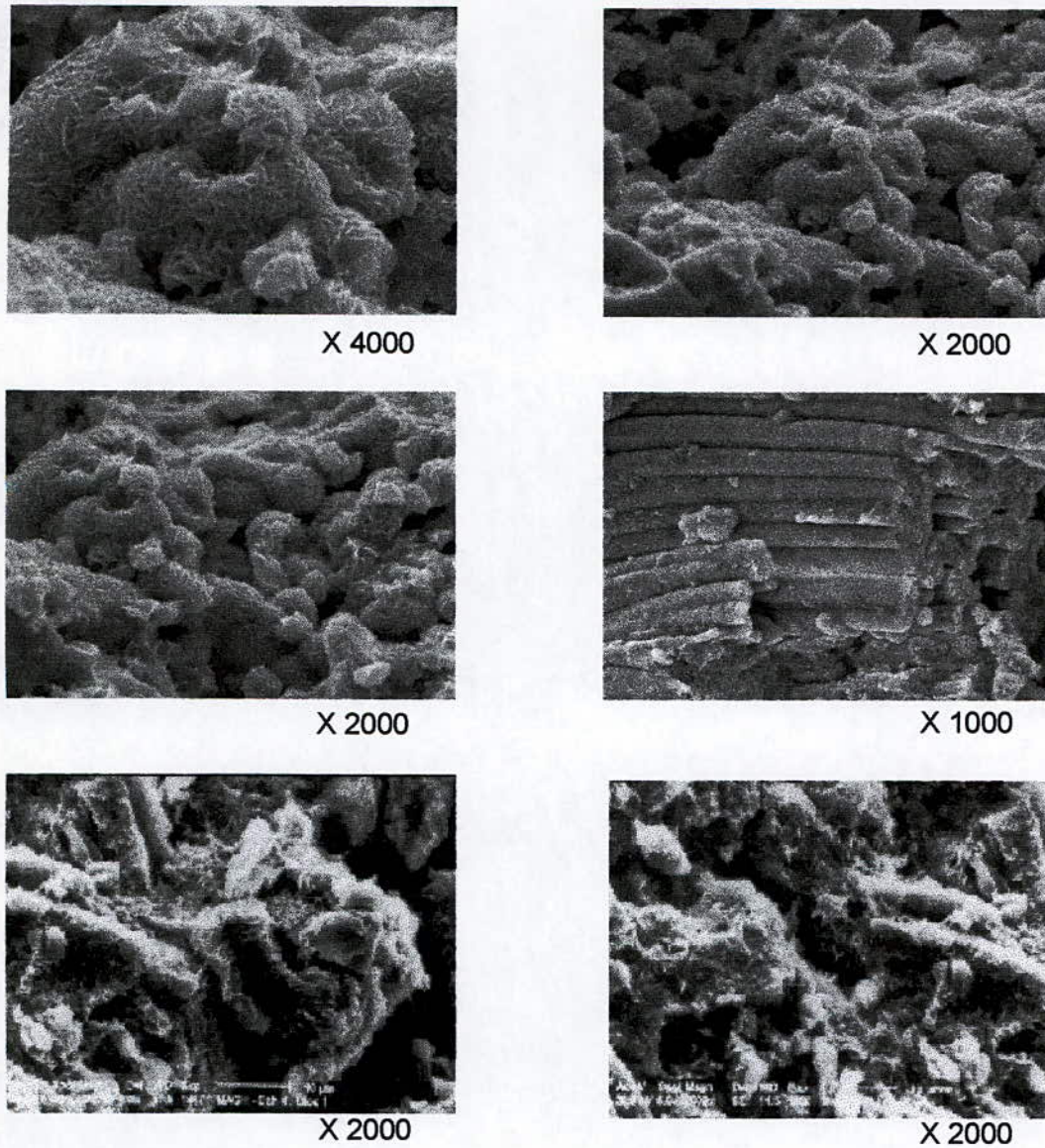


FIGURE II. 5 : Photos sur Microscopie à balayage de l'échantillon 7 de bentonite de Maghnia (*Khodja et al. 1998*).

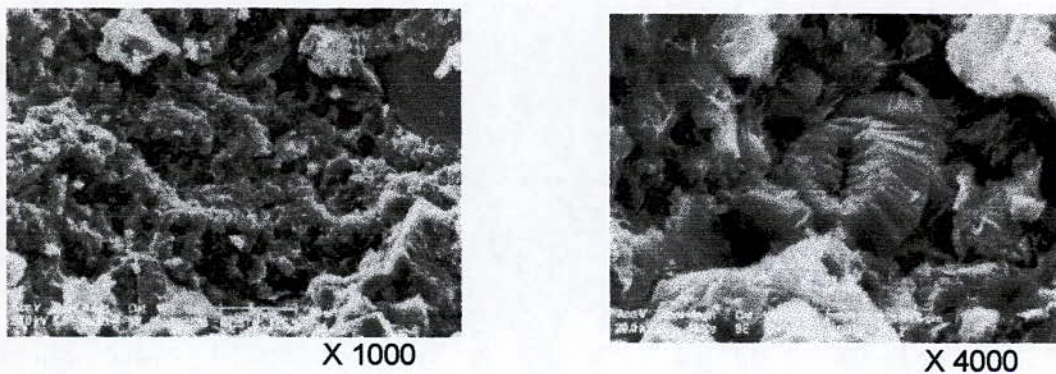


FIGURE II. 6 : Photo sur Microscopie à balayage des échantillons 2 et 4 de Mostaganem (*Khodja et al. 1998*).

II.3.3. Caractéristiques physico-chimiques (Humidité, Densité, Capacité d'échange cationique, pH et perte au feu) (Khodja et al. 1998)

Des échantillons ont été prélevés des lots broyés afin de déterminer leurs propriétés. Le premier test a consisté à mesurer l'humidité. Pour ce faire, les échantillons ont été séchés durant quatre heures à 105 °C. Le second test a permis de mesurer la perte au feu (P.A.F). Ainsi, les échantillons ont été calcinés à 1000°C durant deux heures. En troisième lieu, la densité et le pH ont été mesurés. La mesure de la densité s'est faite suivant la méthode utilisant le Pycnomètre Le Châtelier (API. Spec. 13 A, section 3.4). Le pH quant à lui a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre du type Mettler 2000. Enfin, le dernier test a permis de mesurer la Capacité d'Echange Cationique (CEC). Cette mesure s'est faite suivant la méthode au sel de chlorure de cobaltihexammine selon les Recommandations de l'Institut Français de Pétrole (Bardon 1983). La méthode sera expliquée plus en détail ultérieurement (cf. II.5).

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette série de tests sont consignés dans le TABLEAU II.2.

TABLEAU II. 2 : Propriétés physico-chimiques des argiles (Khodja et al. 1998).

Echantillon	Densité (g/cm ³)	Humidité (%)	C.E.C (méq/100 g)	pH (25 °C)	P.A.F (%)
MOSTAGANEM	2,4 – 2,6	18 - 20	62 - 66	8 - 9	2,35 – 2,48
MAGHNIA	2,3 – 2,6	13 - 18	65 - 84	7,5 - 9	2,35 – 2,50
ARGILE ORGANOPHILE COMMERCIALE	1,6 – 2,5	2 - 4	-	-	3,7 – 4,3

II.3.4. Analyse par spectroscopie d'absorption atomique

Pour l'évaluation quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs des échantillons étudiés, on a eu recours à la spectroscopie d'absorption atomique. L'appareil utilisé est du type PERKIN ELMER 800 B entièrement automatisé et dans lequel est intégré un micro-ordinateur.

Avant l'analyse, les échantillons ont été mis en solution. Ainsi, ils ont été séchés à l'air et calcinés dans un four à moufle afin d'éliminer tout produit organique résiduel. Une prise d'essai subit une fusion à 950°C au métaborates de Lithium (Li₃BO₄) dans un creuset en Platine. Le tout est ensuite immergé dans une solution de HCl à 5%.

Les résultats d'analyse obtenus et rapportés à la forme oxydée la plus stable de chaque élément sont reportés dans le TABLEAU II.3.

Tableau II. 3 : Composition chimique élémentaire des bentonites (en %)
(*Khodja et al. 1998*).

Echantillon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	MnO
1	34,67	14,05	3,14	1,88	1,25	0,83	0,19	0,020
2	32,62	12,74	2,53	1,40	0,98	0,78	0,10	0,040
3	40,32	14,14	2,86	1,74	0,66	0,77	0,06	0,012
4	50,82	12,52	2,96	1,26	1,20	0,83	0,28	0,040
5	60,88	12,34	2,46	2,34	0,63	0,70	0,18	0,038
6	46,12	18,03	1,62	1,19	0,65	0,87	-	0,160
7	43,55	16,83	1,58	1,60	1,03	0,95	-	0,025
8	48,15	17,15	2,10	1,60	0,84	0,90	-	0,012
9	44,72	23,90	1,73	1,29	0,63	0,70	-	0,170
10	46,97	15,26	1,68	3,50	0,89	0,73	-	0,015
11	53,18	13,47	1,23	0,81	1,10	0,41	-	0,052
12	46,00	11,27	2,87	3,57	1,13	0,76	0,50	0,060
13	47,40	15,67	4,40	1,72	0,50	0,53	0,07	0,078
14	37,88	13,33	3,00	1,45	0,36	0,37	0,01	0,035
15	34,24	11,70	2,44	1,38	0,31	0,35	-	0,025
16	33,70	11,84	2,85	1,41	0,36	0,40	0,02	0,051
17	35,63	11,66	2,93	1,67	0,34	0,43	0,03	0,051

1,2,3,4 et 5: Echantillons de bentonite de Mostaganem / **6,7,8 et 9:** Echantillons de bentonite de Maghnia / **10:** Forage de Maghnia / **11:** Terre décolorante de Maghnia / **12:** Forage de Mostaganem / **13:** Bentonite Dowell / **14,15,16 et 17 :** Echantillons de bentonites organophiles commerciales.

II.4. Analyse des résultats de la caractérisation

Les résultats de la caractérisation suggèrent nombre de constatations.

L'analyse par diffraction RX montre que les échantillons de bentonites algériennes étudiées sont principalement composés de Montmorillonite en présence d'impuretés. Ces impuretés sont essentiellement sous forme de quartz, d'illite, de kaolinite, de carbonates ou de feldspaths. Il faut noter l'absence d'illite dans les échantillons de bentonite de Maghnia. Au contraire, celles de Mostaganem en contiennent avec un taux voisin de 10%. Ainsi, les bentonites de Maghnia présentent un taux de montmorillonite proche de 100% des minéraux argileux à l'inverse des bentonites de Mostaganem dont le taux est de 90%. En outre, les bentonites de Maghnia possèdent un degré de cristallinité plus prononcé que les bentonites de Mostaganem. D'autres part, elles présentent une distance réticulaire de l'ordre de 15 Å°. Celles de Mostaganem ont des distances plus faibles variants entre 12 et 15 Å°. Nous pouvons aussi signaler que l'analyse semble révéler la présence de zéolithes dans la bentonite de Mostaganem. Enfin, il apparaît que les échantillons de Mostaganem (échantillons 1 à 5) présentent une composition minéralogique pratiquement similaire. Il en est de même pour les échantillons de Maghnia (échantillons 6 à 9).

Quant aux bentonites commerciales (échantillons 10 à 13), elles sont principalement composées de montmorillonite. Le quartz est l'impureté la plus présente. Il faut noter que la bentonite de forage de Mostaganem est la seule à contenir de l'illite avec un taux de 5. Par ailleurs, les distances réticulaires sont proches de celles de Maghnia et Mostaganem. Elles se situent entre 13,8 et 15,7 Å°. Enfin, on peut dire que la bentonite Dowell est la mieux cristallisée, contient le moins d'impuretés et a une distance réticulaire de 14,9 Å°.

Les argiles organophiles commerciales étudiées (échantillons 14 à 17) ont pratiquement la même composition minéralogique. Elles sont composées essentiellement de montmorillonite. Seuls les échantillons 16 et 17 contiennent des feldspaths avec une proportion plus grande pour le premier cité. Leurs distances réticulaires sont beaucoup plus élevées que les échantillons précédents et se situent entre 24 et 34 Å°.

L'analyse par MEB révèle une grande hétérogénéité superficielle de la bentonite avec différentes formes de cristallisations.

Du point de vue composition chimique, nous remarquons que la bentonite de Maghnia est plus riche en MgO et MnO par rapport à celle de Mostaganem. En outre, elle ne contient pratiquement pas de CaO. Les deux bentonites contiennent du SiO₂ avec une proportion voisine de 45%. La teneur en Al₂O₃ est plus élevée dans les bentonites de Maghnia par rapport à celles de Mostaganem. Enfin, il faut remarquer que la présence en fer est plus élevée dans les bentonites de Mostaganem.

En ce qui concerne les bentonites commerciales, nous pouvons constater une faible teneur en Na₂O dans la terre décolorante de Maghnia (échantillon 10). Cela peut être probablement attribué à l'échange ionique entre l'acide sulfurique (H⁺) de traitement et les ions (Na⁺) échangeables de l'argile.

Les argiles organophiles présentent des teneurs de l'ordre de 35% en SiO₂ et de 12% en Al₂O₃. En outre, ces argiles contiennent 3% de Fe₂O₃. Cette teneur en fer est du même ordre de composition que celle des bentonites de Mostaganem. La proportion en Na₂O de ces argiles est de l'ordre de 1,4 %. Enfin, nous pouvons observer que ces argiles contiennent peu de K₂O, MgO, CaO et MnO.

D'autre part, il faut noter que l'analyse par spectroscopie d'infrarouge (IR) montre une grande similitude entre les bentonites algériennes et les argiles organophiles (Khodja et al. 1998). Ainsi, la présence d'impuretés révélées par diffraction RX sous forme de quartz, calcite et feldspaths est confirmée par spectroscopie IR. En outre, cette analyse révèle la présence d'ammonium quaternaires dans la structure des argiles organophiles (Khodja et al. 1998).

Enfin, l'analyse thermique (DSC) révèle la présence de composés de traitement dans les argiles organophiles du commerce (Khodja et al. 1998).

Finalement, nous pouvons observer à partir des résultats obtenus que les différents échantillons de Mostaganem (de 1 à 5) ont entre eux pratiquement la même composition minéralogique et chimique. De même pour les échantillons de Maghnia (de 6 à 9). Il nous a semblé opportun de considérer pour le reste de l'étude uniquement deux échantillons. Un échantillon de Mostaganem et un échantillon de Maghnia. Ceci, en effectuant un mélange à masse égale des différents échantillons des deux gisements.

II.5. Préparation et caractérisation des échantillons de bentonites algériennes en vue de leur traitement

Suite aux résultats de la caractérisation, nous avons préparé deux échantillons en vue de leur valorisation. Le premier échantillon, dénommé I, provient du mélange moyen de l'ensemble des échantillons de Mostaganem. Quant au deuxième échantillon, appelé II, il provient du mélange moyen de l'ensemble des échantillons en provenance de Maghnia. Les compositions moyennes sont données par les TABLEAUX II.4 et II.5. Les FIGURES II.7 et II.8 illustrent les diffractogrammes des échantillons I et II. LA FIGURE II.7 montre bien la présence d'impuretés dans la bentonite de Mostaganem. En effet, en plus de la montmorillonite, on observe bien la présence d'illite, de zéolithes et de feldspaths. La distance réticulaire de cette argile est 14,45 Å. Quant à la bentonite de Maghnia, le diffractogramme de la FIGURE II.8 semble montrer que cette argile ne contient pratiquement pas d'impuretés. Sa distance réticulaire est de 15,06 Å.

TABLEAU II. 4 : Composition Minéralogique moyennes des bentonites de Mostaganem et Maghnia (en %).

Echantillon	Minéraux argileux		Minéraux non argileux			
	<i>Illite</i>	<i>Montmorillonite</i>	<i>Quartz</i>	<i>Calcite</i>	<i>Dolomite</i>	<i>Feldspaths</i>
I	10	90	8	-	-	Tr
II	-	100	5	-	-	Tr

Echantillon I : Mélange à masses égales des échantillons 1, 2, 3, 4 et 5 (Mostaganem).

Echantillon II : Mélange à masses égales des échantillons 6, 7, 8 et 9 (Maghnia).

TABLEAU II. 5 : Composition chimique élémentaires moyennes des bentonites de Mostaganem et de Maghnia.

Echantillon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	MnO
I	43,86	13,16	2,79	1,72	0,94	0,78	0,16	0,030
II	45,63	18,97	1,75	1,42	0,79	0,85	-	0,091

Nous avons effectué la mesure de la CEC des deux échantillons. Cette mesure a été effectuée suivant la méthode de dosage au sel de chlorure de cobaltihexammine (Recommandations de l'Institut Français de Pétrole 1983). Ce sel est de couleur jaune orangée dont les solutions aqueuses sont stables pour plusieurs mois à l'abri de l'air et de la lumière. Les solutions sont dosés par calorimétrie, sur une longueur d'onde de 473,6 nm, en se référant à une solution étalon. Le dosage est effectué par spectrométrie UV. L'appareil utilisé est du type PERKIN ELMER Lambda 2. L'étalonnage a été fait à partir d'une solution contenant 4 g/l de chlorure de cobaltihexammine, de densité optique DO = 0,9666.

Le protocole opératoire adopté pour la détermination de la CEC est le suivant :

- Les échantillons de bentonites sont séchés pendant 24h à 80°C.
- Un gramme d'argile est versé dans un volume de 50 ml de solution de sel 0,045 N (4 g/l). Le temps de contact est d'une heure avec une agitation intermittente. L
- a solution est filtrée et l'excès de sel dosé par calorimétrie UV. Cette valeur permet le calcul de la CEC de la bentonite.

Dans le cas de la bentonite de Maghnia, la densité optique trouvée après filtration est de 0,6274. L'atténuation est donc $0,6274 / 0,9666$ soit 0,66698. Par ailleurs, la quantité d'ions introduite initialement est $0,045 \times 50 / 1000$. Soit une quantité initiale de 2,250 meq. Ainsi la quantité finale sera la quantité initiale multipliée par l'atténuation. Soit 1,5071 meq. La quantité d'ion fixée est donc la différence entre la quantité initiale (2,25 meq) et la quantité finale (1,5071 meq). Ainsi, cette quantité fixée est de 0,7429 meq pour 1 g d'argile. Pour 100 g d'argile elle sera de 74,29 meq. La CEC de la bentonite de Maghnia est donc 74,29 meq / 100 g d'argile.

De même pour la bentonite de Mostaganem. La densité optique de la solution finale trouvée était de 0,7390. En effectuant la même série de calcul précédente, on trouve une CEC égale à 52,98 meq / 100 g d'argile. Ainsi, la CEC de la bentonite de Mostaganem est inférieure à celle de Maghnia.

TABLEAU II. 6 : Valeurs des CEC des bentonites de Mostaganem et Maghnia étudiées (échantillons I et II).

Echantillon	Densité Optique	CEC (meq / 100 g d'argile)
MOSTAGANEM (I)	0,6274	52,98
MAGHNIA (II)	0,7390	74,29

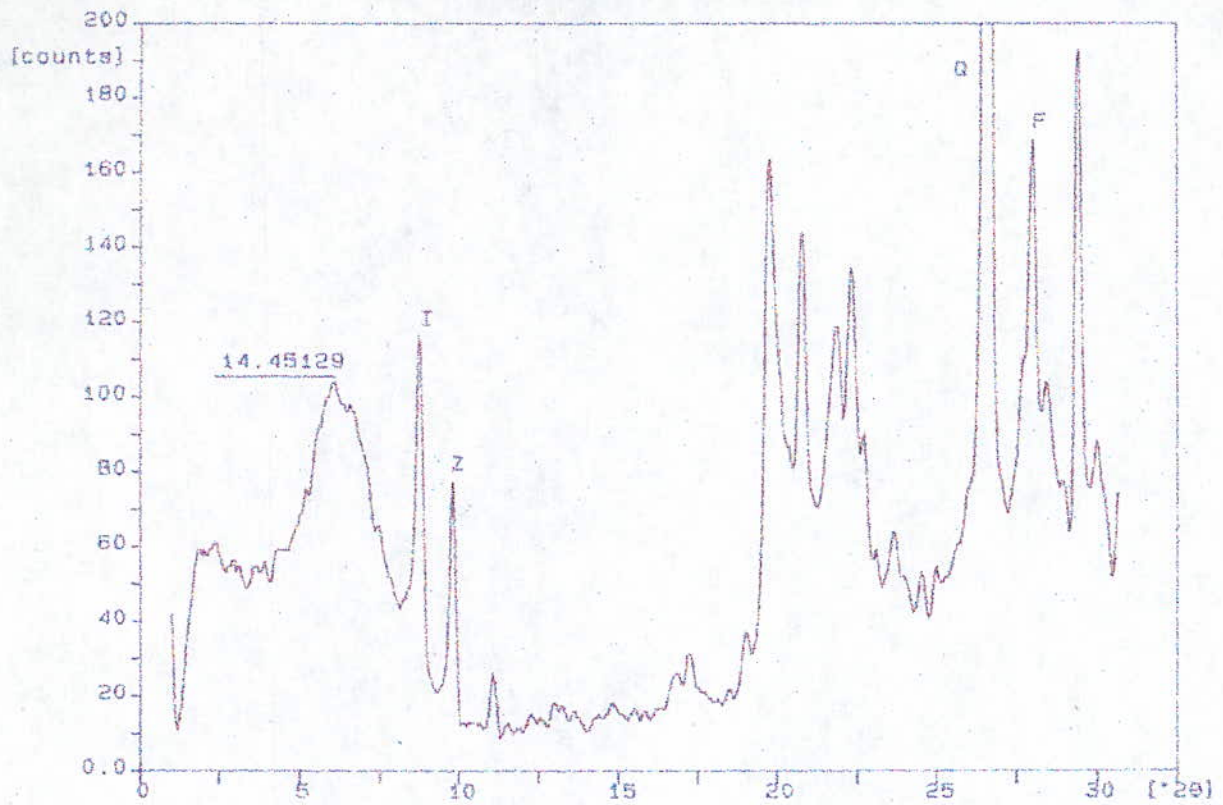


FIGURE II. 7 : Diffractogramme de la bentonite de Mostaganem (échantillon I).

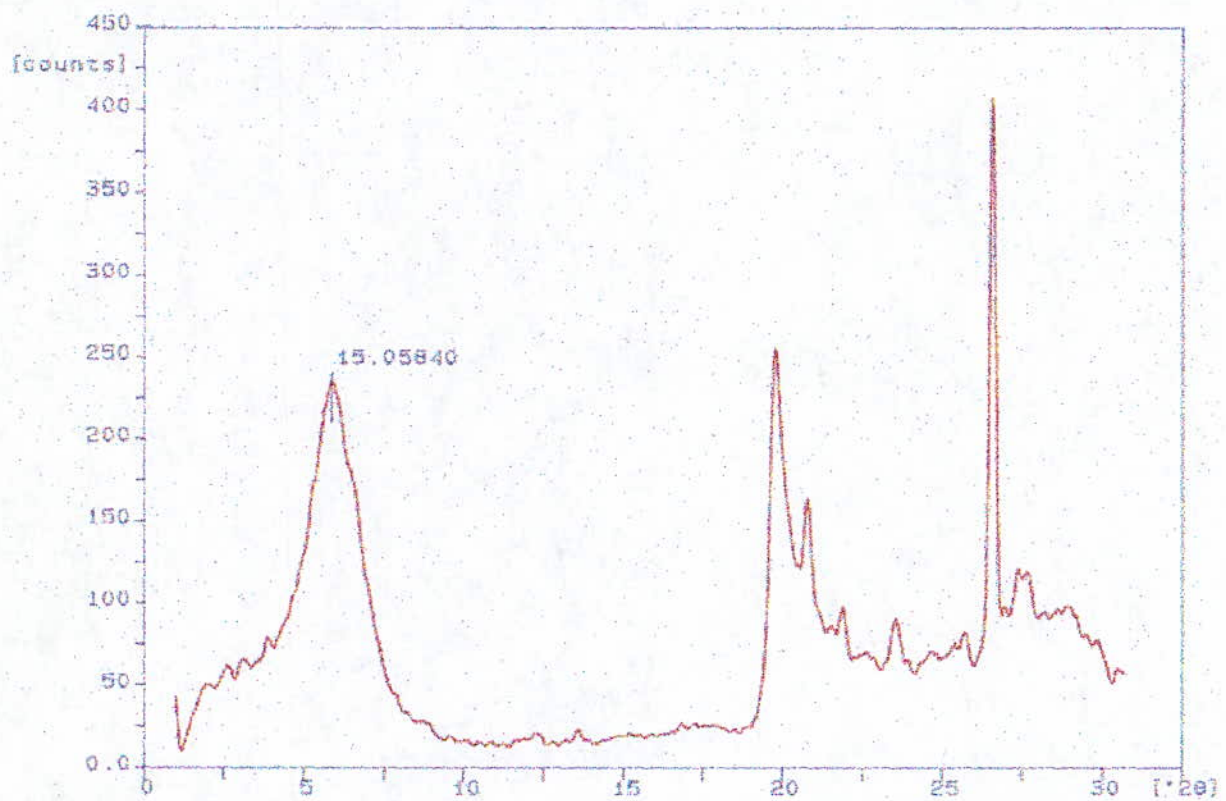


FIGURE II. 8 : Diffractogramme de la bentonite de Maghnia (échantillon II).

II.6. Essais d'activation des échantillons de bentonites étudiées

Avant de préparer l'argile organophile, il est nécessaire de purifier la bentonite à l'état brut. En effet, il est connu qu'une montmorillonite sodique a une capacité d'échange plus élevée. Ceci est dû au fait que les ions Na^+ sont plus facilement échangeables que les ions Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ou Mg^{2+} (Loeber 1992). L'analyse des échantillons de Maghnia et Mostaganem a montré, en plus du sodium, la présence en bonne proportion de calcium, de fer, de magnésium et de potassium. Il serait envisageable de « sodifier » ces argiles. Le processus de « sodification » n'est autre qu'un échange d'ions. Les ions échangeables Mg^{2+} , Ca^{2+} ou K^+ sont remplacés par les ions Na^+ (Rochier 1978, Chiou et Rutherford 1997). On obtient ainsi à la fin une argile à forte teneur en sodium.

Ainsi, durant cette partie du travail nous avons procédé à des lavages successifs des échantillons avec des solutions de NaCl à 1N. Ces solutions ont été préparées à partir de sel gemme provenant de la région de Saïda. Plusieurs auteurs ont procédé ainsi (Helmy et al. 1994). A l'issue de cette opération, nous avons effectué une dialyse, afin d'éliminer les chlorures. Enfin, l'argile a été filtrée, séchée, broyée et tamisée. Au cours de ce travail, nous ne nous sommes pas contentés uniquement de sodifier les échantillons, mais nous avons aussi suivi *quantitativement* la cinétique d'échange d'ions.

II.6.1. Sodification de l'argile

II.6.1.1. Protocole opératoire

Une quantité de 200 grammes d'argile est versée dans deux litres de solution de NaCl à 1 N. Le tout est agité avec un malaxeur à 1000 tr / mn. Des prélèvements de 20 ml du mélange sont effectués de façon ponctuelle. Chaque échantillon prélevé est mis dans un tube à essai où on laisse décanter pendant 30 à 60 minutes. Ce temps écoulé, la phase liquide surnageant l'argile est récupérée. L'argile est alors réinjectée dans le mélange.

Trois lavages ont été effectués. Le premier lavage a été suivi durant 10 heures tandis que les deux autres durant 8 heures. Entre deux lavages on laisse décanter la solution totale d'argile au minimum huit heures. Puis, le liquide surnageant est évacué au maximum. Ensuite, deux litres de solution NaCl à 1 N sont ajoutés pour lancer un nouveau lavage.

II.6.1.2. Résultats et discussions

Les échantillons des solutions ont été prélevés dans le but de mesurer leurs concentrations en ions Sodium, Calcium, Magnésium, Potassium, Manganèse et Fer. Le dosage a été effectuée par spectroscopie d'absorption atomique. Les résultats expérimentaux obtenus sont reportés sur les tableaux ci-après.

TABLEAU II. 7 : Evolution de la concentration en cations en fonction du temps lors du premier lavage de la bentonite de Mostaganem.

TEMPS (h)	CONCENTRATION EN CATIONS (mg / l)			
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
0	33500	45	85	65
0,5	20375	145	210	135
1,5	19625	140	220	135
2	20625	140	215	135
2,5	20000	130	215	135
3	19250	125	210	125
3,5	18500	125	205	125
4	19000	125	205	130
4,5	19875	135	220	135
5	18750	120	210	125
5,5	20250	135	225	135
6	18750	125	205	120
6,5	19375	125	215	130
7	19750	130	215	125
7,5	19875	140	215	130
8	20500	135	230	140
9	20750	135	225	140
10	21250	135	235	140

Tableau II. 8 : Evolution de la concentration en cations en fonction du temps lors des second et troisième lavages de la bentonite de Mostaganem.

TEMPS (h)		CONCENTRATION EN CATIONS (mg / l)			
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
2 ^{EME} L A V A G E	0	30625	50	240	95
	0,5	26500	95	145	100
	1	22625	90	140	85
	1,5	26500	100	165	105
	2	27875	100	145	100
	3	27750	95	145	95
	4	27500	120	170	105
	5	27000	100	170	105
	6	27125	100	165	105
	7	27750	100	170	105
8	28125	100	175	105	
3 ^{EME} L A V A G E	0	28000	25	55	45
	0,5	24000	75	105	75
	1	24125	65	100	65
	1,5	24125	65	115	65
	2	23625	65	105	65
	3	23875	65	105	65
	4	23250	70	120	75
	5	24250	65	130	70
	6	25625	95	80	50
	7	24625	105	80	50
8	25250	95	80	50	

TABLEAU II. 9 : Evolution de la concentration en cations en fonction du temps lors du premier lavage de la bentonite de Maghnia.

TEMPS (h)	CONCENTRATION EN CATIONS (mg / l)			
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
0	33000	50	30	35
0,5	21750	100	250	395
1	26500	115	260	520
1,5	23250	90	265	405
2	23750	115	280	415
2,5	23375	95	270	405
3	22625	90	265	405
3,5	23000	90	270	410
4	23750	110	310	435
4,5	24750	95	265	395
5	22500	90	270	400
5,5	23250	90	270	400
6	23250	90	265	395
6,5	23750	95	285	415
7	23500	90	275	400
7,5	24750	100	305	430
8	23500	100	285	410
8,5	23250	90	285	410
9	23500	95	290	420
9,5	23500	95	290	415
10	24250	100	320	460

Tableau II. 10 : Evolution de la concentration en cations en fonction du temps lors des second et troisième lavages de la bentonite de Maghnia.

TEMPS (h)		CONCENTRATION EN CATIONS (mg / l)			
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
2 ^{EME} L A V A G E	0	28250	35	45	125
	0,5	22000	70	110	160
	1	22500	65	115	160
	1,5	22500	80	115	160
	2	21125	60	110	160
	3	21750	60	110	160
	4	21750	65	115	160
	5	22000	70	115	160
	6	24750	70	130	180
	7	23750	70	125	180
	8	24750	75	130	185
3 ^{EME} L A V A G E	0	24250	45	90	80
	0,5	22000	40	95	95
	1	22250	40	140	100
	1,5	22250	35	110	100
	2	22500	35	110	85
	3	22250	40	110	90
	4	22250	45	75	80
	5	22000	35	70	85
	6	22250	35	90	90
	7	21750	35	125	90
	8	22500	35	100	95

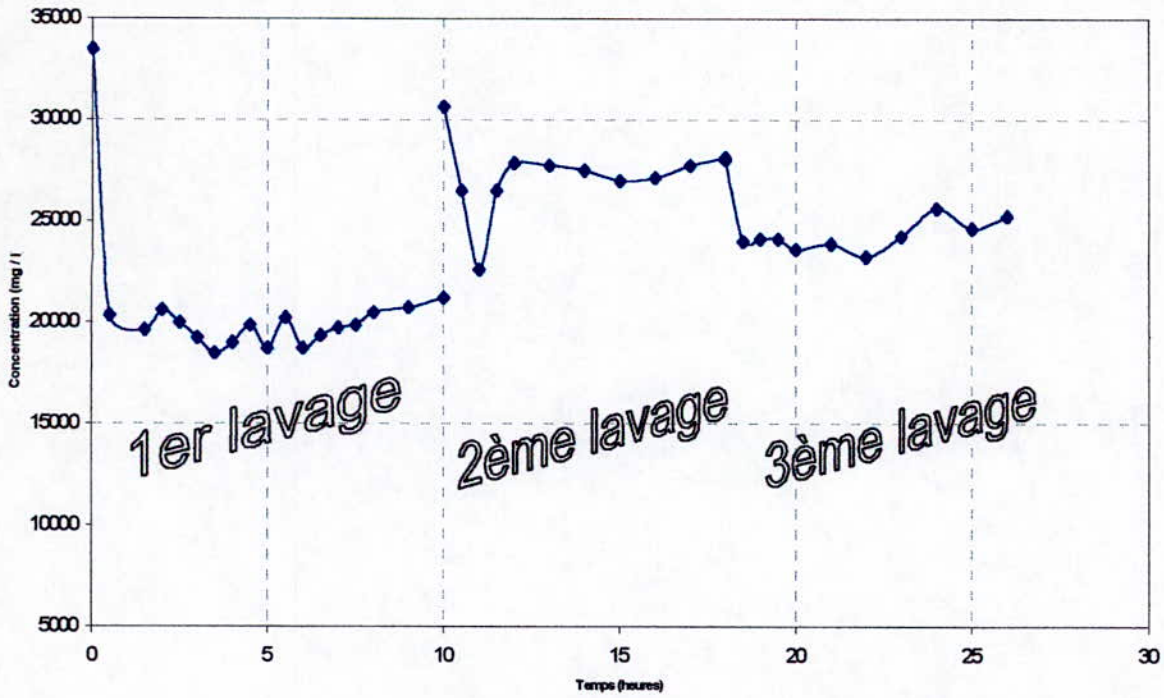


FIGURE II. 9 : Variations de la concentration en sodium en fonction du temps lors des lavages de la bentonite de Mostaganem.

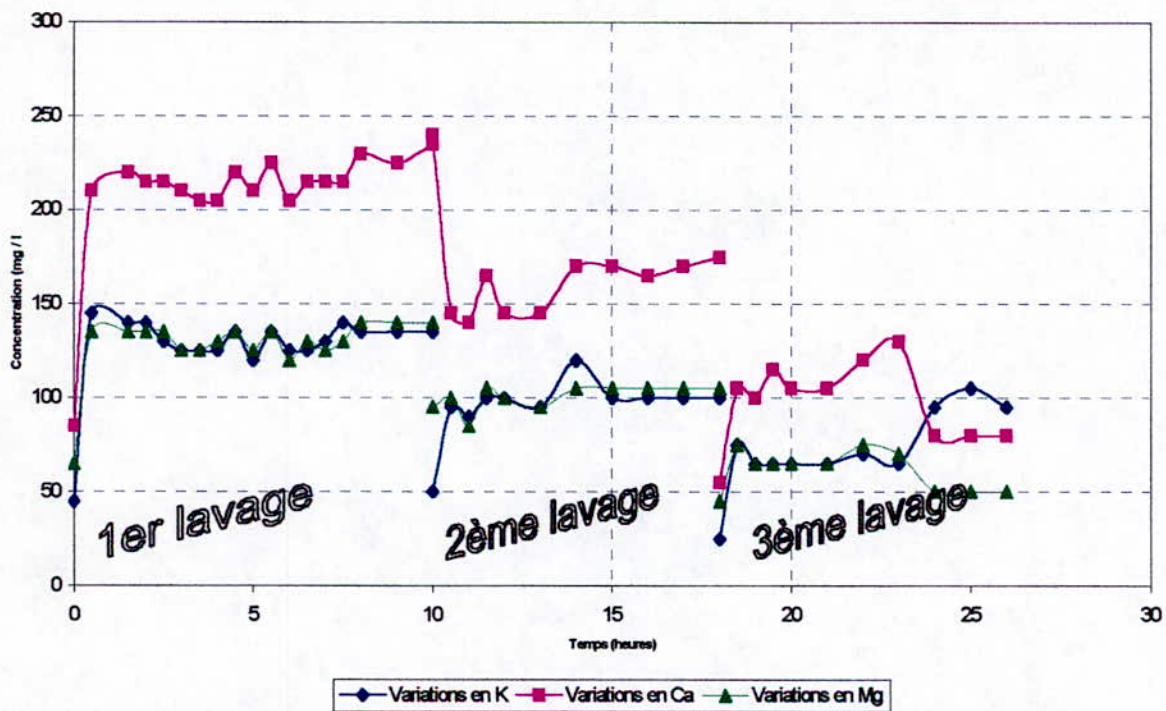


FIGURE II. 10 : Variations de la concentration en cations en fonction du temps lors des lavages de la bentonite de Mostaganem.

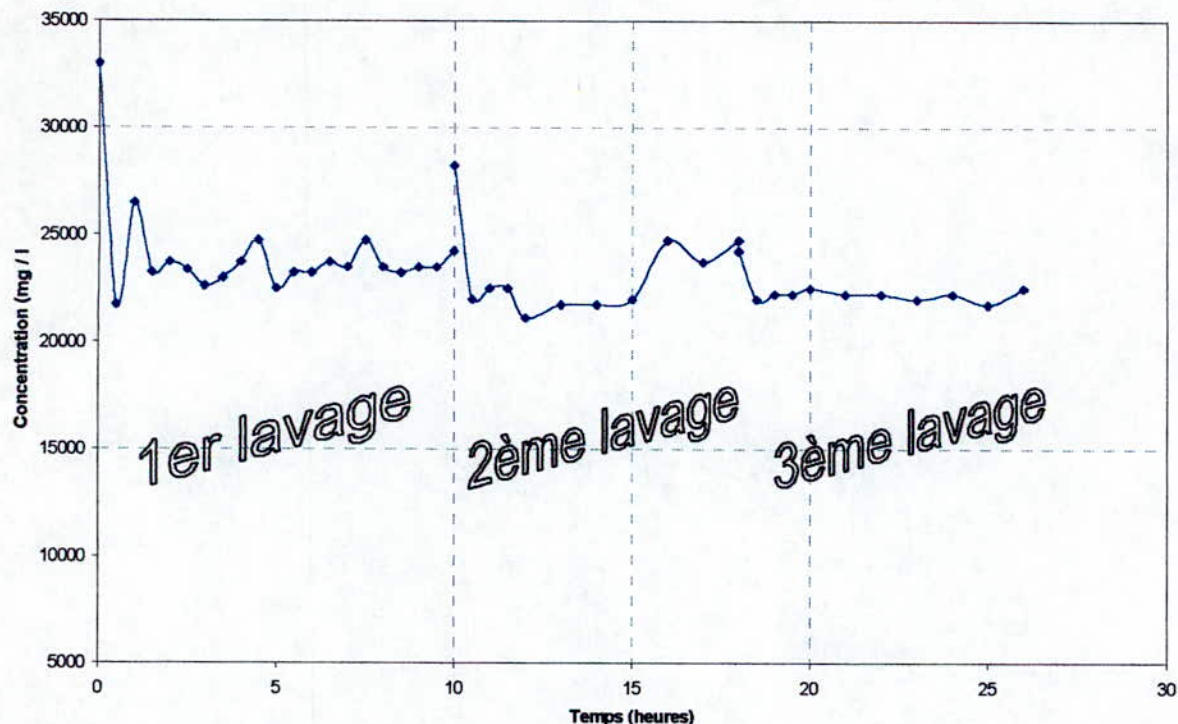


FIGURE II. 11 : Variations de la concentration en sodium en fonction du temps lors des lavages de la bentonite de Maghnia.

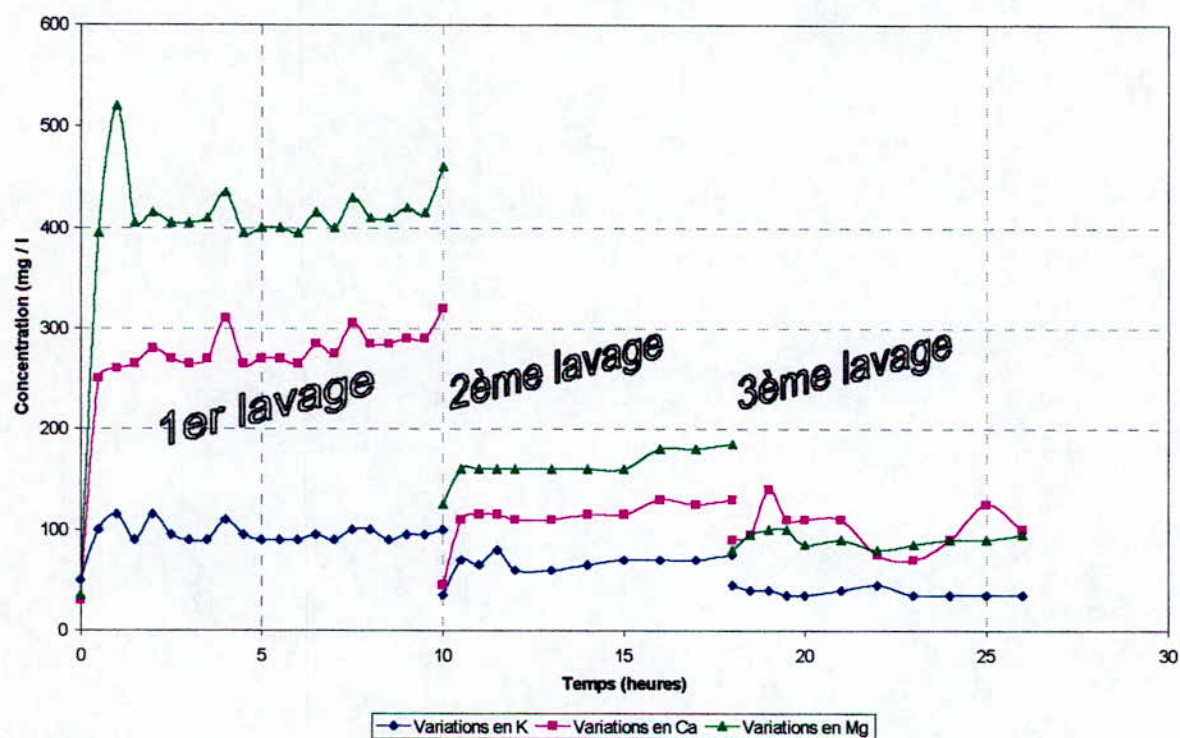


FIGURE II. 12 : Variations de la concentration en cations en fonction du temps lors des lavages de la bentonite de Maghnia.

Les courbes représentant les cinétiques d'échanges sont exprimées à partir des résultats expérimentaux obtenus. Les courbes des FIGURES II.9 et II.11 illustrent la variation de la concentration en ions Na^+ en fonction du temps pour les trois lavages respectivement pour les bentonites de Mostaganem et de Maghnia. Les FIGURES II.10 et II.12 quant à elles, montrent la variation des concentrations en cations K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} en fonction du temps pour les trois lavages des bentonites de Mostaganem et de Maghnia.

Nous remarquons que lors du premier lavage de la bentonite de Mostaganem (Figure II.9), la valeur de la concentration en Na^+ décroît de 33500 mg/l pour atteindre en une demi heure la valeur de 20375 mg/l. A partir de ce moment là, l'équilibre peut être considéré comme atteint. Cela est dû au fait que la valeur de la concentration en Na^+ reste pratiquement constante et tourne autour de 20000 mg/l. La même constatation est faite pour le deuxième et troisième lavages. Lors du second lavage, la concentration en Na^+ passe de 30625 mg/l à 26500 mg/l en 30 mn tandis qu'au troisième, elle passe de 28000 mg/l à 24000 mg/l toujours en 30mn.

Par contre, les concentrations des cations K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} subissent une variation inverse (voir FIGURE II.10). En effet, leurs concentrations augmentent en fonction du temps. Pour K^+ , la concentration passe de 45 mg/l et se stabilise autour de 135 mg/l lors du premier lavage en une demi heure. Elle passe de 50 mg/l à 100 mg/l et de 25 mg/l à 70 mg/l respectivement lors des second et troisième lavages. Il en est de même pour les deux autres cations.

Les mêmes constatations restent valables pour les lavages de la bentonite de Maghnia. Les concentrations en Na^+ décroissent et passent de 33000 mg/l à 23500 mg/l, de 28250 mg/l à 22500 mg/l et de 24250mg/l à 22500 mg/l respectivement pour les premier, deuxième et troisième lavages (voir FIGURE II.11). Les concentrations en cations K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} augmentent dans la solution (voir FIGURE. II.12) A cet effet, on peut signaler que la concentration de Mg^{2+} passe de 45 mg/l à 110 mg/l lors du second lavage.

Ces courbes révèlent bien qu'il y a un échange ionique. En effet, en observant leurs allures, il est aisé de constater que les ions Na^+ remplacent progressivement les ions K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ainsi, les ions Sodium migrent de l'argile vers la solution. A l'inverse, les ions Potassium, Calcium et Magnésium migrent de l'argile vers la solution.

On peut aussi remarquer à travers les courbes la fluctuation des valeurs. Celle-ci est caractérisée par la non-linéarité des paliers qui connaissent des croissances et décroissances. On peut expliquer cela de deux manière. La première consiste à supposer le phénomène de désorption. En effet, les ions peuvent suivre un parcours inverse. Les ions de Na^+ de l'argile vers la solution et les autres cations de la solution vers l'argile. La deuxième est due à la méthode d'échantillonnage qui consiste à prélever une quantité de solution. Il s'avère que lors de ce prélèvement, en plus du volume de solution, une quantité d'argile est supprimée et réinjectée bien plus tard. Le système pourrait en être perturbé.

II.6.2. Dialyse

II.6.2.1. Protocole opératoire

L'opération consiste à éliminer les ions chlorures dues au NaCl et demeurés en solution après l'adsorption du Na^+ . Pour ce faire, nous aurions pu laver l'argile avec de l'eau distillée puis filtrer le tout. Néanmoins, nous avons préféré la dialyse qui consiste à envelopper l'argile en solution dans du Cellophane puis plonger le tout dans un bain d'eau distillée. Il y a alors un gradient de concentration

entre l'eau distillée et la solution d'argile. Ainsi, les chlorures vont migrer de la solution vers l'eau distillée à travers la membrane perméable de Cellophane. Un test qualitatif aux nitrates d'argent révèle la présence de chlorures dans l'eau distillée par la formation d'un précipité blanc. On répétera l'opération tant que le précipité n'aura pas disparu. Sa disparition confirmera l'élimination de la majorité des chlorures.

II.6.2.2. Résultats expérimentaux

Pour s'assurer quantitativement de la présence de chlorures dans l'eau distillée, nous avons effectué pour un paquet d'argile de Mostaganem un dosage des chlorures à des instants quelconques. Les résultats obtenus sont reportés dans le TABLEAU II.11.

TABLEAU II. 11: Dosage quantitatif de chlorures dans un échantillon de Mostaganem sodifié pendant la dialyse.

TEMPS (Heures)	CONCENTRATION EN Cl^- (mg/l)	OBSERVATIONS
0	0,02	Eau distillée initiale
0,5	7,09	Changement d'eau
9,5	34,57	Sans changement d'eau
13,25	70,91	Changement d'eau
16,25	46,27	Changement d'eau
35,5	534	Changement d'eau
57,5	295	Changement d'eau

Pour le reste des échantillons, nous avons procédé qualitativement avec les nitrates d'argent et changé l'eau autant de fois que cela a été nécessaire jusqu'à la disparition des chlorures.

Le TABLEAU II.11 montre bien que l'opération de dialyse a bien lieu. En effet, la présence de chlorures en grande quantité dans l'eau distillée prouve que ces anions ont migré de la solution d'argile vers la solution d'eau distillée à travers le Cellophane. Cette migration s'est faite suivant un gradient de concentration.

II.6.3. Filtration, séchage, broyage et tamisage

Après l'opération de dialyse, il a été procédé à une filtration afin de supprimer une quantité maximale d'eau. La filtration s'est fait sous vide en utilisant comme filtre un morceau de cuir. Le gâteau récupéré a été mis au séchage dans une étuve à 100°C durant 48h. Ensuite, les échantillons d'argile sodifiés et

séchés ont subi un broyage le plus fin possible. Enfin, un tamisage a été effectué à l'aide d'un tamis normalisé ASTM 200 afin de récupérer la fraction de particules inférieures à $74\mu\text{m}$.

Après avoir effectué toutes les étapes nécessaire à l'activation des argiles, nous avons soumis les échantillons des bentonites obtenues à l'analyse par diffraction RX. Les FIGURES II.13 et II.14 donnent les diffractogrammes des argiles obtenues après sodification et après dialyse et séchage. On remarque que pour les deux échantillons, les diffractogrammes après sodification et après dialyse se ressemblent. Il n'y a donc pas de gros changement de structure. Néanmoins, il apparaît que les distances réticulaires aient légèrement diminué entre les bentonites brutes et les bentonites après sodification. Ainsi, on constate que la distance réticulaire de la bentonite de Mostaganem passe de $14,89\text{ \AA}$ à $12,89\text{ \AA}$ après sodification. Quant à celle de Maghnia, elle passe de $15,09\text{ \AA}$ à $13,01\text{ \AA}$.

Cette différence entre les distances réticulaires peut être attribué à l'échange ionique qui s'est produit. En effet, les ions Na^+ ayant remplacé les ions Ca^{2+} , K^+ et Mg^{2+} dans la structure de la bentonite peuvent être la cause de cette variation. Ceci dans la mesure où les ions Na^+ sont moins volumineux que les ions qu'ils ont remplacés.

Par ailleurs, des mesures de la CEC ont été effectuées après séchage. La CEC des deux bentonite a augmenté. C'est celle de la bentonite de Mostaganem qui a augmentée le plus. En effet, elle est passée de $52,98\text{ meq / 100 g d'argile}$ à $57,56\text{ meq / 100 g d'argile}$. Quant à celle de Maghnia, elle a légèrement augmentée. Elle est passée de $78,96\text{ meq / 100 g d'argile}$ à $79,6\text{ meq / 100 g d'argile}$.

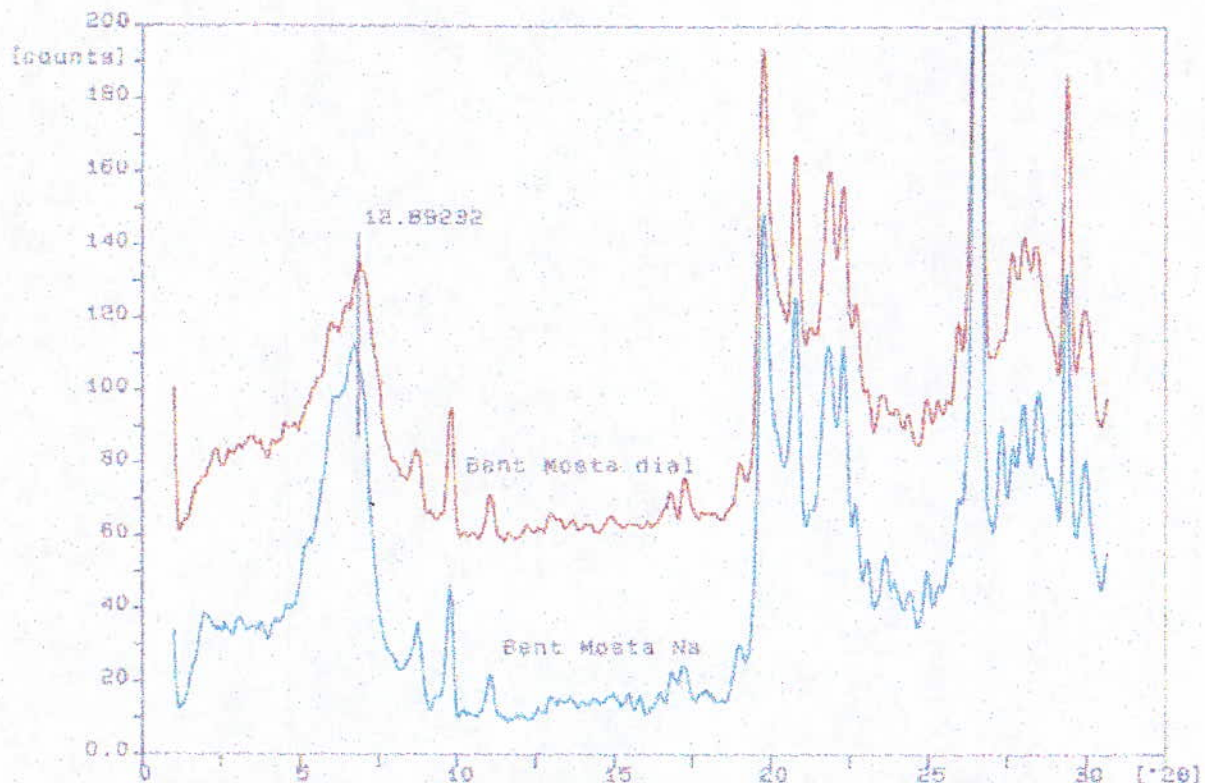


FIGURE II. 13 : Diffractogramme de la Bentonite de Mostaganem (échantillon I) après sodification et après dialyse.

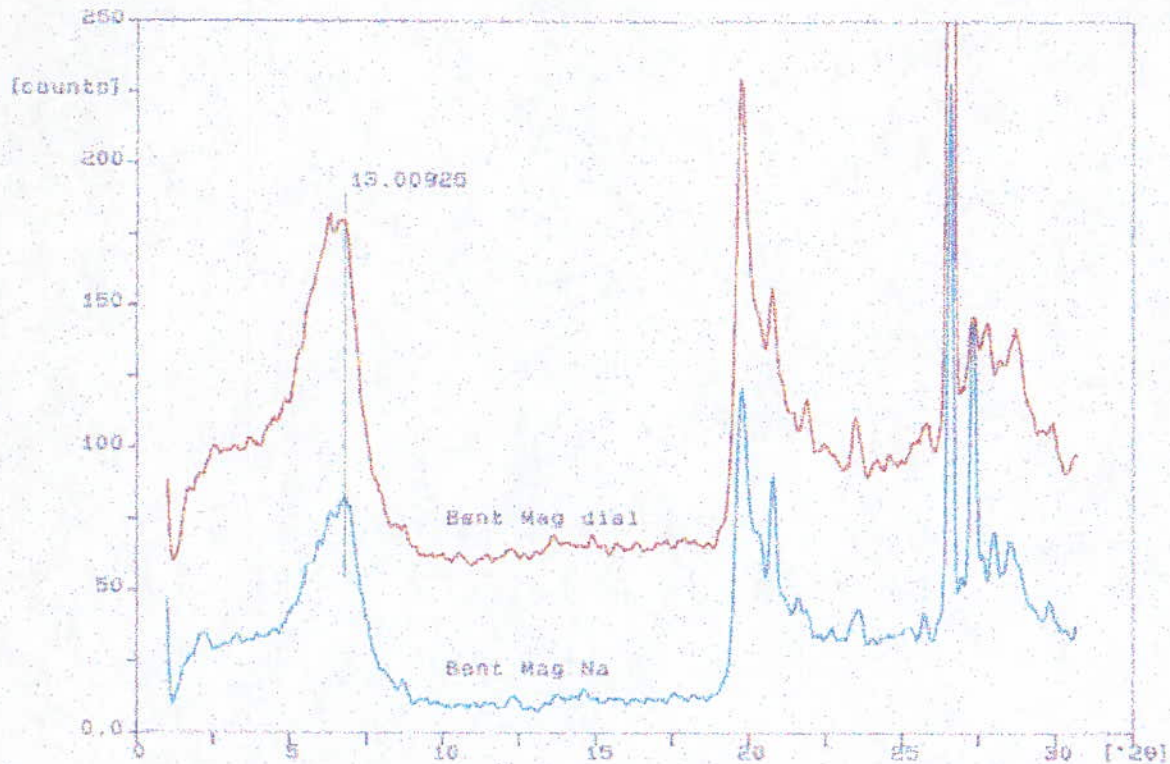


FIGURE II. 14 : Diffractogramme de la Bentonite de Maghnia (échantillon II) après sodification et après dialyse.

II.7. Conclusion

Les échantillons d'argiles bentonitiques de MAGH Nia se caractérisent par une forte teneur en montmorillonite (100%), une bonne cristallinité et une teneur en fer comprise entre 1,6 et 2,1 % en Fe_2O_3 . Par ailleurs, les distances réticulaires de ces bentonites sont de l'ordre de 14 à 16 Å.

Les échantillons de bentonites de Mostaganem sont pour leur part caractérisés par la présence de 10% d'illite au côté de la Montmorillonite majoritaire. Leurs cristallinités sont mauvaises à moyennes et leurs distances réticulaires varient entre 12,5 et 14,5 Å. D'autre part, ils contiennent du calcium et sont plus riches en fer que les échantillons de Maghnia.

Les compositions minéralogiques et chimiques des échantillons de chaque gisement semblent être pratiquement les mêmes. Nous avons alors pu constituer deux échantillons pour le reste de l'étude. Un échantillon de Mostaganem et un autre de Maghnia. Ces échantillons sont issus d'un mélange à masses égales des échantillons prélevés de chaque gisement. L'analyse par diffraction RX a confirmé que la composition reste pratiquement la même que pour les échantillons initiaux. La distance réticulaire de l'échantillon de Mostaganem est de 14,45 Å. Celle de l'échantillon de Maghnia est légèrement supérieure et égale à 15,06 Å.

En conséquence, il semblerait que la bentonite de Maghnia présente moins d'impuretés que la bentonite de Mostaganem. De plus, elle dispose d'une meilleure capacité d'échange cationique.

Les essais d'activations des bentonites ont consisté à échanger les cations *échangeables* des argiles par le cation sodium. Pour ce faire, une quantité d'argile a été plongée dans une solution NaCl à 1N. L'échange est obtenu par agitation. L'étude quantitative révèle qu'un phénomène d'échange a bien lieu. En effet, la concentration en Na⁺ dans la solution n'a cessé de décroître, tandis que la concentration des autres ions dans la solution augmentait. Les seuls ions échangés et décelés par absorption atomiques étaient les ions K⁺, Mg²⁺ et Ca²⁺. Les ions Fe²⁺ ont été difficilement décelés mais leur proportion était négligeable. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que l'équilibre d'échange est atteint au bout d'un temps avoisinant les deux heures. Au-delà, il est nécessaire de procéder à nouveau au lavage.

La bentonite de Mostaganem semble donner lieu à une plus grand échange. Cela peut être expliqué par le fait que cette argile est plus riche en ions échangeables.

Par ailleurs, nous remarquons que l'activation des bentonites a amélioré leurs CEC. Cette amélioration est remarquable de manière évidente pour la bentonite de Mostaganem. Cela s'explique par l'échange ionique qui a augmenté la proportion de sodium dans la bentonite. Le fait d'augmenter la proportion de sodium dans l'argile permet d'augmenter la capacité d'échange. Ceci est dû au fait que le sodium est plus facilement échangeable que les autres ions présents.

La méthode d'élimination des chlorures par dialyse nous paraît efficace. Elle permet d'obtenir un résultat sans contact direct entre la solution d'argile et l'eau distillée. Cela a pour conséquence de ne pas perturber l'argile et de faciliter par la suite la filtration.

Par ailleurs, l'analyse minéralogique des argiles organophiles commerciales étudiées a révélé des teneurs en SiO₂ et Al₂O₃ légèrement inférieures à celles des argiles à l'état brute de Mostaganem et Maghnia. On peut attribuer cela à la présence d'additifs organiques dans ces argiles. Cette présence supposée a été confirmée par d'autres analyses (DSC, IR, PAF) (Khodja et al. 1998). Celles-ci ont révélé la présence de composés organiques conférant à ces argiles des propriétés spécifiques. Cependant, on peut signaler les distances réticulaires importantes obtenues (24 à 34 Å).

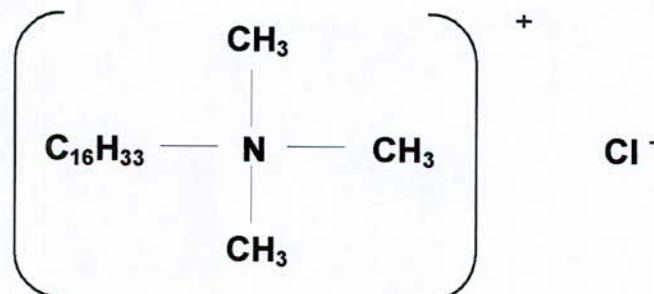
Ces résultats nous laissent supposer la présence d'ions volumineux dans la structure. Ces ions semblent être des ions du type ammonium quaternaire. Pour cette raison, il apparaît intéressant d'étudier l'insertion de sels d'ammonium quaternaire dans l'espace interfoliaire de la bentonite. Cette insertion aurait pour probable conséquence d'augmenter la distance réticulaire des argiles. Ces sels sont des agents de surface cationique. Ainsi, afin de synthétiser une argile organophile à partir de nos échantillons de bentonite, il nous faut insérer des ions quaternaires dans ces argiles. Pour cela, nous allons étudier les interactions entre des agents de surface présélectionnés et nos deux échantillons de bentonites.

Etude des interactions argile - agent de surface

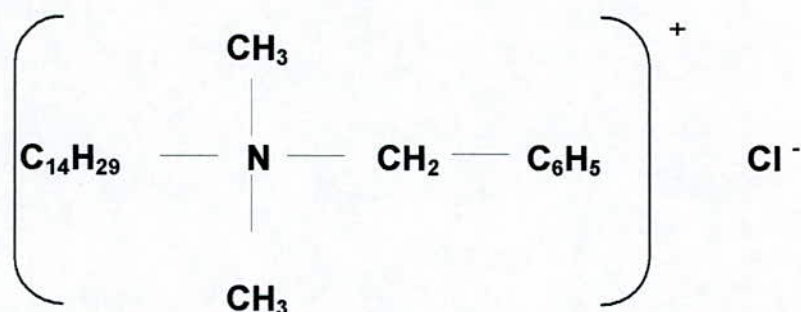
L'argile organophile peut être obtenue en modifiant organiquement les échantillons de bentonites purifiées. Cette modification est réalisée par insertion de cations d'ammonium quaternaire dans l'espace interfoliaire de l'argile (Ait Ouakli et Haddaoui 1993, Polubesova et al. 1997). Ces cations sont apportés par des agents de surface sous forme de sel d'ammonium quaternaire. Afin d'optimiser cette opération, nous allons étudier les interactions entre les argiles et les agents de surface. Ainsi, nous tentons de suivre la cinétique de l'adsorption des cations d'ammonium quaternaires de deux sels sur les échantillons de bentonites purifiées. Plusieurs paramètres doivent être pris en considération. Il s'agit de la concentration initiale en tensioactif, de la granulométrie de l'argile, du rapport solide liquide, de la température et de l'agitation. Toutefois, il n'est pas question d'étudier l'influence de tous les paramètres sur le phénomène d'adsorption. Il s'agit donc de faire varier seulement deux paramètres en considérant les autres constants. La valeur des paramètres constants sera déterminée en fonction de travaux décrits dans la littérature. Ainsi sont donc étudiés les cinétiques d'adsorption de deux tensioactifs sur les bentonites algériennes. Seules les concentrations initiales du tensioactif et la température varieront. Le rapport solide liquide, la granulométrie et l'agitation resteront constants tout au long de l'étude. La cinétique sera suivie par la méthode de pression maximale de bulle. Les résultats obtenus seront vérifiés par la spectroscopie UV.

III.1. Les tensioactifs utilisés

Les deux tensioactifs utilisés au cours de ce travail sont deux sels d'ammonium quaternaires. Le premier est un sel de chlorure d'ammonium triméthylcétyle. Sa formule développée est la suivante :



Le second tensioactif est le sel de chlorure d'ammonium alkyldiméthylbenzène commercialement appelé Catigène T80. Sa formule développée est la suivante :



Ces deux tensioactifs sont dénommés **A** et **B** respectivement. Leurs principales caractéristiques sont reportées dans le TABLEAU III.1.

TABLEAU III. 1 : Caractéristiques des tensioactifs A et B utilisés.

TENSIOACTIF	MASSE MOLECULAIRE (g/mol)	DENSITE A 20°C	TENEUR EN MATIERE ACTIVE
A	319,5	-	26 %
B	375	0,94	80 %

III.2. Choix de la méthode permettant le suivi des cinétiques d'adsorption du tensioactif par les argiles. Méthode de la pression maximale de bulle

Pour étudier la cinétique d'adsorption des deux tensioactifs par les bentonites de Mostaganem et de Maghnia, il suffit de suivre l'évolution en concentration du tensioactif par rapport au temps. Pour ce faire, il existe nombre de méthodes envisageables. La majorité de ces méthodes consistent à effectuer des prélèvements de solutions au cours de l'adsorption à des instants déterminés. Ensuite, le tensioactif dans chaque échantillon prélevé est dosé. Ce dosage peut se faire, par exemple, par spectroscopie UV. Néanmoins, le système argile – agents de surface risque certainement d'être troublé par le fait de prélever des échantillons. Ainsi, des quantités d'argile et de tensioactifs seraient supprimées et la courbe représentant la cinétique serait alors faussée. Pour cela, il nous faut envisager une étude de façon continue. La mesure de la concentration doit donc se faire directement sans perturber le système de quelque manière que ce soit.

La littérature propose deux méthodes. La première consiste à plonger une électrode dans la solution. Celle-ci reliée à un appareil de mesure, préalablement étalonné, donne directement la valeur de la concentration en tensioactif. Mais cette méthode nous paraît difficilement réalisable.

La seconde méthode part du principe que la concentration à mesurer est celle d'un agent de surface. Il est connu qu'un agent de surface est un tensioactif et a donc la propriété d'abaisser la tension superficielle de la solution dans laquelle il se trouve. Aussi, plus sa concentration diminue et plus la tension superficielle de la solution augmente à condition que la concentration initiale soit inférieure à la concentration micellaire critique. La détermination de cette concentration se fait par rapport à une courbe d'étalonnage. Cette courbe d'étalonnage donne la tension superficielle en fonction de la concentration. Parmi les méthodes de mesure de la tension superficielle, une seule a retenu notre attention. Il s'agit de *la méthode de pression maximale de bulle*. Une étude similaire utilisant cette méthode a été effectuée par Aït Ouakli et Haddaoui (1993).

La méthode de la pression maximale de bulle a été élaborée par Rebinder. Elle consiste à plonger un capillaire dans un liquide sur une hauteur H . Puis, mesurer la pression à exercer pour former une bulle de gaz à l'extrémité du capillaire. Théoriquement, cette pression est maximale quand le rayon de la bulle est égal au rayon r du capillaire. On a alors la relation :

$$P_{\max} = 2 \gamma / r + \Delta \rho g H \quad (1)$$

Où :

P_{\max} : Pression maximale.

$\Delta \rho$: masse volumique apparente de la solution.

r : Rayon du capillaire.

γ : Tension superficielle.

H : Hauteur immergée du capillaire.

Pour un capillaire donné, il suffit de mesurer P_{\max} :

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

γ : Tension superficielle du liquide (dyne / cm).

γ_0 : Tension superficielle du liquide standard (eau) (dyne / cm).

Si la diminution du niveau du liquide dans le manomètre Δh (voir FIGURE III.1) correspond à la pression maximale de passage des bulles et ρ est la densité du liquide, on a :

$$P = \rho h \cos \alpha \quad \text{et} \quad P_0 = \rho h_0 \cos \alpha \quad (3)$$

En substituant dans l'équation (2) précédente P et P_0 , on a :

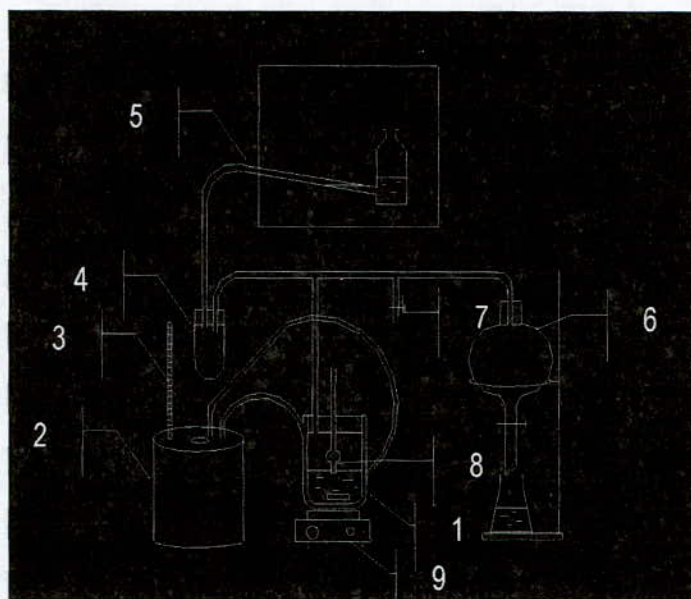
$$\gamma = \gamma_0 \cdot \frac{\Delta h}{\Delta h_0} \quad (4)$$

Où

Δh et Δh_0 sont les différences des niveaux du liquide dans le manomètre (cm).

III.3. Dispositif expérimental

Le schéma du montage de mesure de la tension superficielle est donné par la FIGURE III.1.



Légende :

- | | |
|--------------------------|--------------------------------|
| 1. Fiole à double paroi. | 5. Manomètre. |
| 2. Bain thermostaté. | 6. Ballon d'eau. |
| 3. Thermomètre | 7. Robinet d'évacuation d'air. |
| 4. Piège à liquide. | 8. Capillaire. |
| | 9. Agitateur magnétique. |

FIGURE III. 1 : Schéma du dispositif expérimental de mesure de la tension superficielle basé sur la méthode de pression maximale de bulle.

Le dispositif comprend une cellule à double paroi, un bain thermostaté, un manomètre, un ballon d'eau, un piège à liquide, un robinet d'évacuation de l'air et un agitateur magnétique. Le chauffage de la cellule à la température désirée est assuré par la circulation de l'eau provenant du bain thermostaté dans la double paroi.

Pour mesurer une tension superficielle, on doit suivre le protocole suivant :

- Remplir la cellule de solution.
- Régler, si nécessaire, le thermostat à la température désirée.
- Contrôler, à l'aide d'un thermomètre que la température désirée de la solution est atteinte.
- Plonger le capillaire à un millimètre environs de la surface de la cellule.
- Ouvrir le robinet d'évacuation et attendre que le liquide du colorant du manomètre soit sur le zéro.
- Fermer le robinet d'évacuation.
- Ouvrir le robinet du ballon d'eau de manière à obtenir à l'extrémité du capillaire dans la cellule la formation d'une bulle toutes les trois secondes environ.
- Effectuer la lecture de la différence de hauteur sur le manomètre.

Le dispositif est basé sur un principe simple. Lorsque le robinet du ballon d'eau est ouvert, l'eau qui s'écoule libère un volume à l'intérieur du ballon. Le ballon étant relié au reste du système hermétiquement fermé, un vide commence à se créer. Seuls le liquide coloré du manomètre et la deuxième extrémité du tube capillaire sont en contact avec l'air. Ainsi, le vide créé est communiqué à la cellule et donc à la surface du liquide. Cette différence de pression conduit à une entrée d'air du capillaire vers l'intérieur de la solution. Cette entrée se traduit par la formation d'une bulle. L'expérience a montré qu'il faut trois à quatre secondes d'écart entre les bulles formées pour obtenir un rayon des bulles égal à celui du capillaire. Cela est obtenu en réglant convenablement le débit d'eau. Par ailleurs, le manomètre indique la différence de hauteur.

Pour obtenir la concentration du liquide, il nous faut d'abord établir la courbe d'étalonnage de chaque tensioactif à la température étudiée. Par ailleurs, afin d'appliquer la relation (4), il nous faut un liquide de référence. Ainsi, nous devons mesurer la tension superficielle γ_0 et la différence de hauteur Δh_0 de l'eau distillée choisie comme référence.

III.4. Mesures préliminaires pour le liquide de référence

Le liquide de référence choisi est l'eau distillée. Nous devons alors connaître avec précision sa tension superficielle. Puis, mesurer la dénivellation du manomètre qui lui correspond.

III.4.1. Mesure de la tension superficielle de l'eau distillée

La mesure de la tension superficielle de l'eau distillée a été effectuée à l'aide d'un tensiomètre CSC-DU NOUY. Ce tensiomètre utilise la méthode de l'arrachement de l'anneau.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le TABLEAU III.2.

III.4.2. Mesure de la dénivellation de l'eau distillée

Cette mesure a été effectuée avec le dispositif expérimental de la FIGURE III.1. Les résultats obtenus sont donnés par le TABLEAU III.2.

TABLEAU III. 2 : Résultats des mesures de la tension superficielle et de la dénivellation de l'eau distillée à 20 et 60°C.

TEMPERATURE (°C)	TENSION SUPERFICIELLE γ_0 (dyne / cm)	DENIVELLATION (cm)
20	70,1	25,3
60	66,2	23,8

III.5. Etablissement des courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage des deux tensioactifs sont tracées par rapport aux températures d'étude (20 et 60°C) et sont établies à l'aide du dispositif expérimental de la FIGURE III.1. Pour différentes concentrations en tensioactifs, on détermine la dénivellation du manomètre. Cette dénivellation donne alors la valeur de la tension superficielle en appliquant la formule (4).

Pour le tensioactif A, nous avons établi la courbe d'étalonnage en utilisant de l'eau distillée pour les différentes dilutions à 20°C. Les résultats obtenus sont consignés dans le TABLEAU III.3. La courbe d'étalonnage est représentée par la FIGURE III.2.

Néanmoins, d'autres travaux ont montré que les ions sodium libérés suite à l'échange entre la solution et l'argile sodique pourrait avoir une influence sur la tension superficielle (Aït Ouakli et Haddaoui 1993). Afin d'éliminer cette possibilité, nous avons procédé à la fabrication d'une eau de lavage. Cette eau de lavage est obtenue en mélangeant une quantité d'argile de la fraction granulométrique inférieure à 74 μm avec de l'eau distillée. Ce mélange est réalisé avec un rapport solide/liquide de 1 / 1000 . L'ensemble est agité à 400 tr/mn durant 3 heures. Le liquide et les solides sont ensuite séparés par centrifugation. L'eau obtenue est appelée *eau de lavage*.

TABLEAU III. 3 : Etalonnage du tensioactif A à 20°C avec l'eau distillée.

CONCENTRATION (mol / l)	DENIVELLATION (cm)	TENSION SUPERFICIELLE (dyne / cm)
0,025	13,1	36,30
0,02	13,8	38,24
0,01	14,4	39,90
0,005	13,8	38,24
0,002	14,3	39,62
0,001	14,5	40,18
0,0006	19,3	53,48
0,0003	21,4	59,29
0,00015	23,4	64,84
7,32 ^E -05	24	66,50
3,66 ^E -05	25	69,27
1,83 ^E -05	24,8	68,71
9,15 ^E -06	24,3	67,33
0	25,3	70,10

Ainsi, nous avons fabriqué l'eau de lavage de chaque argile (Bentonites de Mostaganem et de Maghnia). Avec ces eaux, nous avons pu ensuite établir les courbes d'étalonnages à 20°C et 60°C pour chaque argile. Il faut signaler que pour le tensioactif B, seule la courbe d'étalonnage avec l'eau de lavage de Maghnia a été réalisée.

Les résultats de l'étalonnage du tensioactif A sont reportés sur les TABLEAUX III.4 et III.5. Quant à ceux du tensioactif B, ils sont reportés sur le TABLEAU III.6.

Afin de faciliter la détermination des concentrations micellaires critiques de chaque tensioactif, les courbes d'étalonnages sont tracées en échelle semi-logarithmique. Les FIGURES III.3 et III.4 représentent les courbes d'étalonnage à 20 et 60°C du tensioactif A avec les eaux de lavage de Mostaganem et Maghnia respectivement. La FIGURE III.5 donne, quant à elle, la courbe d'étalonnage du tensioactif B à 20 et 60°C avec l'eau de lavage de Maghnia.

TABLEAU III. 4 : Etalonnage du tensioactif A à 20 et 60°C à l'aide de l'eau de lavage de la bentonite de Mostaganem.

CONCENTRATION (mol / l)	T = 20°C		T = 60°C	
	Δh (cm)	γ (dyne / cm)	Δh (cm)	γ (dyne / cm)
0,05	13,8	38,24	11,8	32,82
0,025	14,9	41,28	13,1	36,44
0,0125	13,6	37,68	13,2	36,72
0,00625	14,8	41,01	12,8	35,60
0,003125	14,7	40,73	12,8	35,60
0,0015625	15,6	43,22	13,4	37,27
0,00078125	16,7	46,27	14,3	39,78
0,000390625	17,4	48,21	16,8	46,73
0	23,4	64,84	21,3	59,25

TABLEAU III. 5 : Etalonnage du tensioactif A à 20 et 60°C à l'aide l'eau de lavage de la bentonite de Maghnia.

CONCENTRATION (mol / l)	T = 20°C		T = 60°C	
	Δh (cm)	γ (dyne / cm)	Δh (cm)	γ (dyne / cm)
0,05	14	38,79	12,4	34,49
0,025	13,4	37,13	12,8	35,60
0,0125	13,2	36,57	12,8	35,60
0,00625	14,4	39,90	13,5	37,55
0,003125	14,4	39,90	13,4	37,27
0,0015625	17	47,10	15,3	42,56
0,00078125	20,2	55,97	19,2	53,40
0,000390625	23,4	64,83	21	58,41
0	24,5	67,88	21,9	60,91

TABLEAU III. 6 : Etalonnage du tensioactif B à 20 et 60°C à l'aide de l'eau de lavage de la bentonite de Maghnia.

CONCENTRATION (mol / l)	T = 20°C		T = 60°C	
	Δh (cm)	γ (dyne / cm)	Δh (cm)	γ (dyne / cm)
0,05	12	33,25	11,7	32,54
0,025	13	36,02	12,5	34,77
0,0125	12,5	34,63	12	33,38
0,00625	12,8	35,47	11,5	31,99
0,003125	13,5	37,40	12,4	34,49
0,0015625	16,6	46,00	16,3	45,34
0,00078125	20,8	57,63	19,3	53,68
0,000390625	23,4	64,83	21,1	58,69
0	24,5	67,90	21,9	60,91

La Concentration Micellaire Critique (CMC) est la concentration à partir de laquelle il y a formation de micelles. Cela veut dire qu'à partir de cette concentration, l'addition de tensioactif n'influe plus sur la concentration. Cette concentration se schématise sur la courbe d'étalonnage par un pallier de la tension superficielle. La détermination de la CMC est importante dans le cadre de ce travail. En effet, pour pouvoir suivre l'évolution de la concentration des tensioactifs, nous nous basons sur la tension superficielle. Si la concentration initiale de tensioactif est supérieure à la CMC, la tension superficielle restera constante jusqu'à cette concentration et ce malgré le fait que l'argile ait adsorbé une quantité de tensioactif. Ainsi, pour réaliser le suivi de la cinétique d'adsorption avec cette méthode, il faut prendre une concentration initiale en tensioactif inférieure à la CMC.

Les courbes des FIGURES III.3, III.4 et III.5 nous renseignent sur cette valeur. En effet, on observe que toutes ces courbes présentent deux tangentes dont l'une est parallèle à l'axe des abscisses. L'intersection de ces deux tangentes donne la CMC. Les valeurs des CMC obtenues sont consignées dans le TABLEAU III.7. On remarque que toutes ces CMC sont de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Les concentrations initiales des tensioactifs devront être inférieures à cette valeur.

TABLEAU III. 7 : CMC des tensioactifs A et B.

EAU DE LAVAGE	CMC DU TENSIOACTIF A (mol/l)		CMC DU TENSIOACTIF B (mol/l)	
	MOSTAGANEM	MAGHIA	MOSTAGANEM	MAGHIA
T = 20°C	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-	$3 \cdot 10^{-3}$
T = 60°C	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-	$5 \cdot 10^{-3}$

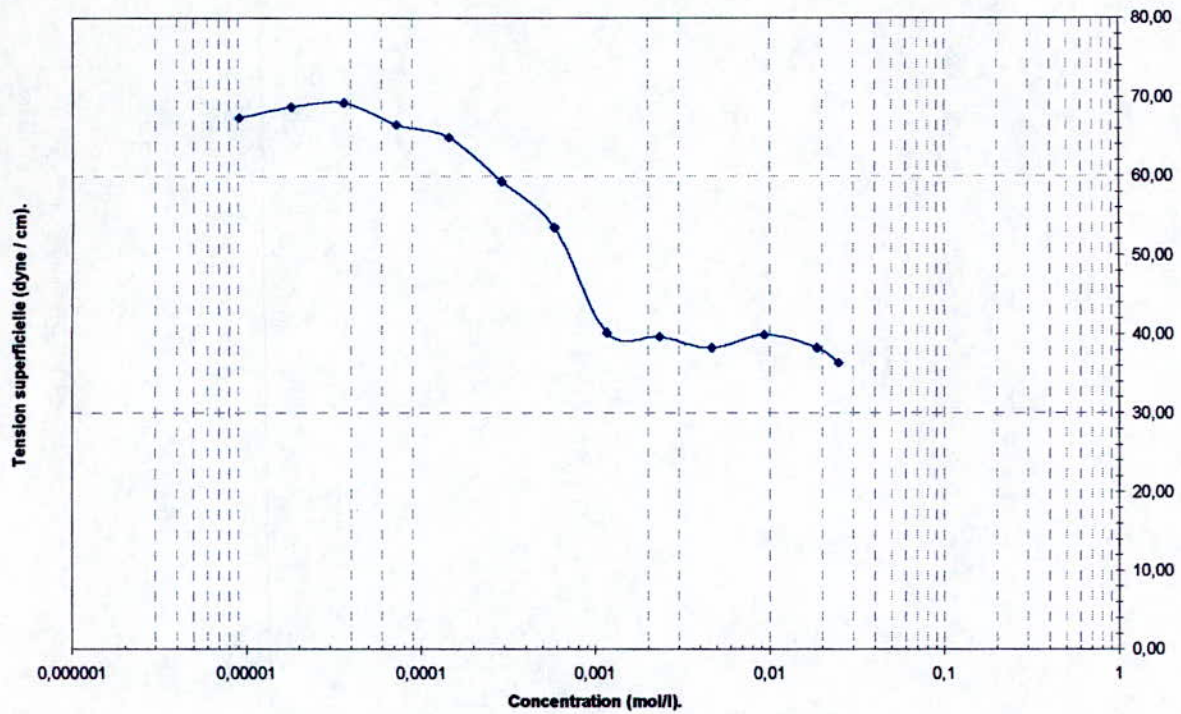


FIGURE III. 2 : Courbe détalonnage du tensioactif A à 20°C avec l'eau distillée.

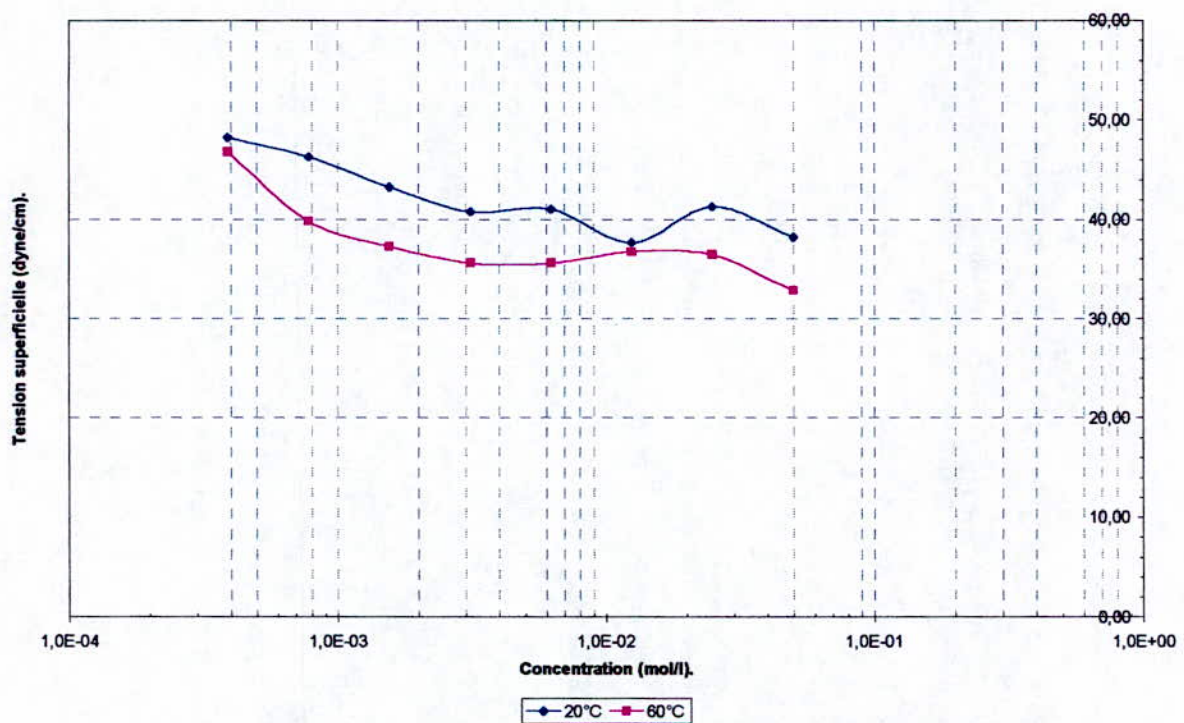


FIGURE III. 3 : Courbes d'étalonnage du tensioactif A à 20 et 60°C avec l'eau de lavage de Mostaganem.

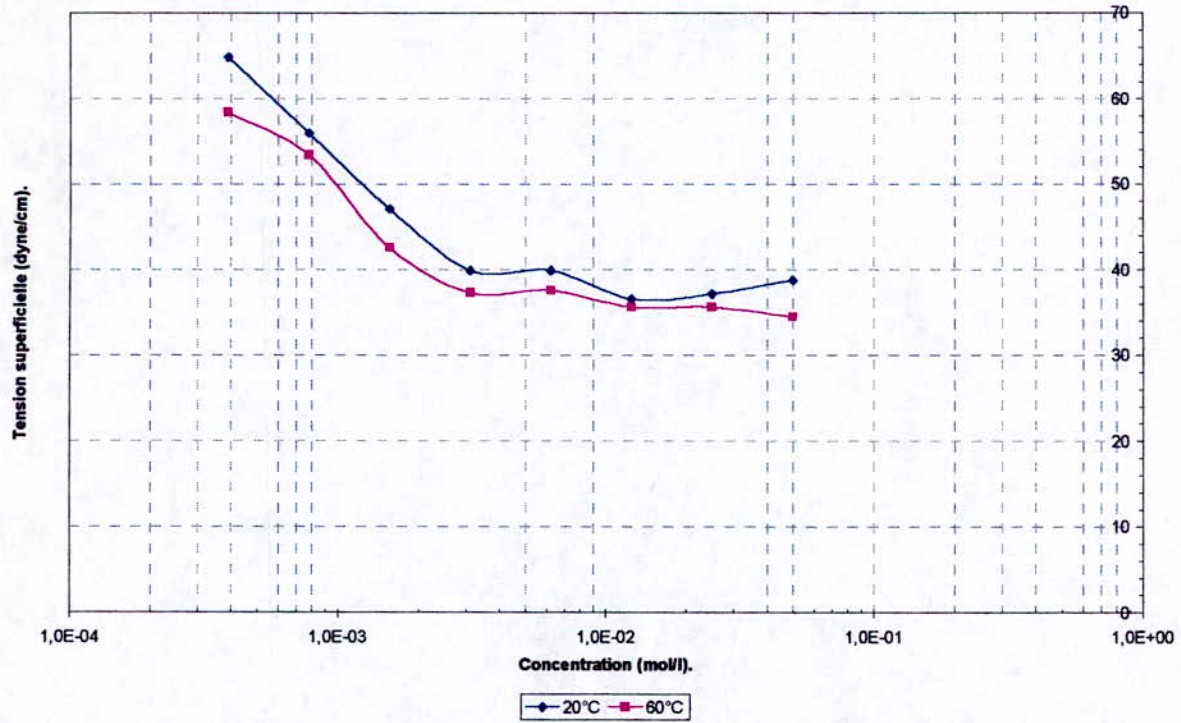


FIGURE III. 4 : Courbes d'étalonnages du tensioactif A à 20 et 60°C avec l'eau de lavage de Maghnia.

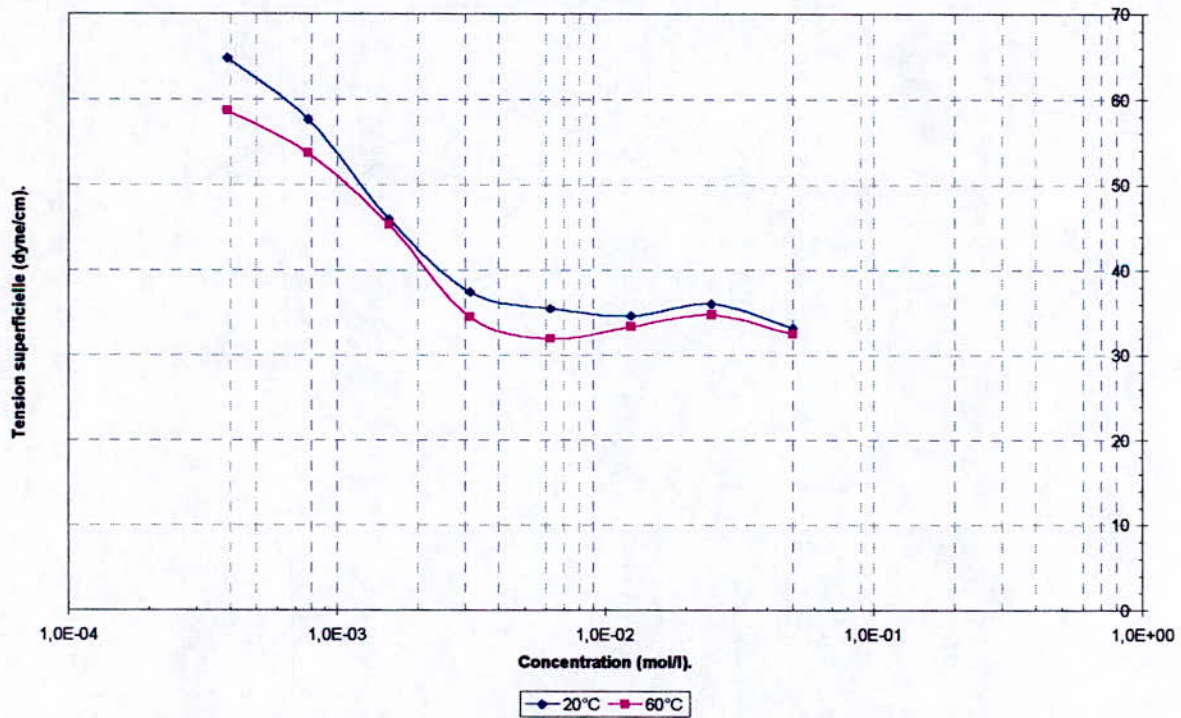


FIGURE III. 5 : Courbes d'étalonnages du tensioactif B à 20 et 60°C avec l'eau de lavage de Maghnia

III.6. Etude des interactions Argile – Agents de surface

Pour pouvoir suivre la cinétique d'adsorption de l'agent de surface sur les échantillons de bentonites, nous utilisons le dispositif expérimental de la FIGURE III.1. Le diamètre des échantillons est pris inférieur à $74\mu\text{m}$. Nous favoriserons au cours de cette partie la bentonite de Maghnia car elle paraît plus prometteuse en matière d'échange que Mostaganem. Ce choix est motivé par le fait que cette argile possède une bonne cristallinité, peu ou pas d'impuretés et une meilleure CEC par rapport à la bentonite de Mostaganem. En outre, les résultats obtenus pourront être extrapolés à la bentonite de Mostaganem.

L'échantillon d'argile étudié est plongé dans la solution de tensioactif à concentration déterminée. Le schéma du montage nécessaire à la réalisation de l'adsorption et à la mesure est celui de la FIGURE III.1. L'agitation est réalisée par le biais d'un barreau magnétique se mouvant grâce à une plaque magnétique. Le chauffage pour les expériences à 60°C est réalisé à l'aide de la circulation de l'eau du thermostat à travers la double paroi de la cellule. Ainsi, plusieurs expérimentations sont effectuées pour différentes concentrations initiales des tensioactifs A et B à 20°C et 60°C . La vitesse d'agitation a été fixée à 400 tr/mn . Le rapport solide/liquide est de $1 / 1000$. C'est pourquoi, nous avons mélangé $0,1\text{ g}$ d'argile avec 100 ml de solution. Ce rapport a été déterminé après plusieurs essais. En effet, des essais avec des rapports solide liquides de $1 / 10$ et de $1 / 5$ se sont révélés inefficaces avec le dispositif de mesure présent. Cela s'explique par le fait que la concentration en solide pour ces rapports est trop élevée. Ainsi, l'argile bouche le capillaire et empêche la mesure de se réaliser.

TABLEAU III. 8 : Résultats de la cinétique d'adsorption du tensioactif A à $2,5 \cdot 10^{-4}\text{ mol / l}$ par la bentonite de Mostaganem à 20 et 60°C .

TEMPS (mn)	T = 20°C		T = 60°C	
	Δh (cm)	γ (dyne / cm)	Δh (cm)	γ (dyne / cm)
0	20,7	57,35	20,2	56,19
0,5	24,9	68,99	21,3	59,25
1	25	69,27	22,5	62,58
1,5	25,5	70,65	23,1	64,25
2	25	69,27	22,3	62,03
3	24,9	68,99	22	61,19
5	24,8	68,71	22,5	62,58
10	24,9	68,99	22,8	63,42
20	25,3	70,10	23,1	64,25
40	24,9	68,99	22,6	62,86
60	-	-	23,2	64,53

TABLEAU III. 9 : Résultats des cinétiques d'adsorptions du tensioactif A à $5 \cdot 10^{-4}$ mol / l par la bentonite de Mostaganem à 20 et 60°C.

TEMPS (mn)	T = 20°C		T = 60°C	
	Δh (cm)	γ (dyne / cm)	Δh (cm)	γ (dyne / cm)
0	18,8	52,09	16,8	46,73
0,5	20,3	56,25	18,8	52,29
1	21,5	59,57	20,4	56,74
1,5	20,9	57,91	21,3	59,25
2	20,9	57,91	22,6	62,86
3	21,3	59,02	20,9	58,13
5	21,9	60,68	21,2	58,97
10	21,6	59,85	21,2	58,97
20	21,3	59,02	21,2	58,97
30	21,8	60,40	21,5	59,80
40	22,5	62,34	21,2	58,97
60	22,9	63,45	20,8	57,86
80	22,4	62,06	21,3	59,25

Aussi, nous avons établi différentes cinétiques d'adsorptions. La bentonite de Mostaganem a été mise en contact avec le tensioactif A aux concentrations de $2,5 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ mol / l à 20 et 60°C. Les résultats obtenus lors de ces expériences sont reportés dans le TABLEAU III.8. et III.9.

Les cinétiques d'adsorption du tensioactif A par la bentonite de Mostaganem sont représentées par les FIGURES III.5 et III.6. On remarque bien l'allure caractéristique de ces courbes. En effet, durant les premiers instants, l'adsorption augmente rapidement pour atteindre un palier. Ce palier correspond à la concentration d'équilibre.

Le palier d'équilibre pour une concentration initiale de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l est d'environ 69 dyne/cm à 20°C et de près de 63 dyne/cm pour 60°C. Quant aux valeurs obtenues pour une concentration initiale de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, elles sont d'environ 62 dyne/cm à 20°C et 58 dyne/cm à 60°C.

On peut également remarquer que l'équilibre est atteint, dans tous les cas aux environs de deux minutes d'agitation.

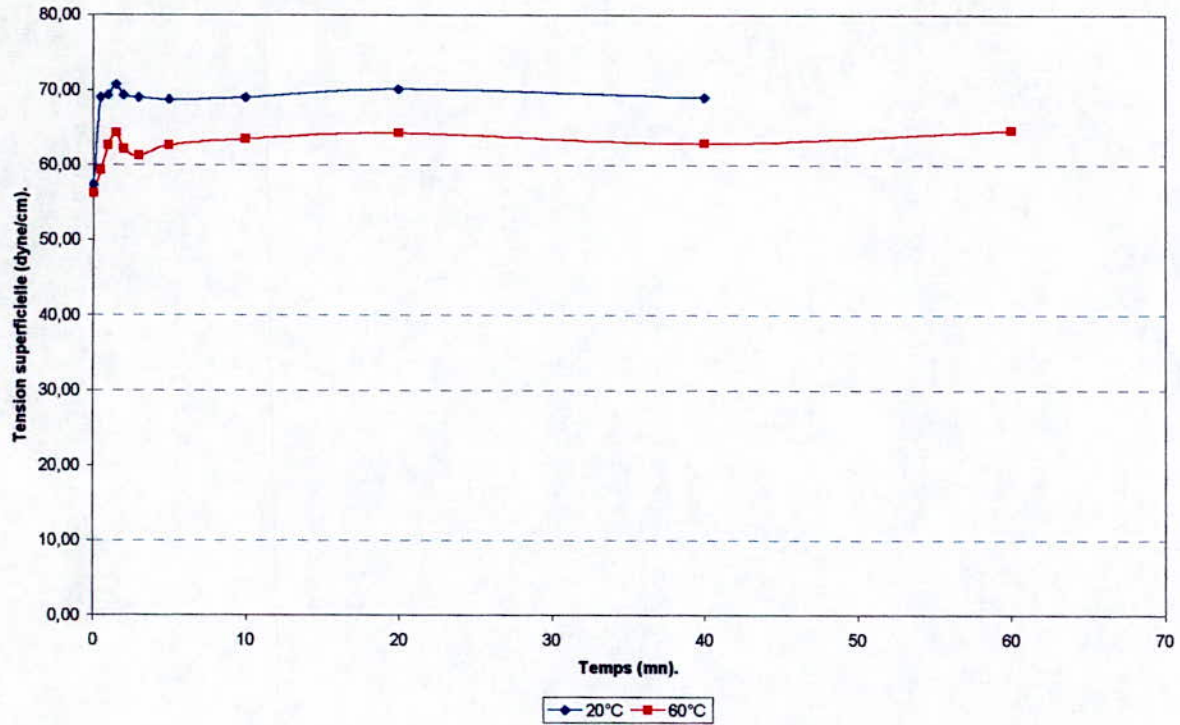


FIGURE III. 6 : Courbes des cinétiques d'adsorptions du tensioactif A à $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l sur la bentonite de Mostaganem à 20 et 60°C.

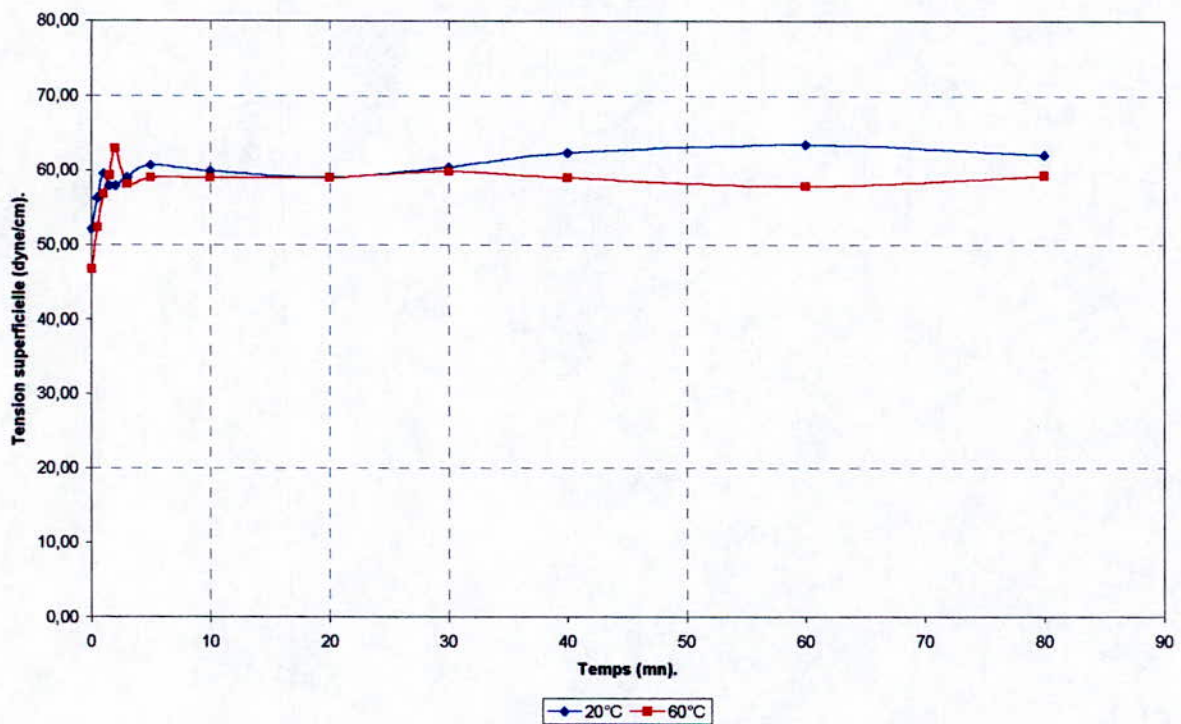


FIGURE III. 7 : Courbe des cinétiques d'adsorptions du tensioactif A à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l sur la bentonite de Mostaganem à 20 et 60°C.

Les cinétiques d'adsorption des tensioactifs A et B sur la bentonite de Maghnia ont été suivies. Les TABLEAUX III.10 et III.11 donnent les résultats obtenus pour des concentrations initiales de $9 \cdot 10^{-4}$ et $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20 et 60°C.

Les courbes des cinétiques ont été tracées et reportées sur les FIGURES III.7 et III.8. On observe que la valeur de la concentration d'équilibre est rapidement atteinte. En effet, en moins de 30 secondes, l'équilibre peut être considéré atteint. Ainsi, l'adsorption paraît être plus rapide pour la bentonite de Maghnia par rapport à celle de Mostaganem.

Pour une concentration initiale de $9 \cdot 10^{-4}$ mol/l, la tension superficielle à l'équilibre est d'environ 62 dyne/cm à 20°C et de 53,5 dyne/cm à 60°C. Aussi, ces tensions superficielles sont de 66,5 dyne/cm à 20°C et 65 dyne/cm à 60°C pour une concentration initiale de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

D'autres cinétiques ont été suivies. La concentration initiale du tensioactif A a été prise égale à $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l et $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C. Les résultats de ces expériences sont reportés sur le TABLEAU III.12. La FIGURE III.9 illustre les cinétiques obtenues. On remarque que la courbe représentant la cinétique pour une concentration de $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l présente des fluctuations importantes. Cela peut être interprété par le fait que cette concentration est proche de la CMC. Par ailleurs, on peut expliquer le fait que la croissance ne soit pas aussi flagrante que pour les courbes précédentes en remarquant que la valeur de cette concentration est supérieure à la CEC. En effet, la solution contient $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, donc 0,16 meq dans 100 ml. Par ailleurs, la CEC de Maghnia est d'environ 80 meq / 100 g d'argile. Elle est donc de 0,08 meq dans les 0,1 g d'argile présents dans la solution. Finalement, la concentration initiale équivaut au double de la CEC. Il est donc normal que les sites de l'argile se saturent rapidement et que l'on se retrouve avec un excès de tensioactif. La tension superficielle, de ce fait, variera très peu.

Ainsi, nous avons étudié les cinétiques d'adsorption à 20 et 60°C pour des concentrations initiales du tensioactif A égales au double de la CEC, à la CEC, au deux tiers de la CEC et au tiers de la CEC pour l'argile de Maghnia.

L'étude de l'adsorption du tensioactif B n'a concerné que l'argile de Maghnia. Nous avons considéré des concentrations initiales de $1,6 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-4}$ et $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Seules les deux premières concentrations ont été étudiées à 60°C. Les résultats de ces expériences sont reportés dans les TABLEAUX III.13, III.14 et III.15. Les courbes des cinétiques correspondantes sont reportées sur les FIGURES III.10, III.11 et III.12. Pour toutes ces courbes, l'équilibre est atteint en 30 secondes. Pour une concentration initiale de $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, les tensions superficielles à l'équilibre sont à 50 et 49,5 dyne/cm respectivement à 20 et 60°C. Aussi, ces tensions superficielles sont à 58 et 56,5 dyne/cm respectivement à 20 et 60°C pour une concentration initiale de $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Enfin, la tension superficielle à l'équilibre pour $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l est à environ 65 dyne/cm à 20°C.

Toutes les tensions superficielles à l'équilibre sont reportées sur le TABLEAU III.16. Celles-ci peuvent nous donner les concentrations d'équilibre. Pour cela, il nous faut nous reporter aux courbes d'étalonnages. Aussi, nous avons tracé ces courbes dans un intervalle plus réduit afin de minimiser les erreurs de lectures. Les FIGURES III.13, III.14 et III.15 représentent ces nouveaux tracés des courbes d'étalonnages des tensioactif A et B. Ainsi, par une simple lecture sur ces courbes, on déduit à partir des tensions superficielles, les concentrations d'équilibres des différents systèmes. Les résultats obtenus sont reportés sur le TABLEAU III.16.

TABLEAU III. 10 : Résultats des cinétiques d'adsorptions du tensioactif A à $9 \cdot 10^{-4}$ mol / l par la bentonite de Maghnia à 20 et 60°C.

TEMPS (mn)	T = 20°C		T = 60°C	
	Δh (cm)	γ (dyne / cm)	Δh (cm)	γ (dyne / cm)
0	15,7	43,50	15,7	43,67
0,25	17,9	49,60	19,2	53,41
0,5	17,7	49,04	19,4	53,96
1	19,1	52,92	19,5	54,24
1,5	19,1	52,92	19,6	54,52
2	22,5	62,34	19,6	54,52
3	22,6	62,62	19,6	54,52
5	22,8	63,17	19,6	54,52
10	23,2	64,28	19,5	54,24
20	22,5	62,34	19,1	53,13
40	22,5	62,34	19,1	53,13
60	22,8	63,17	19,1	53,13

TABLEAU III. 11 : Résultats des cinétiques d'adsorptions du tensioactif A à $5 \cdot 10^{-4}$ mol / l par la bentonite de Magnia à 20 et 60°C.

TEMPS (mn)	T = 20°C		T = 60°C	
	Δh (cm)	γ (dyne / cm)	Δh (cm)	γ (dyne / cm)
0	18,8	52,09	16,8	46,73
0,25	23,5	65,11	19,7	54,80
0,5	23,7	65,67	22,7	63,14
1	23,9	66,22	23,4	65,09
1,5	23,7	65,67	23,4	65,09
2	23,9	66,22	23,5	65,37
3	23,4	64,84	23,4	65,09
5	23,1	64,00	23,4	65,09
10	24,2	67,05	23,4	65,09
20	23,8	65,94	23,4	65,09
40	24,2	67,05	23,4	65,09
60	23,8	65,94	23,4	65,09

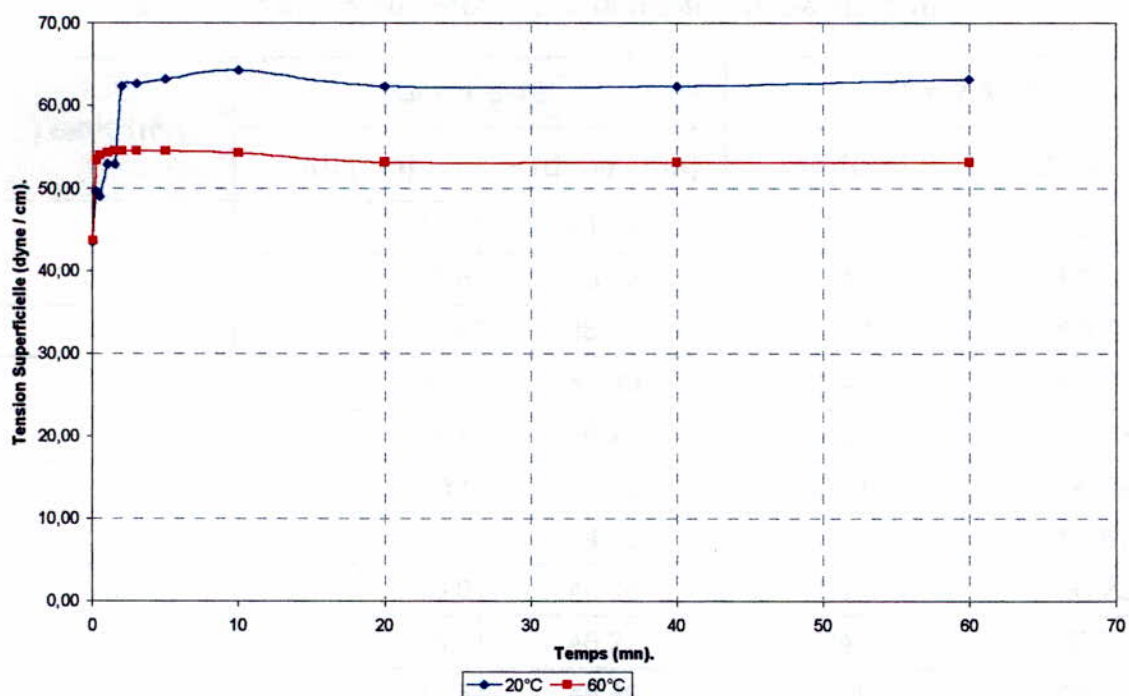


FIGURE III. 8 : Courbes des cinétiques d'adsorptions du tensioactif A à $9 \cdot 10^{-4}$ mol/l sur la bentonite de Maghnia à 20 et 60°C.

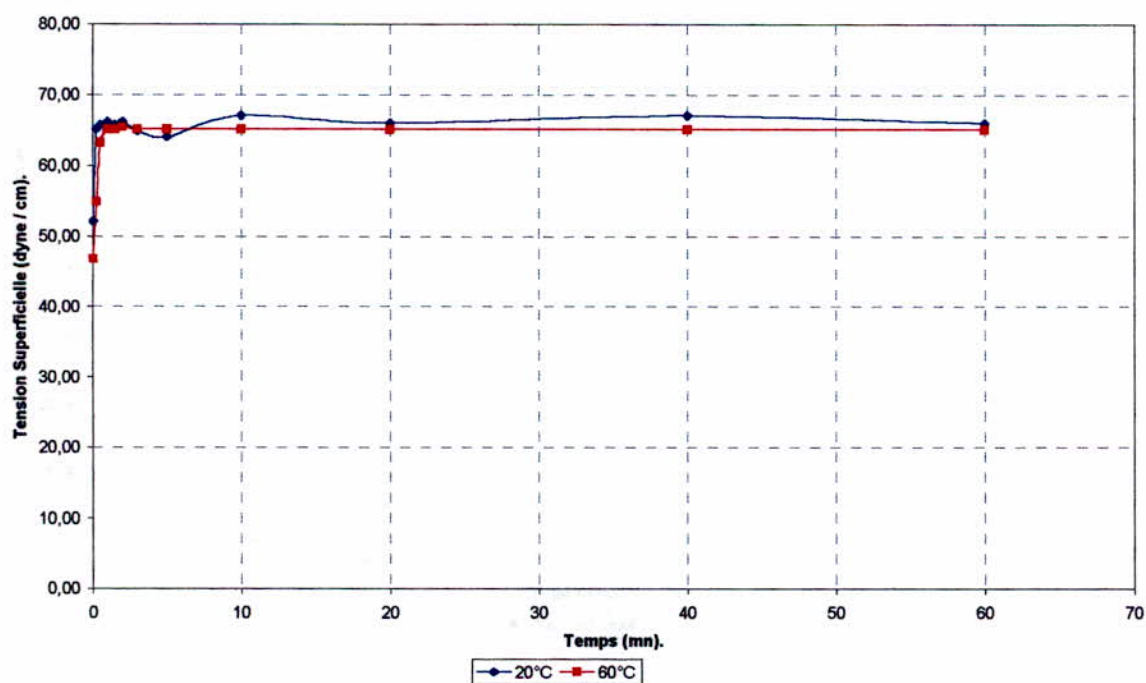


FIGURE III. 9 : Courbes des cinétiques d'adsorptions du tensioactif A à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l sur la bentonite de Maghnia à 20 et 60°C.

TABLEAU III. 13 : Résultats des cinétiques d'adsorptions du tensioactif B à $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol / l par la bentonite de Maghnia à 20 et 60°C.

TEMPS (mn)	T = 20°C		T = 60°C	
	Δh (cm)	γ (dyne / cm)	Δh (cm)	γ (dyne / cm)
0	15,5	42,95	16,6	46,17
0,25	16	44,33	18,8	52,29
0,5	18,4	50,98	18,7	52,01
1	17,3	47,93	18,8	52,29
1,5	18	49,87	18,1	50,35
2	17,9	49,60	18	50,07
3	18,2	50,43	17,8	49,51
5	17,6	48,77	17,8	49,51
10	17,8	49,32	17,8	49,51
20	18,3	50,70	17,8	49,51
40	17,6	48,77	17,8	49,51
60	18,3	50,70	17,8	49,51

TABLEAU III. 14 : Résultats des cinétiques d'adsorptions du tensioactif B à $8 \cdot 10^{-4}$ mol / l par la bentonite de Maghnia à 20 et 60°C.

TEMPS (mn)	T = 20°C		T = 60°C	
	Δh (cm)	γ (dyne / cm)	Δh (cm)	γ (dyne / cm)
0	18,6	51,54	18,3	50,90
0,25	19,1	52,92	19,2	53,41
0,5	19,1	52,92	19,6	54,52
1	20,3	56,25	20,2	56,19
1,5	21,3	59,02	20,2	56,19
2	20,6	57,08	20,1	55,91
3	20,9	57,91	20,1	55,91
5	20,5	56,80	20,2	56,19
10	20,7	57,35	20,1	55,91
20	21	58,19	20,2	56,19
40	20,9	57,91	20,3	56,46
60	21,1	58,46	20,3	56,46

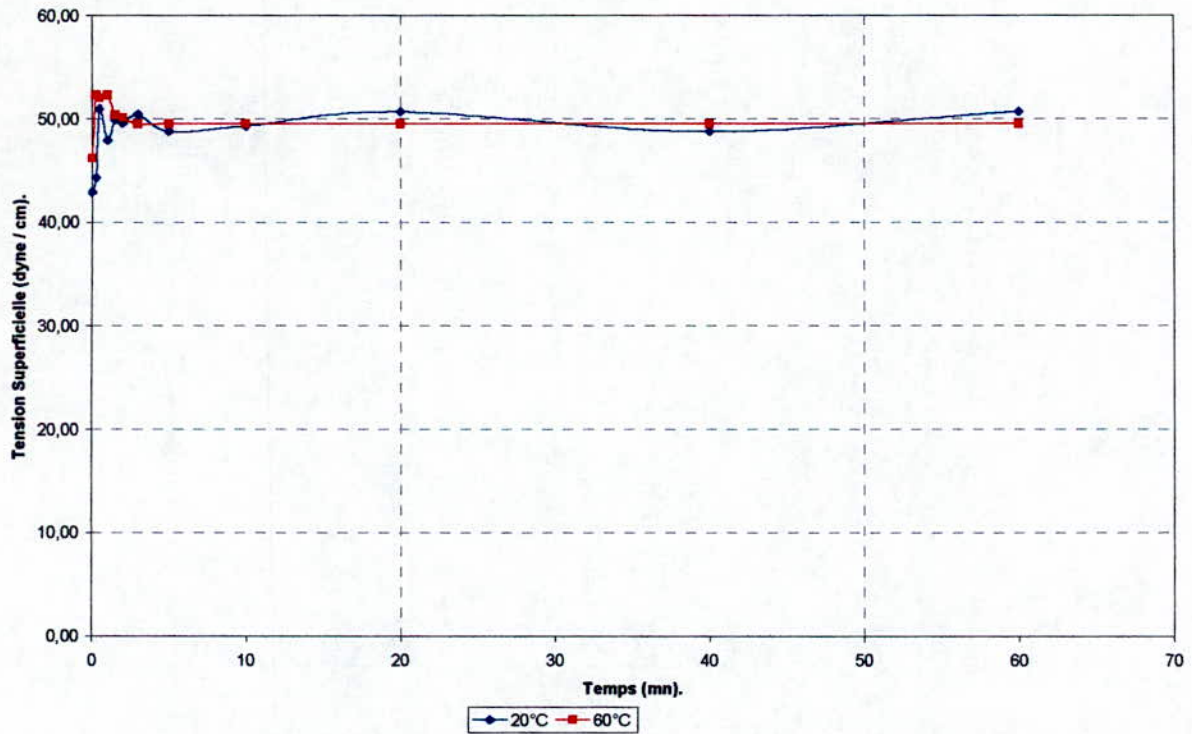


FIGURE III. 11 : Courbes des cinétiques d'adsorptions du tensioactif B à $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l sur la bentonite de Maghnia à 20 et 60°C.

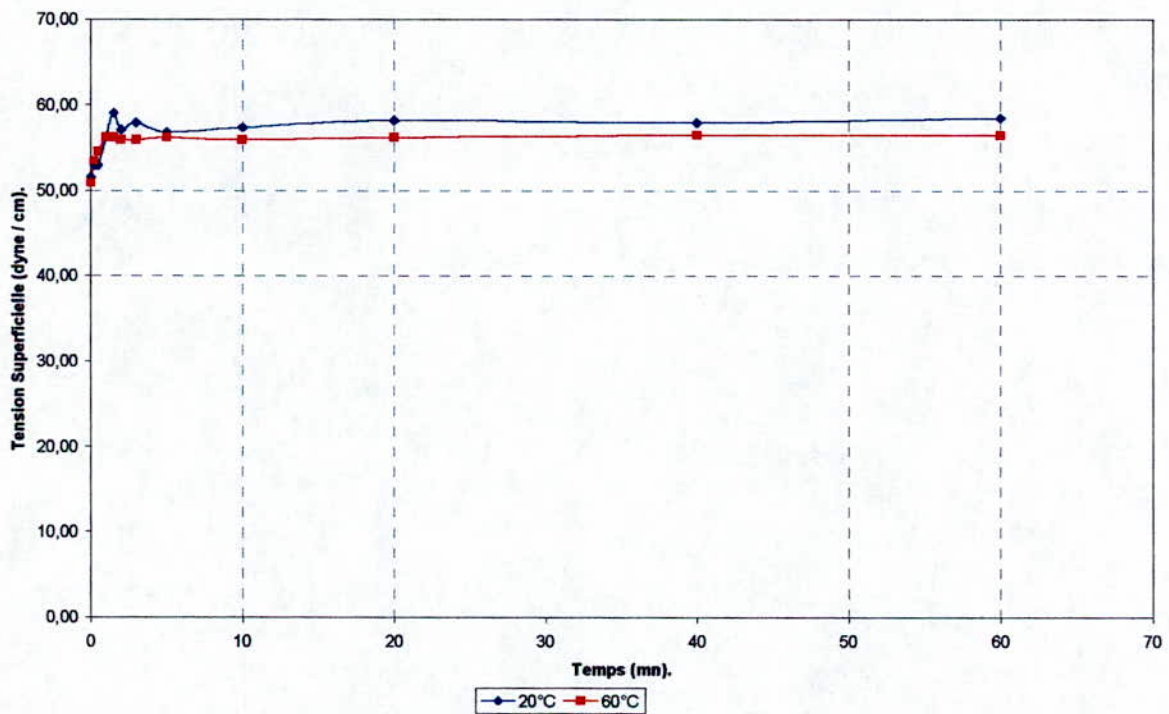


FIGURE III. 12 : Courbes des cinétiques d'adsorptions du tensioactif B à $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l sur la bentonite de Maghnia à 20 et 60°C.

TABLEAU III. 15 : Résultats des cinétiques d'adsorptions du tensioactif B à $4 \cdot 10^{-4}$ mol / l par la bentonite de Maghnia à 20 °C.

TEMPS (mn)	Δh (cm)	γ (dyne / cm)
0	20,8	57,63
0,25	22	60,96
0,5	22,3	61,79
1	23,5	65,11
1,5	23,6	65,39
2	23,7	65,67
3	23,5	65,11
5	23,5	65,11
10	23,7	65,67
20	23,5	65,11
40	23,5	65,11
60	23,9	66,22

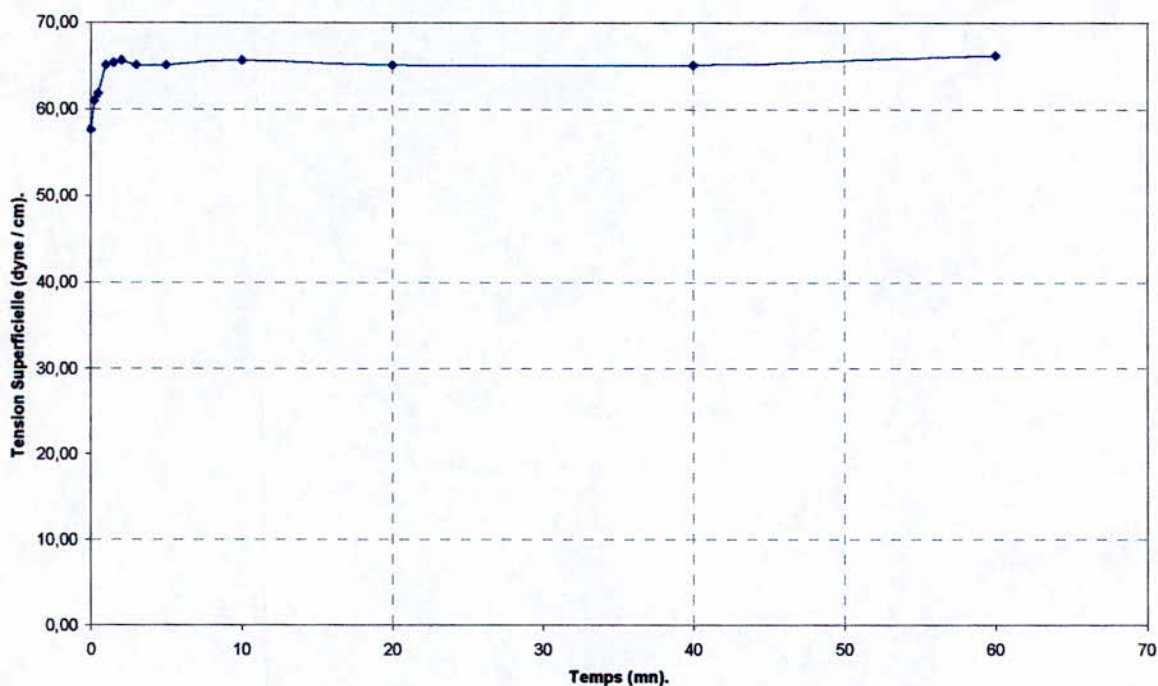


FIGURE III. 13 : Courbe de la cinétique d'adsorption du tensioactif B à $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l sur la bentonite de Maghnia à 20°C.

TABLEAU III. 16 : Valeurs des concentrations d'équilibre et adsorbées pour les différents systèmes étudiés.

	Bentonite	T (°C)	C _i (mol/l)	γ _{eq} (dyne/cm)	C _{eq} (mol/l)	(C _i - C _{eq}) (mol/l)	Γ (meq/100g)	
T E N S I O A C T I F A	M O S T A G A N E M	20	5 10 ⁻⁴	62	2,2 10 ⁻⁴	2,8 10 ⁻⁴	28	
			2,5 10 ⁻⁴	68	0	2,5 10 ⁻⁴	25	
		60	5 10 ⁻⁴	58	1,5 10 ⁻⁴	3,5 10 ⁻⁴	35	
			2,5 10 ⁻⁴	62	0	2,5 10 ⁻⁴	25	
	T E N S I O A C T I F B	M A G H N I A	20	1,6 10 ⁻³	46,2	8,6 10 ⁻⁴	7,4 10 ⁻⁴	74
				9 10 ⁻⁴	62	1,7 10 ⁻⁴	7,3 10 ⁻⁴	73
				5 10 ⁻⁴	66,5	4,8 10 ⁻⁵	4,5 10 ⁻⁴	45,2
				2,5 10 ⁻⁴	66,5	4,8 10 ⁻⁵	2 10 ⁻⁴	20
60			9 10 ⁻⁴	53,5	3,2 10 ⁻⁴	5,8 10 ⁻⁴	58	
			5 10 ⁻⁴	65	0	5 10 ⁻⁴	50	
			20	1,6 10 ⁻³	50	6,4 10 ⁻⁴	9,6 10 ⁻⁴	96
				8 10 ⁻⁴	58	3,3 10 ⁻⁴	4,7 10 ⁻⁴	47
60	4 10 ⁻⁴	65	9,2 10 ⁻⁴	3,1 10 ⁻⁴	31			
	1,6 10 ⁻³	49,5	4 10 ⁻⁴	1,2 10 ⁻³	120			
			8 10 ⁻⁴	56,5	2,6 10 ⁻⁴	8 10 ⁻⁴	80	

Avec :

T : Température de l'expérience (°C).*C_i* : Concentration initiale en tensioactif (mol/l).*C_{eq}* : Concentration du tensioactif à l'équilibre (mol/l).*γ_{eq}* : Tension superficielle de la solution à l'équilibre (dyne/cm).*Γ* : Quantité de tensioactif adsorbée = (C_i - C_{eq}) × V_{solution} × 100 / m_{argile} (meq / 100 g d'argile).*V_{solution}* : Volume de la solution = 0,1 l.*m_{argile}* : Masse d'argile = 0,1 g.

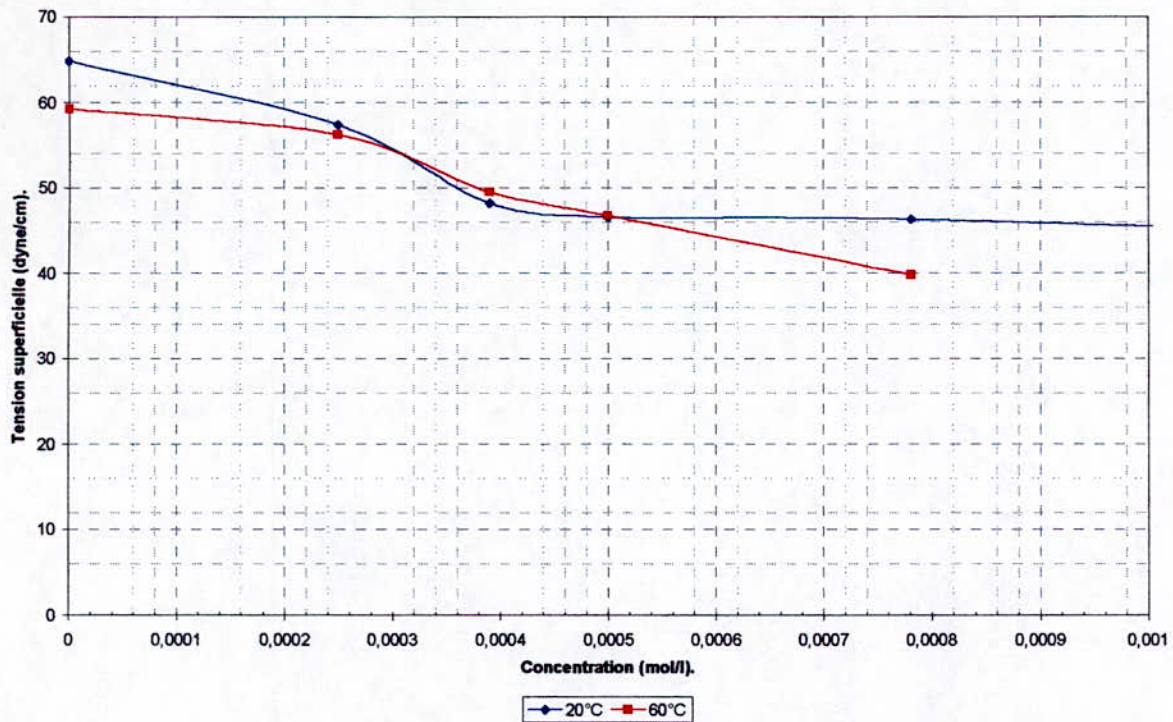


FIGURE III. 14 : Courbes d'étalonnages du tensioactif A à 20 et 60°C avec l'eau de lavage de Mostaganem.

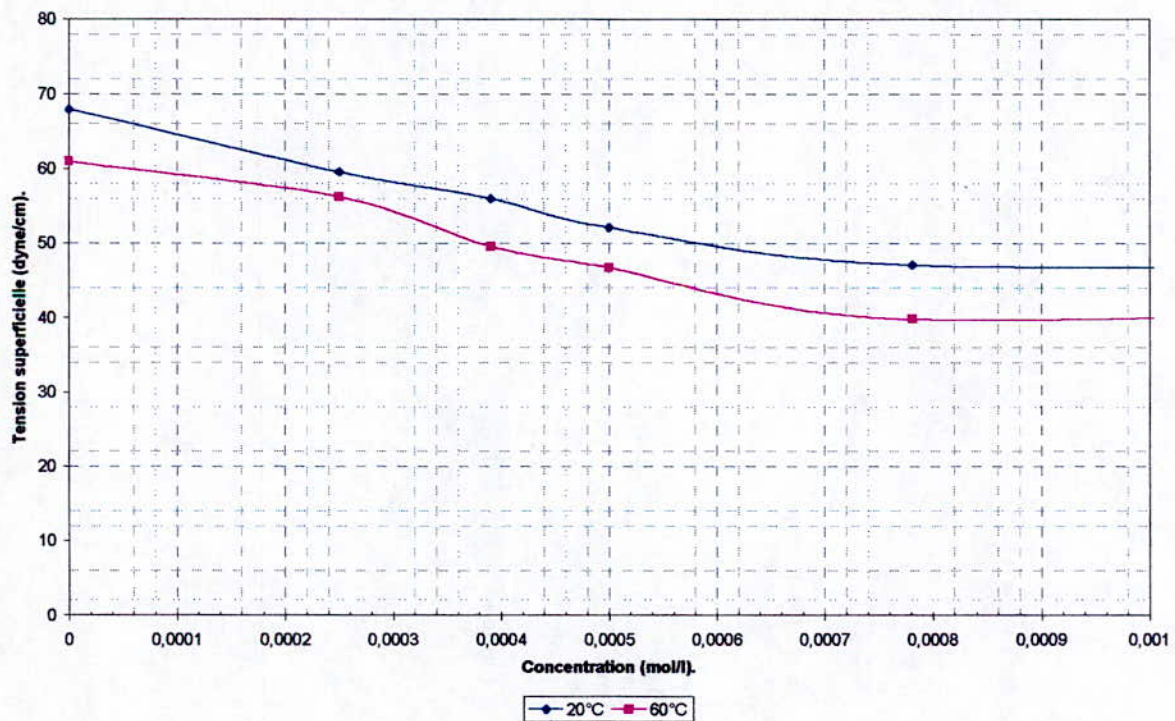


FIGURE III. 15 : Courbes d'étalonnages du tensioactif A à 20 et 60°C avec l'eau de lavage de Maghnia.

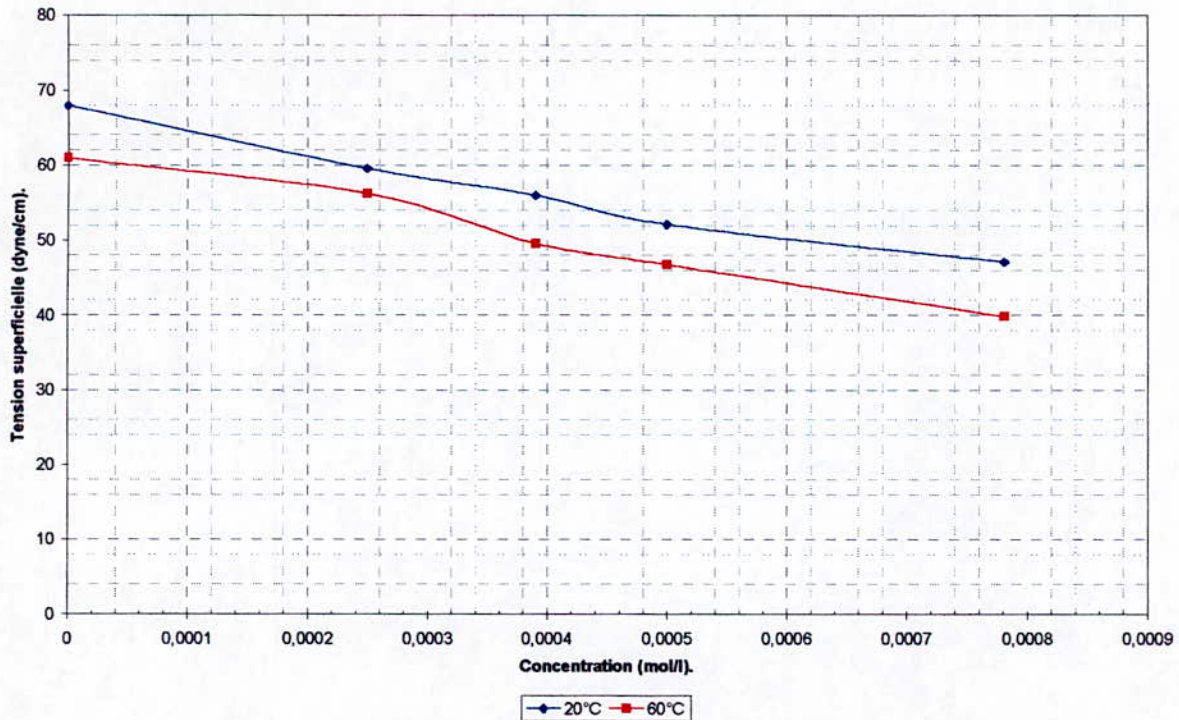


FIGURE III. 16 : Courbes d'étalonnages du tensioactif B à 20 et 60°C avec l'eau de lavage de Maghnia.

Le TABLEAU III.16 nous renseigne sur le comportement de chaque système. La première remarque est que les quantités adsorbées par les bentonites de Mostaganem sont inférieures à celles de Maghnia. En effet, si l'on compare les quantités adsorbées par les bentonites de Mostaganem et de Maghnia pour des concentrations initiales égales à leurs CEC respectives (58 meq/100g pour Mostaganem et 80 meq/100g pour Maghnia) on relève que la quantité de tensioactif A adsorbée par Maghnia à 20°C est de 73 meq/100g, soit 91% de sa CEC, tandis que celle adsorbée par l'argile de Mostaganem est de 28 meq/100g, soit 50% de sa CEC.

Par ailleurs, il faut noter que la température favorise en général l'adsorption. C'est le cas, par exemple, pour la bentonite de Maghnia, pour une concentration initiale de tensioactif B égale à sa CEC ($8 \cdot 10^{-4}$ mol/l). La quantité adsorbée passe de 47 meq/100g à 20°C à 80 meq/100g à 60°C.

En outre, les concentrations en tensioactif A qui sont supérieures à la CEC de Maghnia, ne donnent pas de meilleurs résultats que si on prend une concentration initiale égale à la CEC ou légèrement inférieure. C'est le cas des concentrations initiales de tensioactif A à 20°C pour l'argile de Maghnia égales à $1,6 \cdot 10^{-3}$ et $9 \cdot 10^{-4}$ mol/l qui donnent la quantité adsorbée de 74 meq/100g. Ceci s'explique naturellement par le fait que la quantité adsorbée ne peut être supérieure à la capacité d'échange.

Les meilleurs résultats en quantité de tensioactif adsorbée semblent résulter du tensioactif B. Néanmoins, les quantités trouvées ne paraissent pas logiques. En effet, pour une concentration initiale de $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol/l, la quantité adsorbée est de 96 meq/100g à 20°C et de 120 meq/100g à 60°C. Soit des valeurs respectivement 1,2 et 1,5 fois supérieures à la CEC de la bentonite de Maghnia. Ceci peut être expliqué par une probable erreur d'expérience. Par contre, pour des valeurs

de concentrations initiales inférieures et équivalentes, le tensioactif A donne de meilleurs résultats. C'est le cas des concentrations égales à la CEC (environ $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l) et deux fois inférieures (environ $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Le tensioactif A est adsorbée près d'une fois et demi plus que le tensioactif B.

En général, les résultats obtenus avec le tensioactif A nous paraissent plus rigoureux et plus constants que le tensioactif B. Les quantités adsorbées sont logiques et l'équilibre est en trente secondes. Des concentrations initiales égales à la CEC ou légèrement inférieures semblent suffire pour donner de bons résultats d'adsorption.

Enfin, les deux tensioactifs nous paraissent bons pour obtenir un maximum de quantité adsorbée. Néanmoins, le fait d'avoir étudié plus de concentrations pour le tensioactif A et vu la logique de ses résultats, notre choix se portera pour le reste de cette étude sur le tensioactif A.

Les résultats concernant la quantité de tensioactif adsorbée obtenus par la méthode de la pression maximale de bulle ont été vérifiée par spectroscopie UV. Ainsi, des échantillons des solutions à l'équilibre ont été analysés par un spectromètre UV PERKIN ELMER Lambda 2. Un balayage des longueurs d'onde a permis d'obtenir des pics à 262,4 nm pour les deux tensioactifs. Afin de pouvoir connaître les valeurs des concentrations en tensioactif à partir des densités optiques, deux courbes d'étalonnages concernant chaque tensioactif ont été tracées. Ces courbes ont été élaborées à partir des résultats contenus dans le TABLEAU III.17. Les courbes d'étalonnages sont données par les FIGURES III.17 et III.18.

Les valeurs des densités optiques des solutions à l'équilibre sont regroupées dans le TABLEAU III.18.

TABLEAU III. 17 : Valeurs des densités optiques à différentes concentrations des tensioactifs A et B.

TENSIOACTIF A		TENSIOACTIF B	
Concentration (mol/l)	Densité Optique	Concentration (mol/l)	Densité Optique
0	0,1963	0	0,3581
10^{-4}	0,2047	$2 \cdot 10^{-4}$	0,3141
$2 \cdot 10^{-4}$	0,1922	$4 \cdot 10^{-4}$	0,3507
$5 \cdot 10^{-4}$	0,2025	$8 \cdot 10^{-4}$	0,5245
$8 \cdot 10^{-4}$	0,1936	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,8499
$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,2076	$6,4 \cdot 10^{-4}$	1,9057

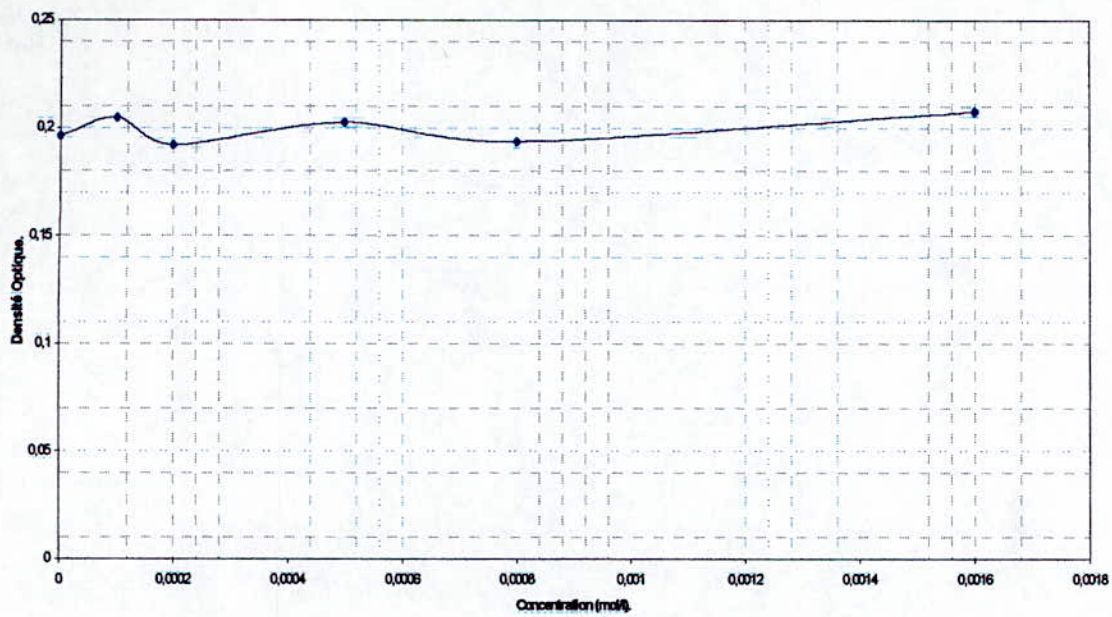


FIGURE III. 17 : Courbes d'étalonnages du tensioactif A par spectrométrie UV.

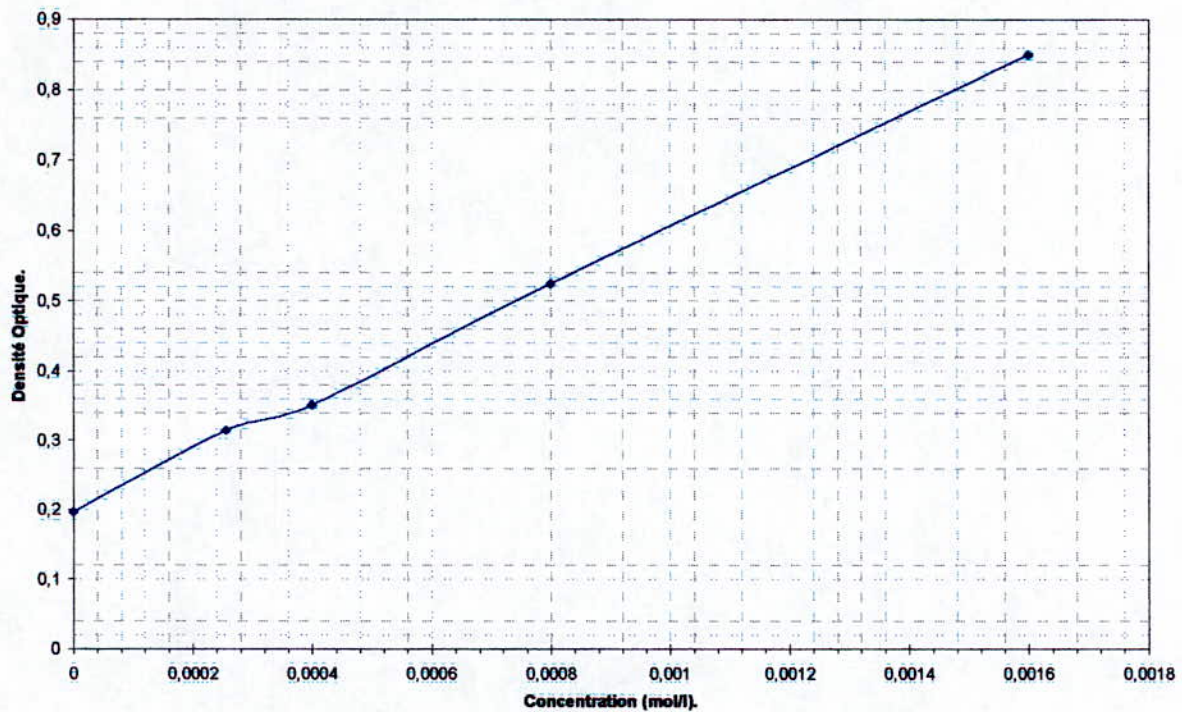


FIGURE III. 18 : Courbes d'étalonnages du tensioactif B par spectrométrie UV.

TABLEAU III. 18 : Valeurs des concentrations d'équilibre et adsorbées pour les différents systèmes étudiés.

Bentonite		T (°C)	C _i (mol/l)	D. O.	C _{eq} (mol/l)	(C _i - C _{eq}) (mol/l)	Γ (meq/100g)
TENSIOACTIF A	MOSTAGANEM	20	5 10 ⁻⁴	0,1875	-	-	-
			2,5 10 ⁻⁴	0,2697	-	-	-
		60	5 10 ⁻⁴	0,1981	0	5 10 ⁻⁴	50
			2,5 10 ⁻⁴	0,2429	-	-	-
	MAGHNA	20	1,6 10 ⁻³	0,5207	-	-	-
			9 10 ⁻⁴	0,2548	-	-	-
			5 10 ⁻⁴	0,3039	-	-	-
			2,5 10 ⁻⁴	0,6366	-	-	-
60		9 10 ⁻⁴	0,1851	-	-	-	
		5 10 ⁻⁴	0,2770	-	-	-	
TENSIOACTIF B	20	1,6 10 ⁻³	0,3539	4,24 10 ⁻⁴	1,18 10 ⁻³	118	
		8 10 ⁻⁴	0,3519	4,16 10 ⁻⁴	3,84 10 ⁻⁴	38,4	
		4 10 ⁻⁴	0,3965	5,2 10 ⁻⁴	-1,2 10 ⁻⁴	-	
	60	1,6 10 ⁻³	0,4548	6,48 10 ⁻⁴	9,52 10 ⁻⁴	95,2	
		8 10 ⁻⁴	0,3498	4 10 ⁻⁴	4 10 ⁻⁴	40	

Avec :

T : Température de l'expérience (°C).*C_i* : Concentration initiale en tensioactif (mol/l).*C_{eq}* : Concentration du tensioactif à l'équilibre (mol/l).*D.O.* : Densité Optique de la solution à l'équilibre (dyne/cm).*Γ* : Quantité de tensioactif adsorbée = $(C_i - C_{eq}) \times V_{solution} \times 100 / m_{argile}$ (meq / 100 g d'argile).*V_{solution}* : Volume de la solution = 0,1 l.*m_{argile}* : Masse d'argile = 0,1 g.

Les courbes d'étalonnages des tensioactifs devraient être linéaires. La courbe qui concerne le tensioactif A ne présente pas l'allure attendue (voir FIGURE III.17). Au contraire, elle oscille dans

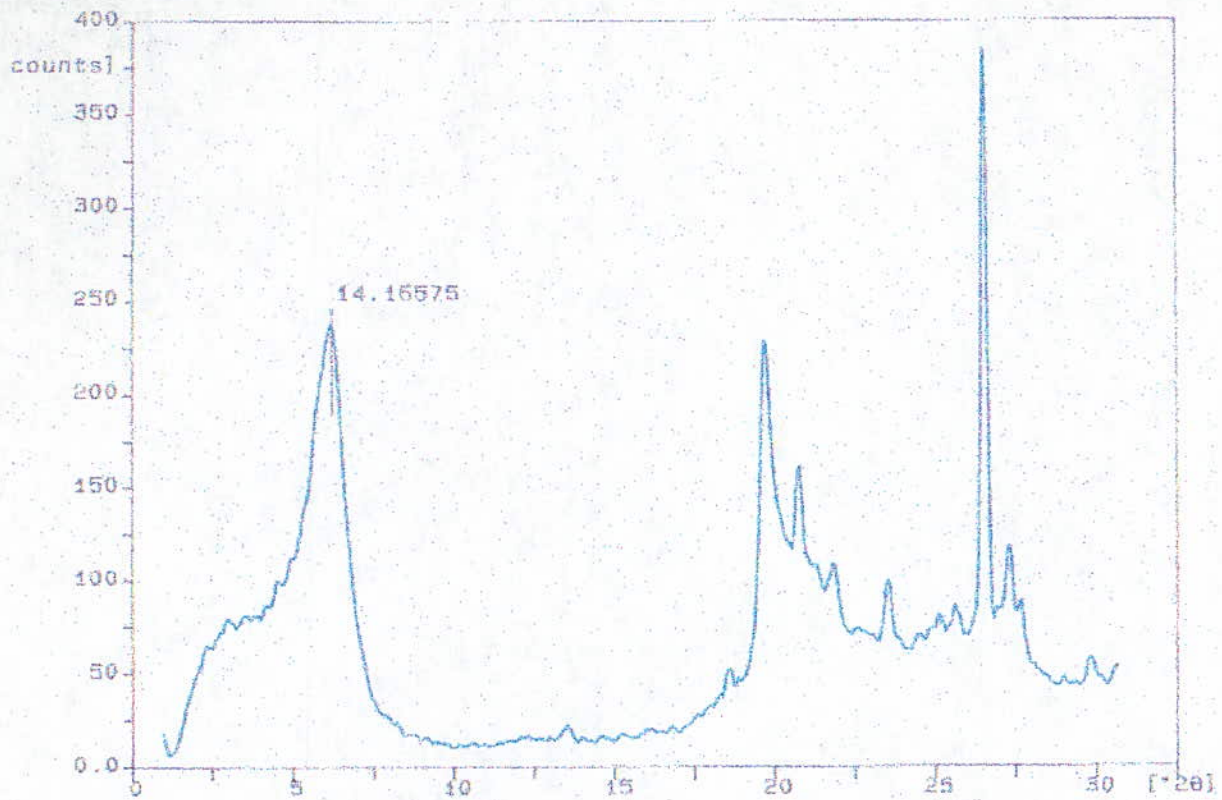


FIGURE III. 19 : Diffractogramme de l'argile organophile synthétisée Orga0.

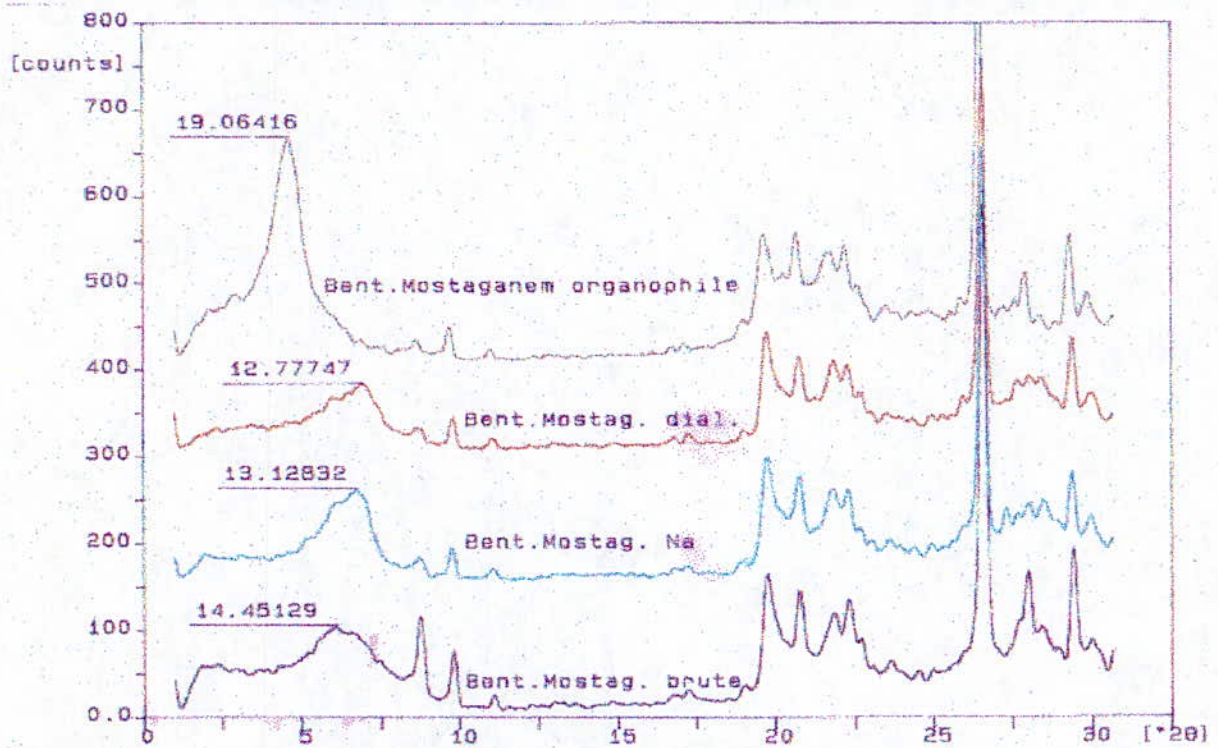


FIGURE III. 20 : Diffractogramme de la bentonite de Mostaganem à l'état brut et à différents traitements (sodification, dialyse et Orga 1).

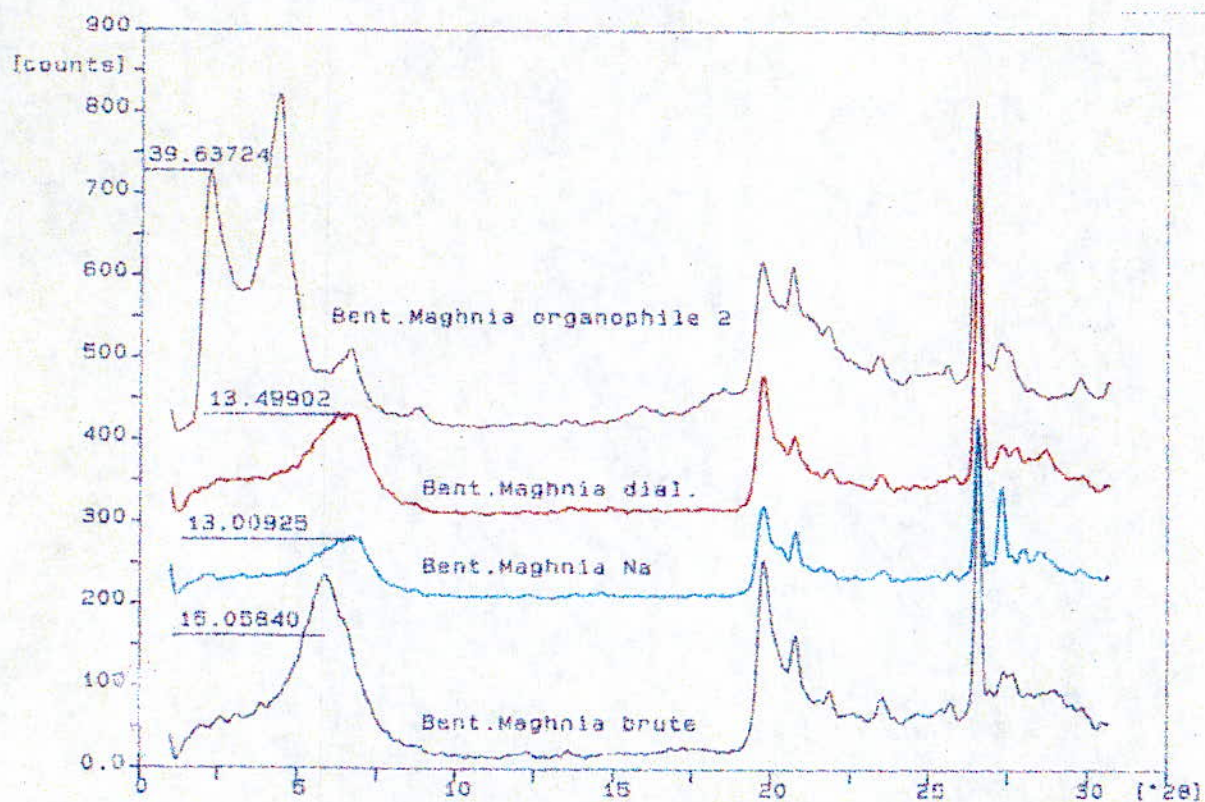


Figure III. 21 : Diffractogramme de la bentonite de Maghnia à l'état brut et à différents traitements (sodification, dialyse et Orga 2).

Essais de substitutions de l'argile organophile du commerce dans les boues de forage à émulsion inverse

Les boues de forage à émulsion inverse sont des boues constituées d'huile en grande proportion et d'eau. L'émulsion résultante est du type « eau dans l'huile ». En outre, ce type de boues est composé d'autres additifs tel que les émulsifiants, le saponifiant, le réducteur de filtrat et enfin le viscosifiant. L'argile organophile, ajoutée comme additif à la boue, joue principalement le rôle de viscosifiant. Notons qu'elle a aussi un rôle de réducteur de filtrat.

Nous nous proposons d'étudier deux systèmes commerciaux de boues émulsionnées. Il s'agit des systèmes Versadrill et Carbodrill. Nous nous intéresserons particulièrement à deux compositions de ces systèmes. Les compositions 80/20 et 50/50. Aussi, les systèmes conventionnels subiront une série de tests normalisés. Enfin, il sera procédé à des essais de substitution des argiles commerciales par nos argiles de synthèse.

IV.1. Les appareils de mesure

Pour la détermination des propriétés des boues, nombre de mesures normalisées doivent être menées. Pour les réaliser, nous avons recours à un appareillage normalisé. Les appareils de mesure les plus courants sont le densimètre, le rhéomètre Fann, le filtre presse Haute Pression /Haute Température, le distillateur à boue, l'appareil de mesure de la stabilité électrique et enfin la cellule Haute Température et Rotative (Hot Rolling). Pour cela, nous avons jugé utile de présenter pour chacun de ces appareils son principe et son mode opératoire.

IV.1.1. Le densimètre (Garcia et Parigot 1968)

IV.1.1.1. Principe

Le densimètre employé est de type Baroïd. Le principe de ce densimètre est analogue à celui de la balance romaine.

IV.1.1.2. Protocole opératoire

Le protocole opératoire est le suivant :

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

IV.1.1.3. Etalonnage

Le densimètre peut être étalonné de la façon suivante :

- Remplir le godet d'eau pure ;
- Placer le curseur sur la densité 1,00 (ou 8,33 si la balance est graduée en lb \ gal) ;
- Si le bras n'est pas horizontal, ajouter ou retirer de la tare en extrémité de bras.

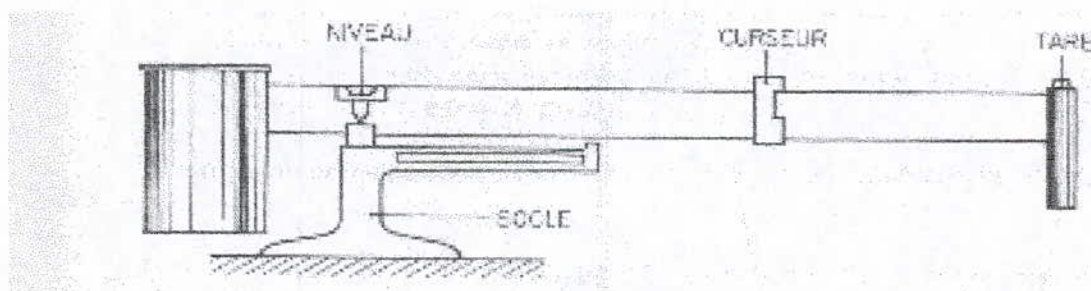


FIGURE IV. 1 : Schéma d'une balance à boue (Garcia et Parigot 1968).

IV.1.2. Le rhéomètre Fann (Garcia et Parigot 1968)

IV.1.2.1. Principe

Le viscosimètre employé est du type Fann 35SA. Il s'agit d'un appareil à cylindres coaxiaux dont le rotor est entraîné à l'aide d'un moteur électrique. On mesure la résistance au cisaillement de la boue contenue dans un godet dans lequel on immerge les cylindres coaxiaux. On lit sur un cadran gradué la résistance au cisaillement à différentes vitesses de rotation de rotor.

IV.1.2.2. Protocole opératoire

Le protocole opératoire est le suivant :

- Agiter la boue dans le godet du rhéomètre durant 5 mn à l'aide d'un agitateur ;
- Immerger les cylindres coaxiaux (l'appareil est muni d'un système de coulisse avec une molette de blocage) jusqu'à ce que le trait-repère du rotor affleure la surface de la boue ;
- Entraîner le moteur et enfoncer le petit bouton moleté situé au-dessus de l'appareil : le rotor tourne alors à 600 tr/mn ;
- Lire la déviation sur le cadran ;
- Sans arrêter l'entraînement du rotor, changer la vitesse d'entraînement de celui-ci à 300 tr/mn ;
- Lire la déviation sur le cadran ;
- Faire tourner le rotor à 600 tr/mn pendant 30 secondes, puis stopper le moteur tout en plaçant le petit bouton moleté supérieur en position intermédiaire ;
- Attendre 10 secondes puis faire tourner le moteur à 3 tr/mn ;
- Lire la déviation maximale sur le cadran : le nombre lu constitue le gel initial en livres pour 100 pieds carrés ;
- Attendre 10 minutes sans toucher la boue et effectuer la même opération : le nombre maximal lu sur le cadran constitue le gel 10 mn en livres pour 100 pieds carrés.

Les valeurs à 600 tr/mn et 300 tr/mn obtenues permettent de calculer les viscosités et la yield value.

IV.1.2.3. Calcul des viscosités et de la yield-point

Les calculs se font en employant les relations suivantes :

Viscosité apparente en centipoises = lecture à 600 tr/mn divisée par 2.

Viscosité plastique en centipoises = lecture à 600 tr/mn – lecture à 300 tr/mn.

Yield-point = Viscosité apparente – viscosité plastique.

IV.1.2.4. Etalonnage:

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

IV.1.2.5. Remarques:

La conception du rotor et du stator est prévue de telle sorte que les effets d'énergie cinétique et d'extrémité soient éliminés et en conséquence la densité de l'échantillon n'a aucune influence sur les mesures.

IV.1.2.6. Nettoyage

Retirer le rotor en donnant à la main un léger tour à gauche et en tirant vers le bas. Laver à l'eau rotor et stator. Sécher. Remonter le rotor en le faisant glisser dans l'encoche et en donnant un léger tour à droite.

IV.1.3. Filtre presse Haute Pression / Haute température (Garcia et Parigot 1968)

IV.1.3.1. Principe

L'appareil employé pour la mesure du filtrat est un filtre presse HP/HT Baroïd. Pour effectuer la mesure, on soumet la boue à une pression de 500 psi et à une température de 250°F dans un cylindre normalisé muni d'une surface semi-perméable. On note la quantité d'eau qui filtre à travers cette plaque filtrante (imperméable aux colloïdes mais perméable aux liquides) pendant une durée de 30 mn.

Les solides déposés par la filtration constituent ce que l'on appelle *le cake*. L'épaisseur de celui-ci peut être mesurée et nous renseigne sur l'état de la boue.

IV.1.3.2. Protocole opératoire

Le protocole opératoire suivi lors de la mesure d'un filtrat est le suivant :

- Pour charger la cellule à boue, dévisser les vis 6 pans femelles et retirer le couvercle ;
- Visser la tige de valve dans le corps et remplir la cellule à boue jusqu'à 1cm de la surface en prenant la précaution de ne rien verser sur le joint « O » ring et les parties étanches de la cellule ;
- Mettre soigneusement un disque de papier-filtre sur le «O » ring, introduire avec soin le couvercle de la cellule en s'assurant que les vis coïncident avec les écrous de corps de cellule ;
- Serrer les vis et bloquer les tiges de valve supérieure et inférieure ;
- Introduire la cellule dans le cylindre chauffant et l'enclencher sur le loquet prévu au fond ;

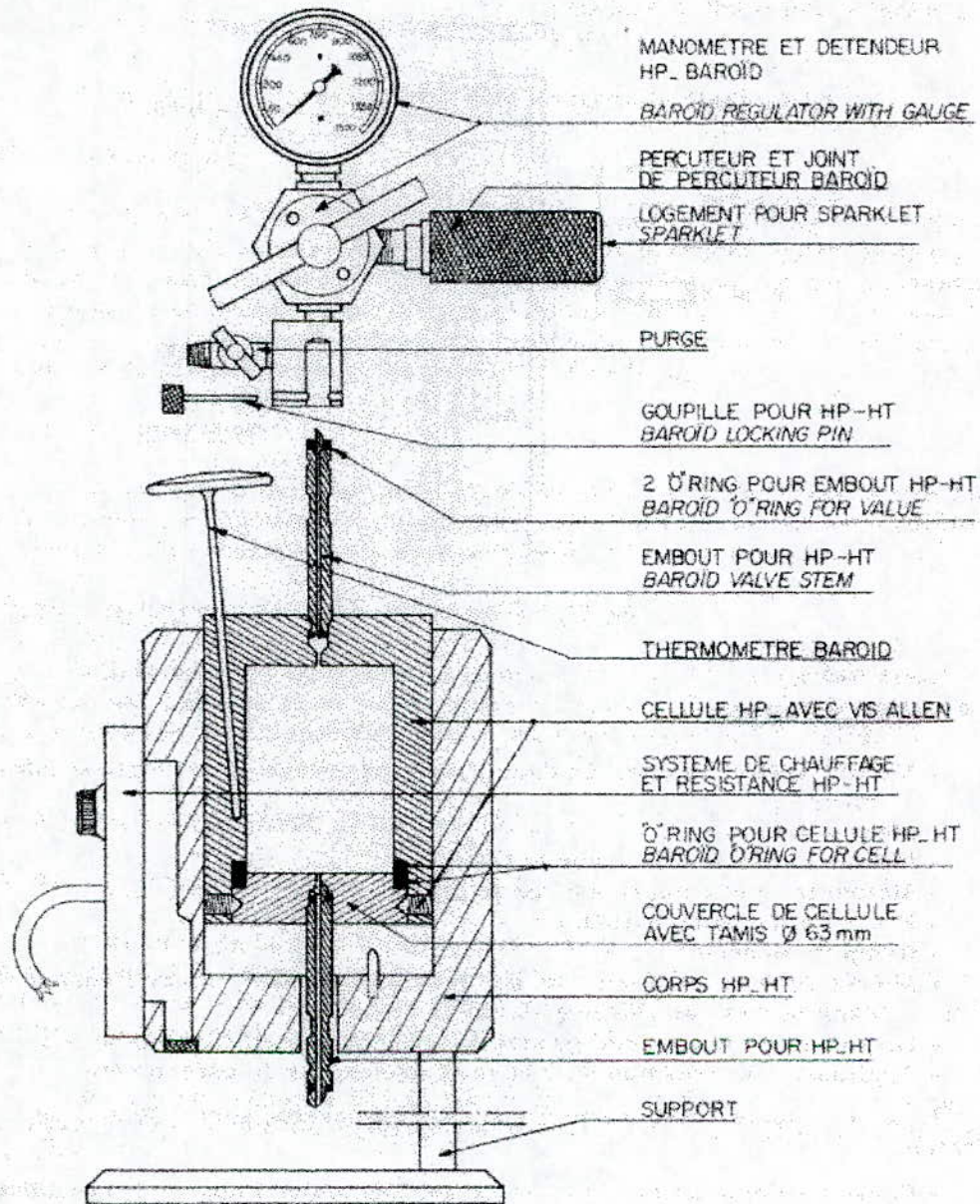


FIGURE IV. 2 : Schéma d'un filtre-presse HP/HT Baroïd (Garcia et Parigot 1968).

- Brancher le cylindre chauffant à une source de courant ;
- Placer le thermomètre dans la gaine thermométrique ;
- Amener le bouton du rhéostat à mi – course, laisser chauffer, ensuite le régler jusqu'à obtention de la température désirée (250°F). Faire monter la température en 30 mn ;
- Monter l'unité de pression sur la tige de valve supérieure et insérer la clavette d'assemblage ;
- Monter le sparklet et placer une éprouvette sous la tige de valve inférieure ;
- Régler le détendeur jusqu'à obtention de la pression désirée et, lorsque la température a atteint la valeur recherchée, dévisser la tige de valve supérieure puis inférieure d'un 1/4 de tour ;
- Après 30 mn de filtration, bloquer les tiges de valve inférieure puis supérieure en tournant à droite ;
- Dévisser le mano-détendeur et désaccorder l'unité de pression. Refroidir la cellule sous l'eau puis purger ;
- Démontez la cellule.

Nota – Avec cet appareil la surface filtrante représente la moitié de la surface du filtre-presse standard. Il faut donc multiplier le volume du filtrat par deux pour se situer dans les mêmes conditions. Par contre, il n'y aura pas lieu de multiplier par 2 l'épaisseur du cake, bien entendu.

IV.1.4. Distillateur à boue (Garcia et Parigot 1968)

IV.1.4.1. Principe

L'appareil utilisé est du type Baroïd Rotor Kit. Son principe consiste à chauffer un volume connu de boue (10 cm³). Les vapeurs d'eau et d'huile se condensent dans un condenseur et l'eau et l'huile sont récupérées dans une éprouvette graduée. On connaît ainsi le pourcentage en volume d'eau et d'huile et par différence le pourcentage en solides.

IV.1.4.2. Protocole opératoire

Le protocole opératoire suivi pour la réalisation d'une distillation est le suivant :

- Désaccoupler la cellule ;
- Remplir le godet de boue ;
- Mettre doucement le couvercle du godet et essuyer l'excès de boue qui sort par le trou central ;
- Visser le godet sur la chambre d'expansion ;
- Plonger l'électrode dans la chambre et visser ;

- Emboîter la cellule dans le condenseur ;
- Mettre l'éprouvette graduée sous le tube de sortie du condenseur ;
- Relier à une source de courant appropriée. Lorsqu'il ne sort plus de liquide du condenseur (après 30 mn environs) couper le courant ;
- Lire le pourcentage en volume d'eau ;
- Lire le pourcentage en volume d'huile ;
- Pour connaître le pourcentage de solides en volume, appliquer la relation suivante :

$$100 - (\% \text{ d'eau} + \% \text{ d'huile})$$

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

IV.1.5. Appareil de mesure de la stabilité électrique

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

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

IV.1.6. Cellule Haute Température et Etuve Rotative (Hot Rolling) (Garcia et Parigot 1968)

Les cellules sont constituées par des cylindres en acier d'une capacité de 500 cm³ environ. Un joint « 0 » ring assure l'étanchéité. L'étuve possède un moteur électrique qui permet d'entraîner lentement quatre cellules fixées par un système d'agrafes latéralement sur un axe. On peut ainsi chauffer de la boue en agitation (jusqu'à 180°C) et mesurer ses caractéristiques après un certain temps de vieillissement à la température désirée. Ce matériel permet de se faire une idée des caractéristiques de la boue dans les conditions de fond de puits.

IV.2. Etude des systèmes conventionnels de boues émulsionnées inverses

Les systèmes conventionnels de boues étudiés sont les systèmes Versadrill et Carbodrill. Pour chaque système, deux compositions sont considérées. Il s'agit de compositions avec des rapports huile/eau de 80/20 et 50/50. Nous avons alors déterminé les caractéristiques rhéologiques de ces quatre boues conventionnelles.

IV.2.1. Compositions des systèmes conventionnels

La boue à 80/20 est celle actuellement employée par les foreurs du gisement de Hassi Messaoud. La composition des boues 50/50 provient de la bibliographie (Khodja et Khodja 1997). Les compositions des différents systèmes sont regroupées dans le TABLEAU IV.1.

Tableau IV. 1 : Composition des systèmes conventionnels.

SYSTEMES CONVENTIONNELS		COMPOSITION		SPECIFICATION
VERSADRILL	CARBODRILL	80 / 20	50 / 50	
Versacoat	Carbotec	6 ml	18 ml	Emulsifiant
Versamul	Carbomul	18 ml	6 ml	Emulsifiant
Versatrol	Carbotrol	15 g	15 g	Réducteur de filtrat
VG 69	Carbogel	5 g	5 g	Viscosifiant (argile organophile)
Chaux	Chaux	30 g	30 g	Saponifiant
Saumure	Saumure	190 ml	500 ml	Phase aqueuse
Gasoil	Gasoil	760 ml	500 ml	Phase organique

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

Les conditions opératoires pour la préparation de ces boues sont les suivantes (Khodja et Khodja 1997) :

- Vitesse d'agitation : 3000 tr/mn.
- Température de préparation : 20 à 25°C.
- Ordre d'additions des composants des boues : Huile + émulsifiants (primaire puis secondaire) durant cinq (5) minutes ; Additifs (Argile organophile, Saponifiant et Réducteur de filtrat) durant cinq (5) minutes ; Saumure durant cinq (5) minutes.

IV.2.2. Caractéristiques des systèmes conventionnels

Les caractéristiques des systèmes conventionnels ont été déterminées et sont regroupées dans le TABLEAU IV.2.

TABLEAU IV. 2 : Caractéristiques des systèmes de boues de forage conventionnels.

PARAMETRES		VERSADRILL 80 /20	VERSADRILL 50 /50	CARBODRILL 80 /20	CARBODRILL 50 /50
Densité		0,89	1,00	0,87	1,03
Viscosité apparente (cP)	à T Ambiante	12	57,5	12	62
	à 150°F	5	-	4	-
Viscosité plastique (cP)	à T Ambiante	12	48	11	54
	à 150°F	4	-	3	-
Yield Value (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	0	19	2	16
	à 150°F	2	-	2	-
Gel 0 (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	1	8	1	6
	à 150°F	1	-	1	-
Gel 10 (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	3	11	2	9
	à 150°F	1	-	2	-
Filtrat HP/HT (ml) 250°F/500psi		11 (H : 9/E : 2)	6,4 (H : 6,4/E : 0)	15 (H : 11/E : 4)	11,8 (H : 8,8/E : 3)
Rapport H / E (%)		81,7 / 18,3	53,4/46,6	82,2 / 17,2	53,4/46,6
Eau (%)		17	41	16	41
Huile (%)		76	47	77	47
Solides (%)		7	12	7	12
Stabilité électrique (V)		200	190	150	82

On peut relever que les boues 80/20 présentent des densités se situant autour de 0,88. Par contre les boues 50/50 ont des densités plus élevées se situant autour de 1,02. Ceci résulte de la proportion d'huile qui allège la boue lorsqu'elle est en proportion plus élevée. Aussi, les boues 50/50 ont des viscosités et des gels plus élevés par rapport aux boues 80/20. Ceci est dû à la proportion d'eau élevée présente dans les boues 50/50. Tous les systèmes semblent avoir de bons filtrats HP/HT. Il faut signaler à cet égard que les systèmes Versadrill présentent de meilleurs filtrats par rapport aux systèmes Carbodrill particulièrement la boue Versadrill 50/50. Cette dernière possède un filtrat de 6,4 ml ne contenant que de l'huile.

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

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

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

IV.3. Essais de substitutions des argiles organophiles synthétisées dans les systèmes conventionnels

Nous allons tenter de substituer les argiles organophiles commerciales VG69 et Carbogel des systèmes Versadrill et Carbodrill par les argiles que nous avons synthétisées. En raison des quantités d'argiles obtenues lors de la synthèse, le nombre de substitutions possibles sera limité. En effet, seule l'argile Orga1 dont la quantité obtenue est de 50 g pourra faire l'objet de substitution dans les quatre boues considérées. Les deux autres argiles, Orga0 et Orga2, ne peuvent être substituées que dans un seul système car on ne dispose que de moins de 10 g pour chacune de ces argiles. Notre choix s'est porté sur le système Versadrill 80/20.

Avant toute substitution, il nous paraît nécessaire de souligner l'importance et le rôle que joue l'argile organophile dans les boues de forage à émulsion inverse. A cet effet, nous avons préparé des boues sans argiles organophiles.

IV.3.1. Systèmes sans argiles organophiles

Nous avons étudié les systèmes Versadrill 80/20 et 50/50 sans argile organophile. Ainsi, des boues ont été fabriquées avec la même composition et les mêmes conditions opératoires que les systèmes conventionnels. La seule différence réside dans la suppression des 5 g d'argile organophile. Les caractéristiques de ces boues ont été déterminées et les résultats obtenus sont consignés dans le TABLEAU IV.3.

En comparant les valeurs données par les TABLEAUX IV.2 et IV.3, plusieurs constatations peuvent être faites. Concernant les boues Versadrill 80/20 avec et sans argile organophile, on remarque tout d'abord que la densité reste inchangée. Par ailleurs, les valeurs des viscosités sont légèrement inférieures pour la boue sans argile par rapport à celle avec argile. Les gels, quant à eux, restent toujours aussi faibles. En outre, nous pouvons signaler que dans la boue sans argile organophile nous avons obtenu un filtrat total. Enfin, la stabilité électrique est passée de 200 V pour la boue avec argile à près de 100 V pour la boue sans argile.

Ainsi, on peut dire que l'argile organophile joue principalement un rôle de réducteur de filtrat dans les boues 80/20. Son rôle de viscosifiant est par ailleurs légèrement ressenti. Enfin, l'argile organophile semble influencer sur la stabilité électrique de la boue.

TABLEAU IV. 3 : Caractéristiques des systèmes de boues de forage Versadrill 80/20 et 50/50 sans argile organophile.

PARAMETRES		VERSADRILL 80 /20	VERSADRILL 50 /50
Densité		0,89	0,98
Viscosité apparente (cP)	à T Ambiante	11	42
	à 150°F	5	-
Viscosité plastique (cP)	à T Ambiante	9	37
	à 150°F	4	-
Yield Value (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	4	10
	à 150°F	2	-
Gel 0 (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	2	4
	à 150°F	0	-
Gel 10 (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	2	5
	à 150°F	1	-
Filtrat HP/HT (ml) 250°F/500psi		Filtrat total	5 (H : 5/E : 0)
Rapport H / E (%)		81,1 / 18,9	53,4/46,6
Eau (%)		17	46
Huile (%)		73	48
Solides (%)		10	6
Stabilité électrique (V)		107	-

Quant aux boues Versadrill 50/50 avec et sans argile organophile, on remarque une légère diminution de la densité. Aussi, les valeurs rhéologiques ont considérablement chuté suite à l'absence de l'argile organophile. Enfin, la valeur du filtrat demeure dans le même ordre de grandeur.

Par conséquent, l'argile organophile joue principalement le rôle de viscosifiant dans les boues 50/50.

Finalement, à la lumière de ces résultats, on constate bien que l'argile joue un rôle double. Ces rôles sont accentués suivant la composition de la boue de forage. Ainsi, l'argile organophile semble influencer sur le filtrat dans les boues Versadrill 80/20. Par ailleurs, elle paraît influencer sur la viscosité dans les boues Versadrill 50/50. Ceci, bien sûr, en plus de l'influence de la phase aqueuse sur la viscosité dans les boues 50/50.

IV.3.2. Essais de substitutions des argiles organophiles commerciales par celles synthétisées

L'argile organophile Orga1 substitue l'argile VG69 dans les boues Versadrill 80/20 et 50/50 et l'argile Carbogel dans les boues Carbodrill 80/20 et 50/50. Quant aux argiles Orga0 et orga1, elles substituent l'argile VG69 dans la boue Versadrill 80/20.

IV.3.2.1. Substitution de l'argile organophile commerciale avec l'argile Orga1

Les systèmes Versadrill 80/20 et 50/50 et Carbodrill 80/20 et 50/50 substitués sont préparés. Cette préparation est accomplie de la même manière que pour les systèmes conventionnels en remplaçant les 5 g d'argiles organophiles commerciales par 5 g d'Orga1.

Les caractéristiques de ces boues sont déterminées et reportées sur le TABLEAU IV.4.

Les systèmes substitués ont manifesté différents comportements. Concernant la boue Versadrill 80/20 substituée, il résulte une augmentation de la densité par rapport à la boue conventionnelle. Quant aux caractéristiques rhéologiques, elles ont légèrement diminué. En outre, la teneur en huile a augmenté tandis que la stabilité électrique a chuté de plus de 130 %. Enfin, dans le cadre de cet essai, on peut signaler que l'argile a bien tenu son rôle de réducteur de filtrat puisque le filtrat obtenu s'est maintenu à 11 ml.

Aussi, pour la boue Versadrill 50/50 substituée, on remarque aussi une augmentation de la densité. Par contre, les valeurs rhéologiques ont chuté par rapport à celles des boues conventionnelles. Nous remarquons aussi que la teneur en huile est égale à celle en eau ainsi que le filtrat obtenu semble meilleur. Enfin, la stabilité électrique a complètement chuté.

Quant à la boue substituée Carbodrill 80/20, nous avons relevé également une augmentation de la densité. Toutefois, les caractéristiques rhéologiques sont les mêmes que pour les systèmes conventionnels. On notera toutefois des gels légèrement plus bas. Enfin il semblerait que la teneur en huile et la stabilité électrique n'ont pas varié.

La boue substituée Carbodrill 50/50 est la seule à montrer au cours de cet essai une diminution de la densité par rapport aux systèmes conventionnels. En outre, ses caractéristiques rhéologiques ont diminué dans des proportions acceptables. La teneur en huile et la stabilité électrique ont pour leur part augmenté. Toutefois, le filtrat obtenu est total.

On peut également remarquer que pour pratiquement tous les systèmes substitués à 150°F, les viscosités chutent de près de trois fois leurs valeurs, les yields values de près de deux fois tandis que les valeurs des gels diminuent légèrement par rapport à leur valeur à température ambiante.

TABLEAU IV. 4 : Caractéristiques des systèmes de boues de forages substitués avec Orga1.

PARAMETRES		VERSADRILL 80 /20	VERSADRILL 50 /50	CARBODRILL 80 /20	CARBODRILL 50 /50
Densité		0,92	1,03	0,91	0,98
Viscosité apparente (cP)	à T Ambiante	10,5	43	12,5	52,5
	à 150°F	4	20	4	19
Viscosité plastique (cP)	à T Ambiante	10	36	12	48
	à 150°F	3	17	4	17
Yield Value (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	1	14	1	9
	à 150°F	2	6	0	4
Gel 0 (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	1	6	1	2
	à 150°F	0	3	1	1
Gel 10 (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	1	6	2	3
	à 150°F	1	4	2	2
Filtrat HP/HT (ml) 250°F/500psi		11 (H : 8/E : 3)	4,5 (H : 5/E : 0)	-	Filtrat total
Rapport H / E (%)		83 / 17	50/50	82,2 / 17,2	51,1/48,9
Eau (%)		16	41	16	44
Huile (%)		78	41	77	46
Solides (%)		6	18	7	10
Stabilité électrique (V)		84	41	154	102

D'autres tests permettant de juger la stabilité de la boue dans les conditions du puits sont effectués. Il s'agit d'un test de charge à la bentonite et du Hot Rolling (Cellule à Haute température et Etuve Rotative). Le test de charge consiste à ajouter de la bentonite à l'état brut à la boue à raison de 75 grammes de bentonite par litre de boue. Ce test a pour but de déterminer la capacité qu'a la boue de forage à résister aux contaminations dues aux argiles des formations géologiques traversées. La bentonite, par son pouvoir de gonflement est considérée comme un cas de contamination extrême. On teste ensuite les caractéristiques rhéologiques et le filtrat. Toutes les argiles substituées ont été soumises à un test de charge à la bentonite. Néanmoins, ce test a consisté à *charger* la boue à raison de 5 g de bentonite pour 200 ml de boue. Les résultats de la rhéologie sont reportés sur le TABLEAU IV.5.

TABLEAU IV. 5 : Caractéristiques rhéologiques des systèmes de boues substitués avec Orga1 ayant subi une contamination à la bentonite (5g / 200ml).

PARAMETRES	VERSADRILL 80 /20	VERSADRILL 50 /50	CARBODRILL 80 /20	CARBODRILL 50 /50
Viscosité apparente (cP) à T Ambiante	12	47,5	11,5	48
Viscosité plastique (cP) à T Ambiante	11	40	11	44
Yield Value (lbs/100ft ²) à T Ambiante	2	15	1	8
Gel 0 (lbs/100ft ²) à T Ambiante	2	7	1	8
Gel 10 (lbs/100ft ²) à T Ambiante	3	8	2	9

Le test de charge à la bentonite semble révéler un bon comportement des boues substituées. En effets, les viscosités des boues Versadrill ont légèrement augmenté tandis que celles des boues Carbodrill ont très peu diminué. Les gels ont subi dans tous les cas une légère croissance.

Le dernier test consiste à faire subir aux boues Versadrill 80/20 et 50/50 substituées avec Orga1 un Hot Rolling à 250°F durant 18 heures. Les résultats des caractéristiques de ces boues après le test sont consignés dans le TABLEAU IV.6.

TABLEAU IV. 6 : Caractéristiques des systèmes de boues Versadrill 80/20 et 50/50 substituées avec Orga1 après 18 heures de Hot Rolling à 250°F.

PARAMETRES		VERSADRILL 80 /20	VERSADRILL 50 /50
Densité		0,92	1,03
Viscosité apparente (cP)	à T Ambiante	13	52
	à 150°F	4,5	19,5
Viscosité plastique (cP)	à T Ambiante	13	46
	à 150°F	4	17
Yield Value (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	0	12
	à 150°F	1	5
Gel 0 (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	0	5
	à 150°F	1	3
Gel 10 (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	1	6
	à 150°F	1	5
Filtrat HP/HT (ml) 250°F/500psi		8 ml (H :4/E : 4)	Filtrat total

On observe une augmentation des viscosités apparentes, et une diminution des yields values et des gels 0 des boues après Hot Rolling par rapport à leurs valeurs respectives avant Hot Rolling. Par contre, les gels 10 et les viscosités plastiques ne varient pratiquement pas.

La boue Versadrill 50/50 substituée avec Orga1 après Hot Rolling s'est révélée non performante car elle a donné lieu à un filtrat total. Au contraire, la boue Versadrill 80/20 a donné lieu à un filtrat de 8 ml. Il faut signaler que ce filtrat contient une moitié d'huile seulement.

IV.3.2.2. Essais de substitutions de l'argile organophile commerciale avec les argiles Orga0 et Orga2

La dernière partie de ce travail est relative à la tentative de substitution de l'argile commerciale VG69 dans la boue de forage Versadrill 80/20 par les argiles organophiles synthétisées Orga0 et Orga2.

Les caractéristiques de ces nouvelles boues substituées ont été déterminées. Les résultats obtenus sont reportés sur le TABLEAU IV.7.

TABLEAU IV. 7 : Caractéristiques des boues de forage Versadrill 80/20 substituées avec les argiles Orga0 et Orga2.

PARAMETRES		VERSADRILL 80 /20 ORGA0	VERSADRILL 80 /20 ORGA2		
			AVANT H. R.	APRES H. R.	TEST DE CHARGE
Densité		0,92	0,81	0,81	-
Viscosité apparente (cP)	à T Ambiante	9	10	11	11
	à 150°F	4,5	4,5	4	-
Viscosité plastique (cP)	à T Ambiante	9	9	10	10
	à 150°F	4	4	3	-
Yield Value (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	0	2	2	2
	à 150°F	1	1	2	-
Gel 0 (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	1	1	1	2
	à 150°F	1	1	1	-
Gel 10 (lbs/100ft ²)	à T Ambiante	1	2	2	3
	à 150°F	1	1	2	-
Filtrat HP/HT (ml) 250°F/500psi		Filtrat total	8 (H : 7/E : 1)	12 (H : 9/E : 3)	-
Rapport H / E (%)		81,2 / 18,8	79,5/20,5	79,5/20,5	-
Eau (%)		17	16	16	-
Huile (%)		74	62	62	-
Solides (%)		9	22	22	-
Stabilité électrique (V)		109	243	105	414

Les deux boues substituées semblent présenter des caractéristiques rhéologiques et thixotropes similaires ou légèrement inférieures à celles des boues conventionnelles. De la boue substituée avec Orga0, il en est résulté une densité supérieure à celle de la boue conventionnelle. A l'inverse, celle substituée par Orga2 a donné une densité inférieure. Par ailleurs, la boue substituée avec Orga0 donne un filtrat total et une plus faible stabilité électrique que la boue conventionnelle.

Compte tenu de ces deux résultats, nous avons jugé utile de ne pas poursuivre les autres tests relatifs à cette boue.

En ce qui concerne la boue substituée par Orga2, elle nous semble très performante. En effet, elle jouit d'un meilleur filtrat et d'une bonne stabilité électrique par rapport à la boue conventionnelle. Ces résultats nous ont amenés à poursuivre les tests. Ainsi, la boue a subi un Hot Rolling à 250°F durant 18 heures et un test de contamination à la bentonite (5 g / 200ml). Les caractéristiques rhéologiques et thixotropes de la boue après ces tests n'ont pratiquement pas varié. Seul le filtrat a légèrement augmenté mais il demeure dans les limites acceptables. La stabilité électrique de la boue contaminée a atteint la valeur de 414 V. Ceci peut être expliqué par le fait que la teneur en solides a augmenté. En effet, une augmentation des solides a pour conséquence d'augmenter la stabilité électrique.

IV.4. Conclusion

Les boues conventionnelles Versadrill semblent être douées de meilleures caractéristiques que les boues Carbodrill. Elles ont de faibles filtrats et des stabilités électriques plus élevées que les boues du système Versadrill.

Le rôle de l'argile organophile est mis en évidence par les caractéristiques de boues Versadrill 80/20 et 50/50 sans argile. Ainsi, on a pu constater le rôle de réducteurs de filtrat et de viscosifiant que joue l'argile dans ces boues.

La substitution d'Orga1 dans les boues de forage a révélé différents résultats. En effet, les boues Versadrill ont donné de bons filtrats et semblent présenter des résultats moyens en cas de contamination. Néanmoins, la boue 50/50 a donné lieu à un filtrat total après Hot Rolling. Rappelons que l'argile Orga1 a été synthétisée à partir des bentonites de Maghnia et que sa distance réticulaire est de 14,16 Å. Ainsi, une argile s'étant avérée non performante par rapport aux argiles organophiles, a pu donner des résultats plus que moyens lors de la substitution.

L'argile Orga0 a été synthétisée à partir de la bentonite de Mostaganem. Sa distance réticulaire est de 19,1 Å. Sa substitution dans la boue Versadrill 80/20 a donné lieu à un filtrat total. Ainsi, cette argile semble non performante.

Quant à l'argile Orga2, elle est synthétisée à partir de la bentonite de Maghnia. Celle-ci semble déboucher sur de bons résultats lors de sa substitution dans la boue de forage Versadrill 80/20. Il apparaîtrait même qu'elle a de meilleures caractéristiques que le système conventionnel non substitué. Ceci pourrait avoir comme explication le fait qu'elle possède une distance réticulaire de 39,6 Å alors que les argiles organophiles commerciales ont des distances de l'ordre de 33Å (Khodja et al. 1998).

Conclusions

Les bentonites de Mostaganem et de Maghnia sont essentiellement composées de montmorillonite. Cependant, les bentonites de Maghnia semblent contenir moins d'impuretés. En outre, elles possèdent des cristallinités et des capacités d'échanges cationiques meilleures que les bentonites de Mostaganem.

Afin de purifier les bentonites étudiées, nous leur avons fait subir une *sodification*. Cette opération a consisté à effectuer trois lavages successifs au NaCl à 1 N de chaque bentonite. Le suivi de la cinétique d'échange a permis de confirmer qu'un échange ionique a bien lieu. En effet, il apparaîtrait que les ions Na^+ présents dans la solution auraient remplacé dans la structure de la bentonite les cations échangeables Mg^{2+} , Ca^{2+} et K^+ . L'équilibre d'échange est atteint en près de deux heures. En outre, l'opération d'élimination des chlorures par dialyse semble efficace. En conséquence, il en est résulté une légère diminution de la distance réticulaire des bentonites et une augmentation de la capacité d'échange cationique. Ainsi, les distances réticulaires sont passées de $14,45 \text{ \AA}$ et $15,06 \text{ \AA}$ respectivement pour les bentonites de Mostaganem et de Maghnia à l'état brut à $12,77 \text{ \AA}$ et $13,50 \text{ \AA}$ après sodification et dialyse de ces bentonites. Quant à la CEC, elle est passée de $52,98 \text{ meq/100g}$ et $78,96 \text{ meq/100g}$ pour respectivement les bentonites de Mostaganem et de Maghnia à $57,56 \text{ meq/100g}$ et $79,6 \text{ meq/100g}$ pour ces mêmes bentonites après sodification et dialyse.

D'autre part, le dispositif expérimental basé sur la méthode de pression maximale de bulle semble permettre un bon suivi des cinétiques d'adsorptions des Chlorures d'ammonium triméthylcétillique et des Chlorures d'alkyldiméthylbenzalkonium par les bentonites. Les résultats obtenus par cette méthode nous ont permis de déterminer les conditions opératoires pour la synthèse d'argiles organophiles à partir des bentonites algériennes. En effet, nous avons tenté de synthétiser à partir des bentonites de Mostaganem et de Maghnia ainsi que du sel de chlorures d'ammonium triméthylcétillique, des argiles organophiles. Une première synthèse réalisée à partir de la fraction inférieure à $74 \mu\text{m}$ de la bentonite de Maghnia s'est révélée non concluante. Elle a abouti à une argile ayant une distance réticulaire de seulement $14,2 \text{ \AA}$ alors que cette distance est généralement comprise entre 24 et 35 \AA pour les argiles organophiles. Une nouvelle tentative de synthèse de deux argiles organophiles à partir des échantillons de Mostaganem et Maghnia a été effectuée en modifiant légèrement les conditions opératoires. Durant ces essais, les conditions opératoires ont été : température ambiante, rapport solide liquide de $1/25$, vitesse d'agitation de 1500 tr/mn , granulométrie de l'argile inférieure à $74 \mu\text{m}$, concentration initiale en tensioactif de $0,75$ de la CEC de l'argile, temps d'agitation de deux heures et sans dialyse. Ce second essai de synthèse semble soldé par des résultats plus performants. En effet, les distances réticulaires des deux argiles ont augmenté. Toutefois, pour l'argile de Mostaganem, la distance réticulaire est passée de $12,77 \text{ \AA}$ à $19,06 \text{ \AA}$. La bentonite de Maghnia, quant à elle, nous

semble meilleure. En effet, la distance réticulaire obtenue est de $39,63 \text{ \AA}$, soit une distance réticulaire légèrement au-dessus de celles des argiles organophiles commerciales.

Les essais de substitution des argiles organophiles obtenues dans les boues de forage conventionnelles ont permis de tirer différentes conclusions. En effet, l'argile organophile de Mostaganem ne confère pas de bonnes caractéristiques à la boue de forage Versadrill 80/20 lorsqu'elle substitue l'argile organophile commerciale VG69. D'autre part, l'argile organophile de Maghnia, avec sa distance réticulaire de $39,64 \text{ \AA}$, semble donner de meilleurs résultats que l'argile organophile commerciale VG69 dans la boue de forage Versadrill 80/20. Enfin, on peut signaler que la substitution de l'argile organophile de Maghnia ayant une distance réticulaire de $14,16 \text{ \AA}$ a donné des résultats moyens lors de sa substitution dans les boues de forage Versadrill 80/20 et 50/50.

En conséquence, il nous paraît utile de faire nombre de suggestions.

En effet, il serait intéressant de connaître l'importance de l'étape de sodification de la bentonite dans le processus de préparation de l'argile organophile. Si cette étape s'avère importante, elle valoriserait le sel gemme de la région de Saïda en cas d'exploitation industrielle du procédé de fabrication de la bentonite organophile.

D'autre part, il semblerait intéressant de procéder à l'étude des interactions argile – agent de surface en considérant tous les paramètres opératoires qui pourraient influencer sur l'adsorption tels que la granulométrie de l'argile, l'agitation, la température, le rapport solide/liquide ainsi que d'autres agents de surface tels que les sels de benzyltriméthylammonium, de decyltriméthylammonium ou de hexadécyltriméthylammonium.

Enfin, il serait nécessaire d'approfondir les essais de substitutions d'argiles organophiles synthétisées dans différents systèmes de boues de forage comme Versadrill, Carbodril, Ava ou Invermul avec des rapports huile/eau de 80/20, 70/30 ou 50/50. Ces travaux devraient optimiser les caractéristiques des fluides de forage étudiés en considérant différents teneurs en argile organophile dans la boue.

BIBLIOGRAPHIE

1. ABID D. *Synthèse sur les fluides de forage, 1^{ère} partie : Généralités sur les fluides de forage et les laitiers de ciment*. 2^{ème} version du rapport n°419/94. Laboratoire Etude des Gisements. CRD/SH. Boumerdès, 1995.
2. AISSAOUA A. *Etude du comportement rhéologique de deux boues bentonitiques à l'aide du Rhéogoniomètre de Weissenberg*. Thèse de Doctorat. Ecole Centrale Paris. Paris, 1994.
3. AÏT OUAKLI N, HADDAOUI M. *Etude de l'insertion des sels d'ammonium quaternaires dans l'espace interfoliaire d'argile smectite*. PFE. Institut National des Hydrocarbures et de la Chimie. Boumerdès, 1993.
4. ARNAUD P. *Cours de chimie organique*. 15^{ème} édition. Dunod. Paris, 1991.
5. ATTWOOD D, FLORENCE AT. *Surfactant systems*. Chapman and Hall. USA, 1983.
6. BARDON C. *Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange des cations des milieux argileux*. Revue de l'IFP. Vol 38 (5). Sept-Oct 1983.
7. BELKADI M. *Bref résumé sur la diffractométrie des rayons X*, CRD. Boumerdès, 1998.
8. BERTHIER P. *Modélisation du comportement rhéologique de fluides de forage*. Thèse de Doctorat. Université Paris VII. Paris, 1992.
9. BESSON G, DECARREAU A, MANCEAU A, SANZ J, SUQUET H. *Organisation interne du feuillet, Matériaux Argileux, structure et application*. Edt Decarreau. Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, 1990.
10. BRIANT et al. *Phénomènes d'interface*. Publications de l'institut Français du Pétrole. Technip. Paris, 1983.
11. Bulletin du groupe français des argiles. Tome XXI. Fascicule 1. Groupe français des argiles. Paris, 1969.

Réda SIDI-BOUMEDINE. *Contribution à l'amélioration des caractéristiques d'une bentonite algérienne en vue de son utilisation en tant que viscosifiant dans les boues de forage émulsionnées inverses.*

Projet de Fin d'Etudes ENP (Génie Chimique). Alger, 1998. 98 pages.

ملخص:

الهدف من هذا البحث هو تثمين بنتونيت مستغانم و مغنية (الجزائر) ، كطين تنتفخ في الأوساط العضوية مستبدلة في أحوال حفر الآبار المستحلبة المعكوسة. عالجنا أولا إبراز مميزات البنتونيت المدروسة و ذلك بواسطة تحاليل فيزيائية و كيميائية مختلفة (انعطاف الأشعة السينية ، التحليل الطيفي للإمتصاص الذري ،....). ثانيا تطرقنا إلى تجارب معالجة ، مثمنا للبنتونيت : استبدال شوارد K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} بشوارد Na^+ . أما في المرحلة الثالثة تمت دراسة التفاعلات بين البنتونيت و المواد ذات الفعالية السطحية (كلورات الأمونيوم ثلاثي ميتيل سيتيلي ، كلورات الألمنيوم ألكيل ثنائي ميتيل البنزين). تتبعنا تغيرات تركيز الشوارد بالنسبة للزمن و حددنا شروط العمل.

أخيرا اصطنعت أطيان تنتفخ في الأوساط العضوية و درست تجارب استبدال هذه الأطيان في أحوال حفر الآبار المستحلبة المعكوسة.

Abstract :

The aim of the present work is the valorization of the Algerian bentonite of Mostaganem and Maghnia as substitution organo-clays in inversely emulsioned drilling muds. In first, it deals with the characterization of the studied bentonite with the help of the physical and chemical analysis methods (X-ray diffraction, SEM, atomic spectroscopy of adsorption...). Secondly, valorizing treatment tests have been led on these bentonites. It concerns the sodification by NaCl at 1 N. The third step consisted of studying the interactions between the bentonites and the surfactants (Trimethylcetilic ammonium chloride and Alkyldimethylbenzalkonium chloride). The kinetics of adsorption have been followed, and the operating conditions were fixed. Finally, organo-clays have been synthesized, and substitution tests of these clays in drilling muds with inverse emulsion have been studied.

Résumé :

Le présent travail a pour objectif la valorisation des bentonites algériennes de Mostaganem et de Maghnia en tant qu'argiles organophiles de substitution dans les boues de forage émulsionnées inverses. Il traite, en premier lieu, de la caractérisation des bentonites étudiées à l'aide de différentes méthodes physico-chimiques d'analyse (diffraction RX, MEB, Spectroscopie d'absorption atomique ...). Dans une seconde étape, des essais de traitements valorisants sont menés sur ces bentonites. Il s'agit de la sodification par NaCl à 1N. La troisième étape a consisté à étudier les interactions entre les bentonites et des agents de surface (Chlorures d'ammonium triméthylcetilique et de chlorures d'ammonium d'alkyldiméthylbenzène). Les cinétiques d'adsorption ont été suivies et les conditions opératoires déterminées. Enfin, des argiles organophiles ont été synthétisées et des essais de substitutions de ces argiles dans les boues de forage à émulsion inverse ont été étudiés.

Mots clés : Bentonite – Argile Organophile – Fluides de Forage émulsionnés inverses – Viscosifiant – Ammonium Quaternaire – Montmorillonite.