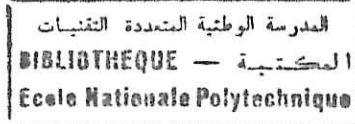


4/03

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDE

Présenté

Pour l'obtention du diplôme

D'INGENIORAT DE L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGERIE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PAR

Abdelkrim BELKADI

Amara FEZOUA

THEME

**UTILISATION DES BIOPOLYMERES DANS LES
FLUIDES DE FORAGE : COLLAGENE**

Proposé et dirigé par :

M^r M.KHODJA

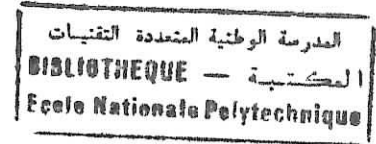
M^r T. AHMED ZAID

Promotion 2003

10.Avenue Hassene Badi , BP 182 El-harrach Alger -Algerie

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



PROJET DE FIN D'ETUDE

Présenté

Pour l'obtention du diplôme

D'INGENIORAT DE L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGERIE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PAR

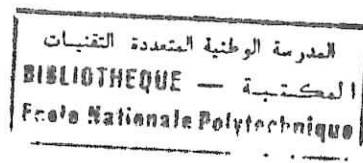
Abdelkrim BELKADI
Amara FEZOUA

THEME

**UTILISATION DES BIOPOLYMERES DANS LES
FLUIDES DE FORAGE : COLLAGENE**

Proposé et dirigé par :

M^r M.KHODJA
M^r T. AHMED ZAID



REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherche et Développement (CRD) de Boumerdes, sous la direction de Monsieur M. KHODJA en collaboration avec Monsieur T. AHMED ZAID Docteur au département de génie chimique à l'Ecole Nationale Polytechnique.

Que M.KHODJA trouve ici l'expression de nos éminentes considérations et notre profonde gratitude tout en apportant le témoignage de notre reconnaissance pour ses précieux conseils, son aide permanente et sa bienveillante attention qu'il n'a cessé de nous prodiguer pour mener à bien ce travail.

Que T. AHMED ZAID trouve ici nous remerciments les plus distingués, notre gratitude et notre profonde reconnaissance pour tout ce qu'il a fait pour nous et pour son temps précieux qu'il nous a accordé, sans lui ce travail ne serait pas achevé.

Nous tenons à remercier Mr SELATNIA, Mme CHARCHARI, Mme MOHELLEBI, pour l'honneur qu'ils nous ont fait d'avoir accepté de siéger à notre soutenance.

Nous tenons à remercier vivement Mme KHODJA pour ses conseils et son aide morale.

Par le biais de ce modeste travail nous tenons à remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à sa réalisation et en particulier aux personnels du Département Gisement, service technique puits du CRD pour l'accueil qu'il nous ont réservé, et pour leur aide matérielle afin de bien mener ce travail.

Nous tenons aussi à remercier tous nos amis de la promotion 2003.

DEDICACES

*A mon cher père, et ma chère
mère.*

*A mes chères grands parents.
A mon unique sœur Nassima, et
son fiancé Hamid.*

*A mes frères, Kamel, Hakim,
Djamel et sa fiancée Sabira.*

*A mon petit frère Mounir, et sa
petite amie Yamina.*

*A celle que je rencontrerai et
sera mon élue.*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

*A la mémoire de ma sœur,
Farida, puisse t elle rester
éternelle dans nos cœurs.*

C'est une illusion commune de croire que ce que nous connaissons aujourd'hui représente tout ce que nous ne pourrons jamais connaître.

Rien n'est plus vulnérable qu'une théorie scientifique, car elle n'est qu'une tentative pour expliquer des faits, et non une vérité éternelle en soi.

C.G. Jung

Résumé :

Le but de ce travail est la valorisation des déchets solides issus de l'industrie de cuir, en l'occurrence le Collagène, qui peut trouver des applications dans le domaine des fluides de forage.

En particulier, le Collagène, préparée à partir de ce déchet semble donner des résultats encourageants comme réducteur de filtrat et comme agent viscosifiant.

Mots clés : fluides de forage, réducteur de filtrat, viscosité, Collagène, Xanthane.

Abstract :

The aim of this study is to use solid wastes from the leather industry in the field of drilling fluid.

In particular, Collagen, which is a natural polymer extracted from these wastes seems to have potential applications as fluid loss reducer and viscosifying agent.

Good results were obtained when Xanthan, a conventional polymer, was substituted by Collagen in the drilling fluid formula.

Key words: drilling fluid, API fluid loss, viscosity, Collagen, Xanthan.

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى تثمين البقايا الصلبة لمذبغة الجلد، بالخصوص الكولا جان (Collagène) الذي قد يجد تطبيقات في ميدان سوائل الحفر. لاحظنا بالخصوص أن الكولا جان المحضر من هذه البقايا أعطى نتائج مشجعة فيما يخص تطبيقه في مجال سوائل الحفر.

كلمات المفاتيح:
سوائل الحفر، كولاجان، كزانتان.

SOMMAIRE

	Page
Introduction	1
Partie théorique	
Chapitre I : Forage et fluide de forage	
I.1 Forage	3
I.1.1 Forage rotary	3
I.1.2 Incidents de forage	4
I.2 Généralités sur les fluides de forage	4
I.3 Les types de fluides de forage	4
I.3.1 Fluides à base d'eau	5
I.3.2 Fluides de forage à base d'huile	5
I.3.3 Fluides de forage gazeux	6
I.4 Caractéristiques des boues de forage	6
I.4.1 Caractéristiques rhéologiques	6
I.4.2 Caractéristiques physiques	10
I.5 Principales fonctions des fluides de forage	11
I.6 La composition des fluides de forage	12
I.6.1 Boue à base d'huile	12
I.6.2 Boue à base d'eau	13
I.7 La circulation du fluide de forage	14
Chapitre II : valorisation des déchets	
II.1 Introduction	16
II.2 Définitions	17
II.3 Cycle des déchets d'un processus industriel	18
II.4 Classification	19
II.4.1 Classification basée sur l'état physique	19
II.4.2 Classification basée sur la nature chimique	19
II.4.3 Classification par source de production	19
II.5 Les différents modes de valorisation	20
II.5.1 Valorisation énergétique	20
II.5.2 Récupération des matières premières non énergétiques	20
II.5.3 Réutilisation comme matières premières de substitution	21
II.6 Présentation de la tannerie	22
II.7 La production de la tannerie	22
II.8 Processus de fabrication	23
II.9 Produits intermédiaires	24
II.10 Classification des produits suivant leurs degrés de pollution	26
II.11 Pollution causée par TAMEG	27
Chapitre III : Biopolymères	

III.1 Introduction	30
III.2 Les protéines	30
III.2.1 Généralités	30
III.2.2 Structures	31
III.2.3 Propriétés	32
III.3 Exemples des biopolymères	34
III.3.1 Xanthane	34
III.3.2 Polymère cellulosique polyanionique (PAC)	35
III.4 Collagène	36
III.4.1 Introduction	36
III.4.2 Types de collagène	37
III.4.3 Structure et composition	37
III.4.4 Biosynthèse du collagène	38
III.4.5 Matières premières	38
III.4.6 Technique industrielle du préparation du collagène	39
III.4.7 Extraction du collagène	39
III.4.8 Utilisations	40

Partie expérimentale

Partie I : Etude et caractérisation du rejet

1. Détermination des caractéristiques physico-chimiques et de pollution	43
1.1 Mesure du pH	43
1.2 Méthode d'évaluation de la DCO (référence : Méthode de HACH)	43
1.3 Méthode d'évaluation de la DBO (référence : Méthode de HACH)	44
1.4 Détermination des matières en suspension dans l'eau	44
1.5 Paramètres de pollution	45
2. Caractérisation des rejets	47
2.1 Détermination de la composition chimique	47
2.2 Analyse organique élémentaire d'un échantillon de cuir après tannage	48

Partie II : Préparation et tests sur l'échantillon

1. Préparation de l'échantillon	48
1.1 Procédés de traitement	48
1.2 Hydrolyse	49
2. Tests sur l'échantillon	49
2.1 Préparation des différentes boues	50
2.2 Résultats des mesures	51
2.3 Tests de stabilité et de contamination	54
2.3.1 Effet de la température	54
2.3.2 Effet de contamination	56

Partie III : Optimisation de la boue.

1. Démarche adoptée	60
2. Préparation des formules	61
3. Résultats et commentaires	62
Conclusion	68

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

1. Introduction

Le forage est une opération déterminante pour la prospection et l'exploitation des gisements d'hydrocarbure. Le fluide de forage utilisé, bien qu'il ne représente que 10 à 15% des coûts totaux de l'opération, est un facteur clef du succès technique et économique d'un forage.

Pour assurer les fonctions essentielles qui leur sont demandées, les fluides de forage doivent présenter des caractéristiques rhéologiques et physico-chimiques bien définies.

Ainsi, le fluide doit assurer une pression hydrostatique pour prévenir les éruptions, avoir une viscosité suffisante pour rendre possible la remontée des déblais forés à la surface et présenter un caractère thixotrope permettant le maintien des déblais en suspension lors des arrêts de circulation. Il doit encore limiter l'invasion des formations forées par la création d'un cake faiblement perméable sur les parois du puits et assurer la stabilité.

Les fluides de forage utilisés sont à base d'eau ou à base d'huile, ces derniers étant des émulsions inverses dont la phase dispersante est généralement constituée de gazole. Ce type de fluide est principalement employé pour les forage profonds où la température de fond rend impossible l'utilisation des fluides à base d'eau traditionnels ou encore pour le forage des zones argileuses. Néanmoins, dans un souci croissant de protection de l'environnement, la législation tend à limiter l'emploi des fluides à base d'huile et il est désormais nécessaire de développer des formulations non polluantes à base d'eau. Celles-ci sont principalement constituées d'argile, à des concentrations de 30 à 60 g/l, à laquelle sont ajoutés des additifs et des électrolytes qui permettent au fluide de remplir ses différentes fonctions en conditions de puits (haute température, forte salinité, etc).

Les additifs généralement utilisés sont des macromolécules d'origines diverses :

- Les polymères synthétiques, comme les polyacrylamides, ou semi synthétiques, comme les polymères dérivés de la cellulose, sont couramment employés dans ces formulations. Cependant, les performances de ces composés peuvent être variables d'un lot à un autre et leur emploi n'est pas recommandé dans les condition de fortes salinité et en particulier en présence du calcium.

INTRODUCTION

- Les polymères d'origine naturelle comme l'amidon ou la gomme de guar sont parfois utilisés, mais ils sont peu stables à des températures supérieures à 100 °C et leur qualité est encore moins constante que celle des polymères synthétiques.
- Enfin, des polysaccharides d'origines bactériennes sont souvent employés car ils constituent une alternative simple et prometteuse au problème précédemment exposé

Malgré tout, l'usage de ces polysaccharides microbiens dans les fluides de forage est actuellement restreint. Le Xanthane est un bon viscosifiant mais ses capacités en tant qu'agent thixotrope et réducteur de filtrat sont limitées. Le scléroglycane, qui est en cours de développement, présente des propriétés rhéologiques et de stabilité thermique très intéressantes, mais son coût reste trop élevé pour envisager une utilisation à grande échelle. Cependant l'avantage de ces polysaccharides est qu'ils ne présentent aucun problème vis à vis de l'environnement.

Dans la présente étude, nous nous proposons d'étudier les performances d'un autre type de polymère, le collagène, d'origine animale, que nous substituons aux autres produits conventionnels. En particulier, nous étudierons l'effet du collagène sur le filtrat et sur les propriétés rhéologiques du fluide de forage formulé avec ce polymère.

Chapitre 1

1. Forage et fluides de forage

Introduction

La découverte de gisements d'hydrocarbures n'est pas une tâche aisée. En effet, il n'existe pas de moyens techniques permettant à partir de la surface, de déceler avec certitude la présence d'hydrocarbures dans le sol. Des forages pétroliers sont effectués afin de confirmer cette présence possible, et la nature des hydrocarbures éventuellement contenus dans la roche réservoir.

1.1 Forage

Par définition le forage est une opération qui consiste à construire un trou, dans les formations géologiques, On désigne par le mot puits (de forage) une excavation cylindrique verticale ou déviée établie à partir de la surface du jour.

Ce puits est foré en désagréant les roches, avec un outil appelé trépan de constructions différentes, et à l'aide de plusieurs outils appropriés pour atteindre les couches productrices, après le forage les déblais étant ensuite remontés à la surface. [1]

1.1.1 Forage rotary

De nos jours, le forage rotary est le procédé le plus utilisé pour la recherche du pétrole, car il permet d'obtenir les meilleures vitesses d'avancement, et surtout d'atteindre des profondeurs extrêmement élevées.

Son principe consiste à briser la roche par l'effet combiné de la rotation, et de l'application d'une force sur l'outil de forage, ce dernier comporte des dents en métal dur (Tungstène) ou diamantées, les débris rocheux sont continuellement évacués par un courant de la boue [2]

Les premières tentatives dans ce sens semblent avoir été faites sur le champs de **CORSICANA (TEXAS)**, au début du siècle. Depuis cette date, et grâce à l'incessant perfectionnement et au développement de la puissance de l'industrie pétrolière, le **ROTARY** n'a pas cessé de se développer [3]

1.1.2 Incidents de forage

Par incidents de forage, on entend la manifestation des phénomènes qui rendent impossible la poursuite du forage jusqu'au moment où il est levé.

Voici les incidents les plus fréquents du forage :

- Le coincement de la colonne du train de la sonde.
- L'absorption de la boue.
- L'éboulement et l'écroulement des roches.
- Le rétrécissement des trous de sonde.
- L'infiltration de gaz, huile et eau.

Tous ces incidents entraînent des dommages importants, traduits aussi bien par la croissance du prix de forage que par le ralentissement de ses cadences [1]

1.2 Généralités sur les fluides de forage

Le fluide de forage est devenu une nécessité dès l'apparition du forage, le fluide de départ était tout simplement de l'air, de l'eau ou, une suspension colloïdale, puisqu'il était considéré seulement comme un véhicule qui transporte les déblais de forage vers l'extérieur.

Mais après les problèmes rencontrés dans les opérations de forage, il était important d'améliorer les caractéristiques qui optimisent le rendement technique et économique du fluide de forage.

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

▪ Volet économique [4]

- les fluides de forage représentent de 10 à 15% du coût d'un forage, dont le coût avoisine les cinq millions de dollars.
- Plus de 50% des produits à boues sont actuellement importés.

1.3 Les types de fluide de forage

La classification des fluides de forage, est basée principalement sur la constitution de la phase continue, ces fluides sont divisés en trois classes :

1.3.1 *Fluide à base d'eau*

Ce sont des fluides où la phase continue est l'eau, et par différence de salinité d'eau de composition, on distingue deux groupes : [5]

A). Fluides de forage à base d'eau douce : Ils sont constitués de :

- Un fluide de base (eau industrielle) dont la concentration en électrolyte (NaCl) est inférieure à 10g/l.
- Un apport naturel provenant des formations argileuses traversées ou, d'addition de bentonite.
- Dans la majorité des cas, d'un amincissant minéral ou organique.
- Eventuellement d'un ajout de colloïdes organiques.

B). Fluide de forage à base d'eau salée : Ce fluide a pour composition :

- Un fluide de base (eau industrielle) ; NaCl ou, CaCl₂ à diverses concentrations qui peuvent aller jusqu'à la saturation (un cas particulier important étant celui de l'eau de mer).
- Colloïdes minéraux, tel que : les argiles dites salines (attapulgites ou sépiolites) pour leur stabilité colloïdale en milieu salée ; Les bentonites pour l'amélioration du filtrat ; et les argiles forées.
- Dans la majorité des cas, un amincissant minéral ou organique.

1.3.2 *Fluides de forage à base d'huile* [6]

Ces boues ont des propriétés remarquables en particulier :

- La bonne stabilité thermique.
- L'insensibilité aux contaminant habituels.
- Faible filtration d'huile.

Il existe deux catégories de boue à base d'huile, celles contenant une certaine quantité d'eau émulsionnée, et les boues inverses.

A). Les boues à l'huile

Cette boue est un mélange de 95 à 98 % d'huile très asphalténique, et 2 à 5 % d'eau. Viennent s'ajouter des agents émulsionnants (tensioactifs) pour assurer la stabilité de l'émulsion dans le mélange en plus des autres produits tels que : le réducteur de filtrat, le viscosifiant, la chaux et parfois aussi la baryte.

B). Les boues inverses

Ce sont des fluides de forage ou, de complétion, constitués d'une phase continue huile et d'une phase dispersée aqueuse d'au moins 50 % du volume. Ils ont les mêmes caractéristiques que les boues à l'huile mais permettent de pallier certains inconvénients de celles-ci. [6]

1.3.3 Fluide de forage gazeux

Ce sont les fluides où, la phase continue est un gaz mélangé avec de l'eau à différentes proportions, soit ajoutée intentionnellement ou, provenant des couches de formation, ce qui forme une boue aérée ou moussante. Le gaz peut être de l'air ou du gaz naturel, et la mousse ou le brouillard évacue ainsi les déblais.

Le gaz est utilisé particulièrement lors du forage des roches, comme le granit ou, lorsqu'on est en présence des puits d'eau ou de gaz à faible pression. [7]

1.4 Caractéristiques des boues de forage

1.4.1 Caractéristiques rhéologiques

- **Définition de la rhéologie**

Elle étudie les déformations, et l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte. Une force appliquée à un corps lui fait subir une déformation, qui se traduit par l'écoulement du fluide [8]

La rhéologie intervient dans les opérations de forage sur :

1. Les pertes de charges.
2. La tenue des parois du puits.
3. L'avancement d'outil au cours du forage.
4. La remontée des déblais, et le nettoyage du puits.

L'étude de la rhéologie d'une boue de forage est caractérisée par les paramètres suivants :

1. Viscosités

Les viscosités doivent être ajustées pour aider à soutenir la paroi, éviter les éboulements, les pertes de boues, le gonflement des argiles, et tenir en suspension les déblais. [6,9]. La viscosité est mesurée à l'aide de viscosimètre de Fann, qui permet de déterminer le rhéogramme du fluide de forage, c'est à dire la loi d'écoulement qui est représentée par la fonction $t = f(\dot{\gamma})$

t : la tension de cisaillement

$\dot{\gamma}$: *taux de cisaillement*

Le principe de viscosimètre est le suivant : c'est un appareil à cylindres coaxiaux où l'échantillon de boue à mesurer remplit l'annulaire entre les deux cylindres. Le cylindre extérieur (rotor) peut tourner aux vitesses de ; 3, 6, 100, 200, 300, 600 tr/mn. Pour chaque vitesse on lit le couple transmis par le fluide sur le cylindre intérieur (stator). Ces six points de mesure permettent de tracer le rhéogramme.

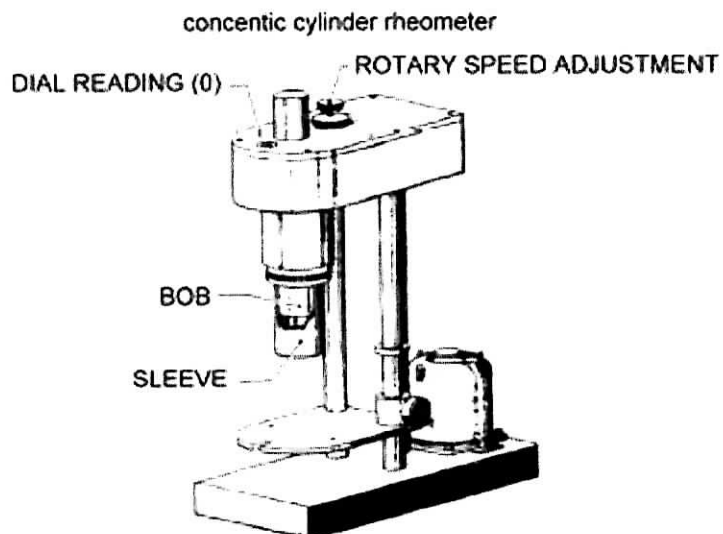


Figure 1.1 : Rhéomètre de Fann.[9]

a) Viscosité apparente (Va)

C'est la viscosité dynamique qu'aurait le fluide non-newtonien s'il était considéré comme newtonien dans les mêmes conditions d'écoulement [10]. Elle est déterminée par la formule suivante : $Va = L_{600} / 2$

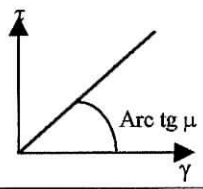
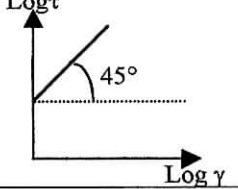
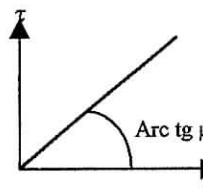
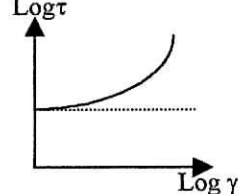
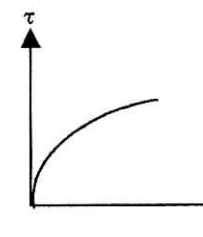
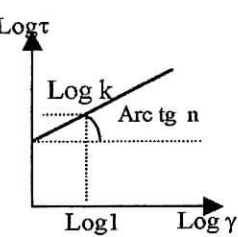
b) Viscosité plastique (VP)

C'est une résistance à l'écoulement, elle est provoquée par les frottements inter particules, elle est liée à : [8]

- La concentration des solides.
- La viscosité de la phase liquide.
- La taille et la forme des solides.

La viscosité plastique est déterminée par la formule suivante : $Vp = L_{600} - L_{300}$

Tableau N°1 : Système rhéologique [11]

Système rhéologique	Equation rhéologique	Courbe d'écoulement Coordonnées cartésiennes	Courbe d'écoulement Coordonnées logarithmiques
Newtonien	$\tau = \mu \gamma$		
Plastique Binghamien	$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma$		
Pseudo plastique	$\tau = K \gamma^n$		

2. Gel 0 et Gel 10

- **Définition du gel (Résistance du gel)**

C'est la contrainte minimale qui provoque le début d'écoulement d'un fluide plastique, elle est appréciée au viscosimètre Fann par la tension de cisaillement correspondant à une rotation très lente du rotor à une vitesse de 3tr/min. [5]

- **Gel 0** : Représente la résistance du gel aussitôt après agitation de la boue.
- **Gel 10** : Représente la résistance du gel après une agitation et un repos de la boue de 10 mn.

Il faut que le gel soit suffisant pour tenir en suspension les déblais, empêcher leur décantation, et le coincement des tiges qui pourraient en résulter en cas d'arrêt de circulation. [10]

3. Yield value (YV) ou le seuil d'écoulement

Elle est due surtout aux interactions physiques ou, chimiques existantes entre les particules en suspension. Un traitement chimique approprié, en agissant sur les charges des particules, peut avoir un effet extrêmement sensible sur la Yield Value. [6]

La Yield Value est proportionnelle au carré de la teneur en solides, et inversement à la taille des particules.

Elle est calculée par la relation suivante : $YV = (V_a - V_p) \times 2$

4. Thixotropie

C'est un phénomène réversible et non instantané apparaissant dans certaines suspensions colloïdales, ces suspensions se présentent, au repos, sous forme de gel qui se liquéfie par agitation et sont de nouveau régénérés par repos. [5]

1.4.2 Caractéristiques physiques

A). La densité

C'est le rapport de la masse volumique d'un corps sur la masse volumique d'un autre corps de référence où la référence est l'eau pour les liquides et l'air pour les gaz.

La masse volumique est le rapport de la masse d'une substance sur son volume, elle s'exprime en g/cm^3 ou kg/l . [11]

B). La filtration

La filtration du fluide de forage se produit sous l'effet de la pression différentielle lorsque le fluide se trouve en contact d'une paroi poreuse et perméable.

La pression différentielle est la différence de pression du fluide forage et la formation traversée. [11.9]

On note que le filtrat API est la quantité du liquide en ml recueillie en 30 min sous une pression de 100 psi ($7 kg/cm^2$).

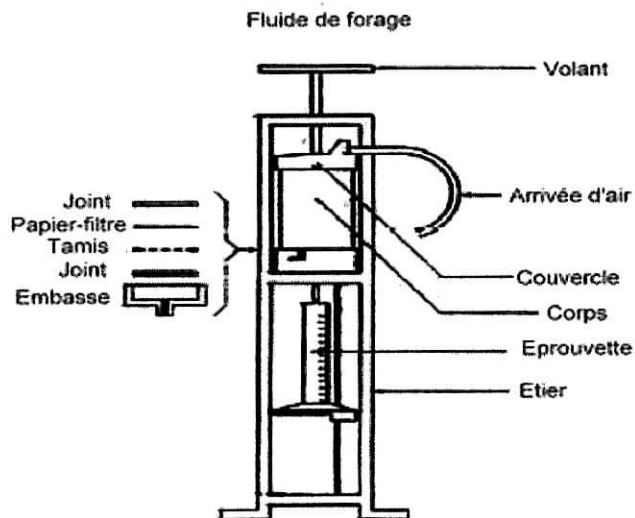


Figure 1.2 : Appareil de mesure de filtrat. [11]

1.5 Principales fonctions des fluides de forage [6,9,11]

1.5.1 Nettoyage du trou

Le fluide de forage a pour rôle de remonter les déblais au fur et à mesure de l'avancement du forage. Comme il doit être capable de garder les déblais en suspensions pendant les arrêts plus au moins prolongés au cours de la circulation.

1.5.2 Refroidissement et lubrification de l'outil et du train de la sonde

La circulation du fluide de forage permet le refroidissement de l'outil et le train de la sonde. L'addition d'huile émulsionnée dans la phase aqueuse, améliore les qualités de lubrification. Ce qui réduit considérablement les coefficients de frottement.

1.5.3 Prévenir le cavage et resserrement des parois du puits

Le cavage est causé par des éboulements, suite à la dissolution du sel. Certains resserrements sont dus à des formations gonflantes (craies et argiles) ce qui cause des valeurs de filtration trop élevées. Le but recherché est de réduire le filtrat et modifier la composition électrolytique de la phase aqueuse.

Il faut noter que certains resserrements sont causés par une épaisseur excessive du cake, ce qui convient à réduire le filtrat pour éviter la perte de la boue.

1.5.4 Ne pas causer des dommages à la production et ne pas gêner les interprétations géologiques et électriques

La boue ne doit pas altérer les cuttings forés afin de permettre un examen géologique correct. La boue doit aussi être compatible avec le carottage électrique et ne pas endommager les formations productives.

1.5.5 S'opposer aux venues d'eau, de gaz ou d'huile

La pression hydrostatique doit être supérieure à celle exercée par les fluides ou gaz contenus dans les formations forées. Cependant, en cas de débit des couches ; la boue doit

supporter relativement bien la contamination sans variation brutale de ces caractéristiques. Ainsi elle doit posséder des gels suffisamment bas pour permettre un dégazage rapide en surface en cas de venus de gaz. D'autre part ; cette pression ne doit pas être élevée au point de créer des pertes de boue sur le terrain.

1.6 La composition du fluide de forage [6,7]

1.6.1 *Boue à base d'huile*

Par définition, la boue à émulsion eau /huile (ou émulsion inverse) est un fluide où la phase continue liquide est l'huile, la phase aqueuse représente jusqu'à 50% du volume.

Chaque fluide de forage contient de très nombreux additifs, leur utilisation diffèrent d'une application à une autre.

Caractéristique

- la boue à l'huile cause le minimum de dommage aux formations productrices.
- Elle possède les caractéristiques nécessaires à des bonne conditions de forage
- Faible filtration d'huile

Domaine d'utilisation

- forage et carottage de réservoirs
- Reprise et entretien des puits producteurs
- Forage des zones difficiles en présence d'un fluides à base d'eau.

A). Agents viscosifiants

Ces agents sont utilisés pour contrôler la viscosité et la filtration de la boue, comme : l'acide naphénique, et silicate de soude

B). Agents émulsifiants et stabilisants

Ces produits sont utilisés pour favoriser la formation et la stabilité d'une émulsion eau/huile.

C). Agents fluidifiants

Ces agents sont utilisés pour réduire la viscosité de la boue (acide gras à longue chaîne, bases azotées à longs radicaux).

D). Agents neutralisants

Les agents les plus employés dans ce but sont la chaux, ainsi que le sel qui joue aussi un rôle très important, car l'eau salée s'émulsionne mieux que l'eau douce.

E). Agents alourdissants

Le forage des puits nécessite une certaine pression pour avancer à travers les terrains, les agents alourdissants sont ajoutés au fluide de forage à cet effet.

Parmi les agents les plus utilisés :

- La barytine.
- Le carbonate de calcium.
- La dolomie.

F). Agents réducteurs de filtrat

Ces produits sont utilisés pour réduire la phase continue de la boue lors du phénomène de filtration. Les polymères sont largement utilisés en tant que produits réducteurs de filtrats pour les boues à base d'eau et de nature asphaltique et ligneux pour les boues à base d'huile.

1.6.2 boue à base d'eau :

les fluides de forage à base d'eau nécessitent l'emploi de polymères hydrosolubles qui permettent de maîtriser la rhéologie et la filtration. Elles doivent également empêcher les argiles du terrain, stabiliser les suspensions d'argiles et les protéger de la floculation qui peut être provoquée par certains sels en provenance des formations forées. Les critères d'utilisation de ces polymères dépendent essentiellement de leurs stabilités thermiques et mécaniques à des pH de salinité élevés.[12]

Composition : La boue à base d'eau se compose en général :

- L'eau.
- la bentonite : utilisée comme support colloïdal.
- Agent viscosifiant : Xanthane.
- Agent réducteur de filtrat : Biopack, CMC (carbométhyle de cellulose), amidon.
- Agent alourdissant : la baryte.
- NaOH pour activer la boue.
- Agent ionique minéral : KC

1.7 La circulation de fluide de forage

Un appareil de forage avec tous ces accessoires est une installation élaborée, nous trouvons d'abord une grande tour à armature d'acier, contenant un système à poulie permettant de positionner et retirer le train de tiges et les tubages. Puis nous découvrons des groupes moteurs assurant la rotation du forage et entraînant les pompes, le compresseur à air, ...etc. [13]

La boue de forage utilisée sur le chantier d'exploitation est en mouvement continue pendant toute la durée du forage aussi bien dans le sondage qu'en surface :

- La boue est mélangée et conservée dans les bacs à boue.
- Une pompe achemine la boue dans la tige de forage qui descend jusqu'au fond du puits.
- La boue sort par les buses du trépan qui est en train de forer la formation rocheuse.
- La boue emprunte ensuite le chemin inverse dans l'espace annulaire, entre la tige de forage et la paroi du puits tout en remontant à la surface les morceaux de roche, appelés déblais, qui ont été arrachés par le trépan.
- A la surface, la boue circule dans la conduite d'aspiration de la boue, jusqu'à une tige qui mène aux tamis vibrants.
- Les tamis vibrants se composent d'un ensemble de crépines métalliques vibrant servant à séparer la boue des déblais, la boue s'égoutte dans les crépines est renvoyée vers les bacs à boue.
- Les déblais de la roche glissent le long de la glissière du tamis pour être rejetés. En fonction des impératifs environnementaux notamment, ils peuvent être lavés avant leur rejet. Une

partie des déblais est prélevée pour être examinée par des géologues afin d'étudier les propriétés des roches souterraines présentes au fond du puits, tandis que la boue subit différents traitements (dilution, ajout de produits) de façon à réajuster ses caractéristiques rhéologiques et physico-chimiques à leurs valeurs initiales [13].

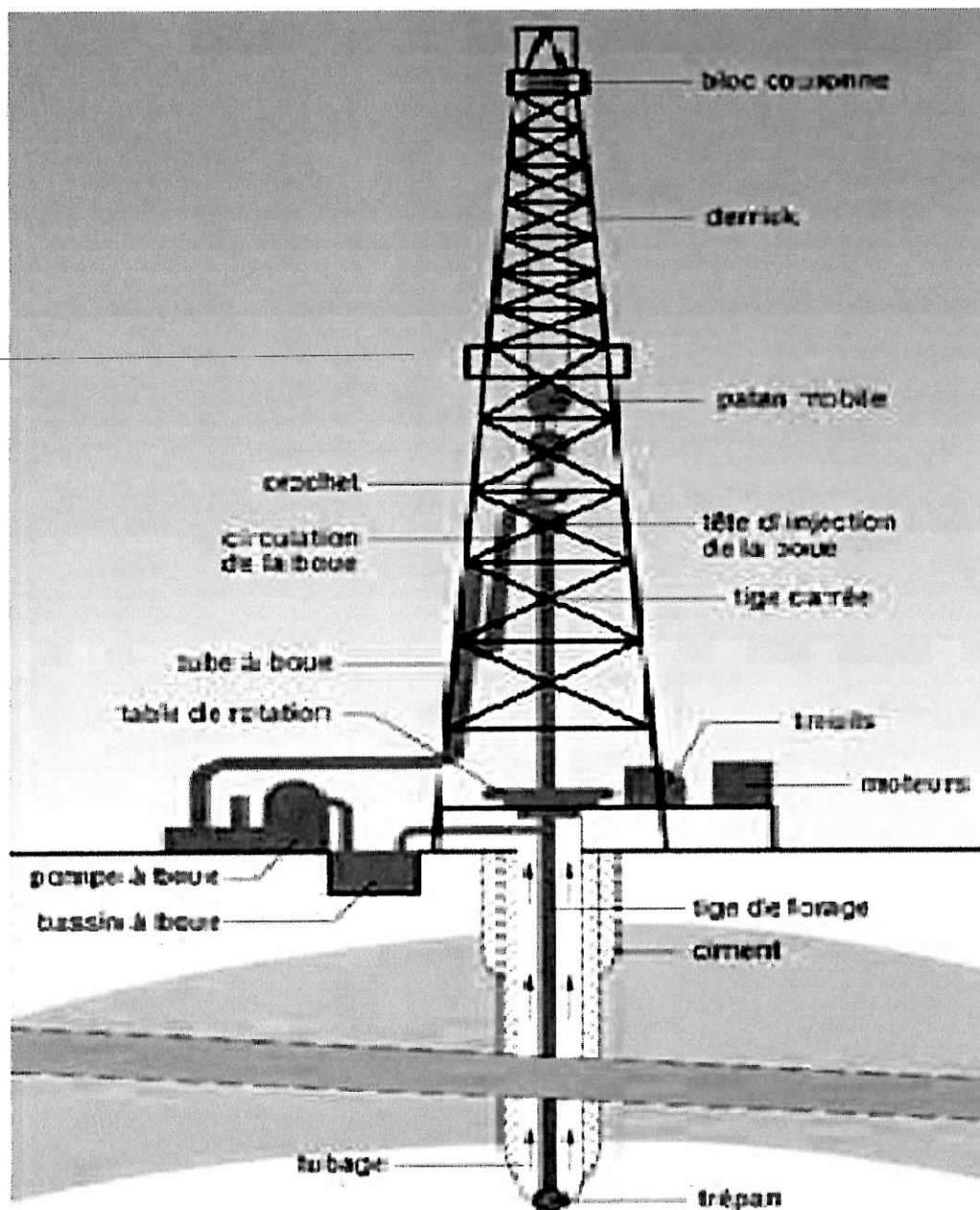


Figure 1.3 : la circulation de la boue[19]

Chapitre 2

2. Valorisation des déchets

2.1 Introduction

Toute activité humaine est productrice de déchets. Le déchet industriel est la résultante de l'activité économique d'une entreprise et représente pour celle-ci un coût et un risque non négligeable. Toutefois l'entreprise ne doit pas considérer la production de déchets comme inéluctable mais l'inscrire plutôt dans une logique de gestion.

Du point de vue réglementaire, la loi du 15 juillet 1975 instaure le principe du " pollueur = payeur " et énonce le postulat selon lequel tout producteur de déchets doit en assurer l'élimination dans des conditions propres à éviter tout effet nocif pour l'environnement. La responsabilité attachée à la qualité de producteur de déchets ne s'arrête pas à la porte du site de production, mais elle comprend la logistique complète de l'élimination (collecte, transport, stockage, tri, pré-traitement, traitement) [14].

De même que toute entreprise a l'obligation de tenir un bilan comptable et une liasse fiscale, les producteurs doivent satisfaire à des obligations déclaratives. Du point de vue financier, le retraitement et l'élimination des déchets industriels représentent une charge importante au compte d'exploitation. Cette charge peut être réduite par différentes actions dont certaines peuvent donner des résultats immédiats. Parmi celles-ci, on notera les subventions des Agences de l'eau pour la collecte et l'élimination de déchets, accordées sur demandes dans le cadre d'une convention passée pour un tonnage et une durée déterminées. La maîtrise de l'environnement industriel passe par la maîtrise des déchets. Cette dernière s'obtient par l'utilisation d'outils de gestion spécifiques permettant de satisfaire à la réglementation (obligations déclaratives), mais également de contrôler les charges pour les réduire. Il existe actuellement sur le marché deux logiciels présentant ces fonctionnalités, dont GICED, logiciel de Gestion des Installations Classées et de l'Élimination des Déchets. Ce type d'outil est accessible à toutes les entreprises quelle que soit leur taille. En plus la notion Management de l'Environnement fait que les entreprises ont besoin de connaître leurs risques et leurs coûts pour diminuer leur vulnérabilité[14].

En Algérie, un montant de 5,5 milliards de dinars a été exclusivement débloqué par l'Etat au profit des APC pour l'acquisition de moyens techniques pour la gestion des déchets municipaux. Cette opération s'inscrit dans le cadre du programme national de gestion intégrée des déchets municipaux, intitulé PROGDEM qui porte, entre autres, sur l'élaboration de schémas directeurs de gestion des déchets municipaux au niveau de 40 grandes villes du pays, l'aménagement de centres d'enfouissement technique et de sites pour les déchets inertes.

Un séminaire a été organisé le 10 mars 2003 pour débattre la gestion des déchets municipaux. D'après cette rencontre, qui a vu la participation de différents secteurs, «Il faut que les APC reviennent à leurs missions de base, par une meilleure gestion des déchets municipaux afin d'améliorer le cadre de vie du citoyen. La mise en œuvre de ce programme vise à éradiquer les pratiques actuelles des décharges sauvages, organiser la collecte, le transport et l'élimination des déchets». Il a été signalé qu'il existe 3 000 décharges sauvages, 30 000 tonnes de déchets municipaux par jour, soit 9 millions de tonnes par an. D'autre part, seulement 2% de ces déchets sont recyclés alors que les normes internationales sont de 30%. [15]

2.2. Définitions : [16,14]

2.2.1. déchet : On appelle déchet tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, produit, ou plus généralement ou tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destiné à l'abandon.

On appelle aussi déchet tout produit ou substance résultant d'un processus de fabrication ou de traitement, qui n'est pas le produit ou l'objet recherché et ce qu'il reste de ce produit recherché après qu'il ait été employé ou devenu hors d'usage.

2.2.2. Récupération : Séparation de certains produits ou matériaux des déchets à des fins de réemplois, de réutilisation ou de recyclage.

2.2.3. Recyclage : Réintroduction d'un matériau récupéré dans le même cycle de production que celui dont il est issu.

2.2.4. *Valorisation* : Tout traitement ou utilisation des déchets qui permet de leur trouver un débouché ayant une valeur économique positive.

2.3. Cycle des déchets d'un processus industriel

La figure suivante montre que la valorisation en particulier, concerne aussi bien les déchets en provenance du processus de fabrication ou de traitement que ceux qui sont de résultat de l'emploi du produit fourni par ce processus.

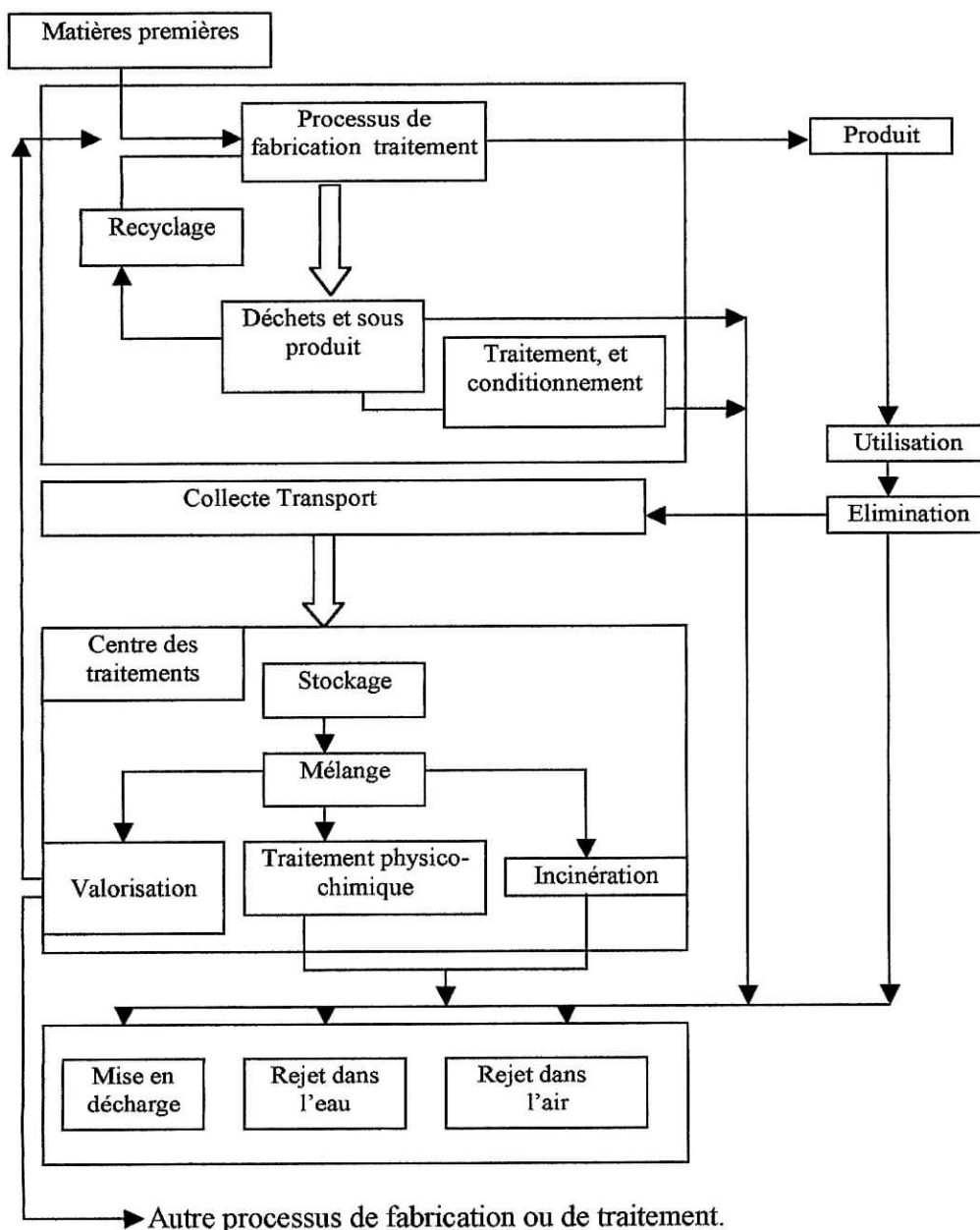


Figure 2.1 : cycle des déchets dans un processus de fabrication ou de traitement.[16]

2.4. Classification

La classification des déchets industriels peut être faite de différentes manières selon que l'on se base sur certaines caractéristiques (état physique, nature chimique ..), ou sur les différents secteurs d'activité ou de production. [16]

2.4.1. Classification basée sur l'état physique

D'après cette classification on peut citer :

- **Déchets solides** : Ordures ménagères, déchets des métaux, de caoutchouc, etc.
- **Boues** : Boues des stations d'épuration des eaux urbaine sou industrielles, boues d'origines diverses (traitement de surface..).
- **Déchets liquides ou pâteux** : Godrons, huiles usagées, etc.

2.4.2. Classification basée sur la nature chimique

parmi ces déchets on peut citer les plus importants :

- **Déchets acides** : Solutions résiduaire acides (H_2SO_4 ..).
- **Déchets basiques** : Soude, potasse résiduaire, etc.
- **Déchets organiques** : Solvants usés, huiles usagées, boues d'hydrocarbures.

2.4.3. Classification par source de production

On peut citer les exemples suivants :

- **Déchets provenant de l'activité des ménages** : ordures ménagères, véhicules hors usage,....
- **Déchets provenant de la distribution et des activités de service** : Déchets commerciaux (emballage), déchets des hôpitaux.

- **Déchets provenant de secteur industriel :** Résidus chimique, goudrons, déblais, stériles.

Cette énumération reste incomplète, car il y'a de nombreux déchets qui n'ont pas été cités, mais elle montre la nécessité de procéder à la valorisation de ces déchets afin de limiter leurs effets indésirables sur l'environnement.

2.5. Les différents modes de valorisation[16]

Trois types de valorisation sont possible selon les caractéristiques et les situations géographiques du déchet concerné : la valorisation énergétique, la récupération de matière premières ou l'emploi comme matière première de substitution.

2.5.1. Valorisation énergétique :

La valorisation énergétique concerne essentiellement les déchets organiques mais aussi les résidus inorganiques contenant de carbone, ou les combustibles nucléaires irradiés.

Ce mode de valorisation est fait par différents procédés à savoir :

- Procédé thermique :incinération, pyrolyse, hydrogénation,....
- Procédé basse température : fermentation méthanique, hydrolyse et fermentation.

2.5.2. Récupération des matières premières non énergétiques

les méthodes de traitement sont très différents selon que l'on s'adresse à des résidus organiques et minéraux. La récupération des métaux à partir des déchets solides composites nécessitera les opération suivantes :traitements mécaniques (broyage, fragmentation,..) physiques ou chimiques(échange d'ions, précipitation,..),etc. La récupération des produits organiques fera souvent appel à des transformations chimiques ou biotechnologiques, suivies des méthodes de chromatographies.

Pour toute ces raisons nous nous sommes intéressés dans notre projet à la valorisation des déchets considérables de la tannerie de Rouiba , dans le domaine des boues de forage.

2.6 Présentation de la Tannerie [17]

La tannerie Mégisserie de Rouiba : « TAMEG » par abréviation, a été crée en décembre 1997 sous la forme d'une société par action (SPA). La société TAMEG est située dans la zone industrielle de Rouiba à 30 Km à l'est d'Alger. Son chiffre d'affaire est de 291.000.000 DA. Pour l'année 2001.

La tannerie a pour but de traiter la peau récupérée après l'abatage des animaux, pour la transformer en cuir. Elle traite généralement les peaux d'Ovins et de Caprins. TMEG a développer un réseau de distribution vers l'extérieur notamment vers l'Italie, l'Espagne, la France et la Corée du Sud.

2.7 La production de la tannerie

la capacité de production de la société est de 5.500 peaux par jour, transformées en cuir fini. Le nombre de peaux traitées en 2001 se situe autour de 3.700 peaux par jour. Ce qui veut dire que la transformation des peaux en cuir est de l'ordre de 67% de sa capacité nominale [17]. Le tableau suivant résume la production annuelle de la société pour l 'année 2001.

Tableau 2.1 : la production annuelle de TAMEG.[17]

Mois	Jours ouvrables	Ovins	Caprins	total	Taux de production
Janvier	20	54.987	31.000	85.987	78.17
Février	20	43.005	49.316	92.165	83.78
Mars	18	45.201	49.160	94.361	95.31
Avril	21	44.710	36.358	81.068	70.18
Mai	21	33.376	17.704	51.080	44.22
Juin	19	42.229	17.570	59.799	55.22
Juillet	09	13.058	1.480	14.538	29.36
Août	13	32.099	24.000	56.099	78.46
Septembre	22	42.387	31.349	73.736	60.93
Octobre	22	30.2577	43.251	73.508	60.75
Novembre	20	48.915	25.228	74.143	67.40
Décembre	21	63.046	15.928	78.974	68.37
Total	226	493.270	342.344	835.458	67.21

2.8 Processus de fabrication

Après la récupération de la matière première, issue de la peau des animaux de boucherie, la peau doit subir une préparation spéciale qui consiste à sa déshydratation pour empêcher le développement des micro-organismes. Trois méthodes sont employées à savoir :

- **Le salage** : consiste à déshydraté la peau fraîche en saupoudrant du sel sur le côté chair de la peau par le phénomène d'osmose.
- **Le séchage** : consiste à sécher la peau fraîche sous hangar abrité et bien aéré.

- **Le salage et le séchage combinés** : pour les peaux épaisses et difficiles à déshydrater.

Après que la peau serait bien déshydratée, elle sera prête à être transformée en cuir. Cette transformation passe en général par quatre phases :

- **Phase 1 : Rivière** : la peau subit une trempe pour éliminer le sel, le sang, la saleté, etc. Puis différents traitements vont suivre la trempe comme par exemple ; l'Enchaucenage, le Pelannage, et l'Echarnage, qui ont pour but d'éliminer l'hypoderme. [17,18]
- **Phase 2 : Tannage** : chaque peau peut subir plusieurs types de tannage. Les deux principaux procédés de tannage sont le tannage minéral, comme le tannage aux sels de chrome, et le tannage végétal. Plusieurs produits chimiques sont utilisés dans cette phase comme les tensions actifs, les enzymes. Le but de cette phase est la transformation de la peau putrescible en une peau imputrescible. [17,18]
- **Phase 3 : Retannage** : le retannage consiste à conférer au cuir les caractéristiques de l'article auquel il est destiné. Cette opération permet de diminuer le maximum de défauts observés sur le cuir. Le retannage se fait par différentes méthodes comme : l'Essorage, Neutralisation, Teinture, etc. [18]
- **Phase 4 : Corroyage et Finissage** : le corroyage nécessite de différents traitements mécaniques mettant en jeu des machines spécifiques. Le finissage compte à lui, consiste à recouvrir le cuir d'une couche mince de substance adhérente. [17]

2.9 Produits intermédiaires

Plusieurs produits chimiques sont utilisés pendant le processus de fabrication. La connaissance de ces produits est un facteur déterminant pour apprécier le type de pollution générée. Le tableau suivant montre bien la consommation journalière des produits chimiques.

Tableau 2.2 : la consommation journalière des produits chimiques. [17]

Atelier	Produits chimiques utilisés	Quantité journalière en (Kg)
Rivière 2900 peaux	<ol style="list-style-type: none"> 1. Mouillant 2. Carbonate de soude (NaCO_3) 3. Sulfure de sodium (Na_2S) 4. Chaux 	<p>39 13 265 274</p>
Tannage 3400 peaux	<ol style="list-style-type: none"> 1. dégraissant 2. sulfate d'ammonium 3. metabisulfite 4. Confit 5. Sel (NaCl) 6. Acide Formique 7. Acide Sulfurique 8. Chrome 9. Antiseptique 10. Huile de tannage 11. Formiate (HCOONa) 12. Bicarbonate de Sodium (NaHCO_3) 	<p>80 87 24 28 450 24 17 275 08 5,5 46 48</p>
Retannage 2300 peaux	<ol style="list-style-type: none"> 1. Dégraissant 2. Chrome 3. Bicarbonate 4. Formiate 5. Tanin Synthétique 6. Tanin végétal 7. Colorant 8. L'huile de nourriture 9. Ammoniaque 10. Acide formique (HCOOH) 	<p>04 24,5 17 9,5 44 04 50 135 5,5 32</p>
Finissage 2100 peaux	<ol style="list-style-type: none"> 1. Pigment 2. Résine 3. Laques 4. Penitrateur 5. Cire 6. Coloration liquide 	<p>14 35 40 02 03 25</p>

2.10 Classification des produits suivant leurs degrés de pollution

Tableau 2.3 : classification des produits suivants leurs degré de pollution. [17]

Les produits	Les impacts
1. Sulfure	<p>1. <i>sur le personnel</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Pathologie respiratoire (asthme) - Pathologie cutanée (champignons, chute de cheveux) <p>2. <i>dans l'air</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Odeur désagréable <p>3. <i>sur la faune aquatique</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - La mortalité considérable de diverses espèces de poisson
2. Chrome	<p>1. <i>sur le personnel</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Lésion des muqueuses avec atteinte de l'appareil respiratoire (bronchite, asthme,..) <p>2. <i>sur la faune du sol</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Chute du nombre des vers et diminution de leur taille. - Contamination des eaux souterraines. <p>3. <i>sur la faune aquatique</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - La mort de certaines espèces poissons par coagulation du mucus au niveau du tissu épithélial.
3. Les acides et les bases	<p>1. <i>sur le personnel</i> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - maladie cutanée - irritation de la muqueuse nasale - Pathologie oculaire (la cécité : état d'une personne aveugle).
4. Chaux +matières en suspension (Poils, poussière de cuir).	<ul style="list-style-type: none"> - Problème d'incrustation dans les caniveaux - Asphyxie des poissons par colmatage de leurs branchies.

2.11 Pollution causée par TAMEG [17]

La société TAMEG génère deux types de rejets :

- **Rejets liquides** : rejets basiques et acides.
- **Rejets solides** : déchets de fabrication de cuir qui sont évacués vers la décharge de Oued-Smar. Economiquement, les frais de ces déchets s'évaluent à environ 3.500.000 DA/ an, pour une moyenne de 25 voyages par mois :

1. *Frais de transport = 1.700 DA/voyage.*

2. *TVA = 289 DA.*

3. *Frais des boues = 10.670,4 DA/ voyage.*

La quantité journalière des rejets polluants figure dans le schéma et le tableau suivant pour 3700 peaux/ jour :

Tableau 2.4 : les rejets polluants. [17]

Opérations	Rejets liquides en M ³ /j
Trempe	100
Enchaussenage	01
Pelainage	65
Lavage laine	160
Dechaulage / Confitage	15
Dégraissage	50
Neutralisation	11
	05
Retannage	06
Teinture / Nourriture	10
Étalage / Essorage	80
Nettoyage + divers	95
Chaufferie	598
Total général	

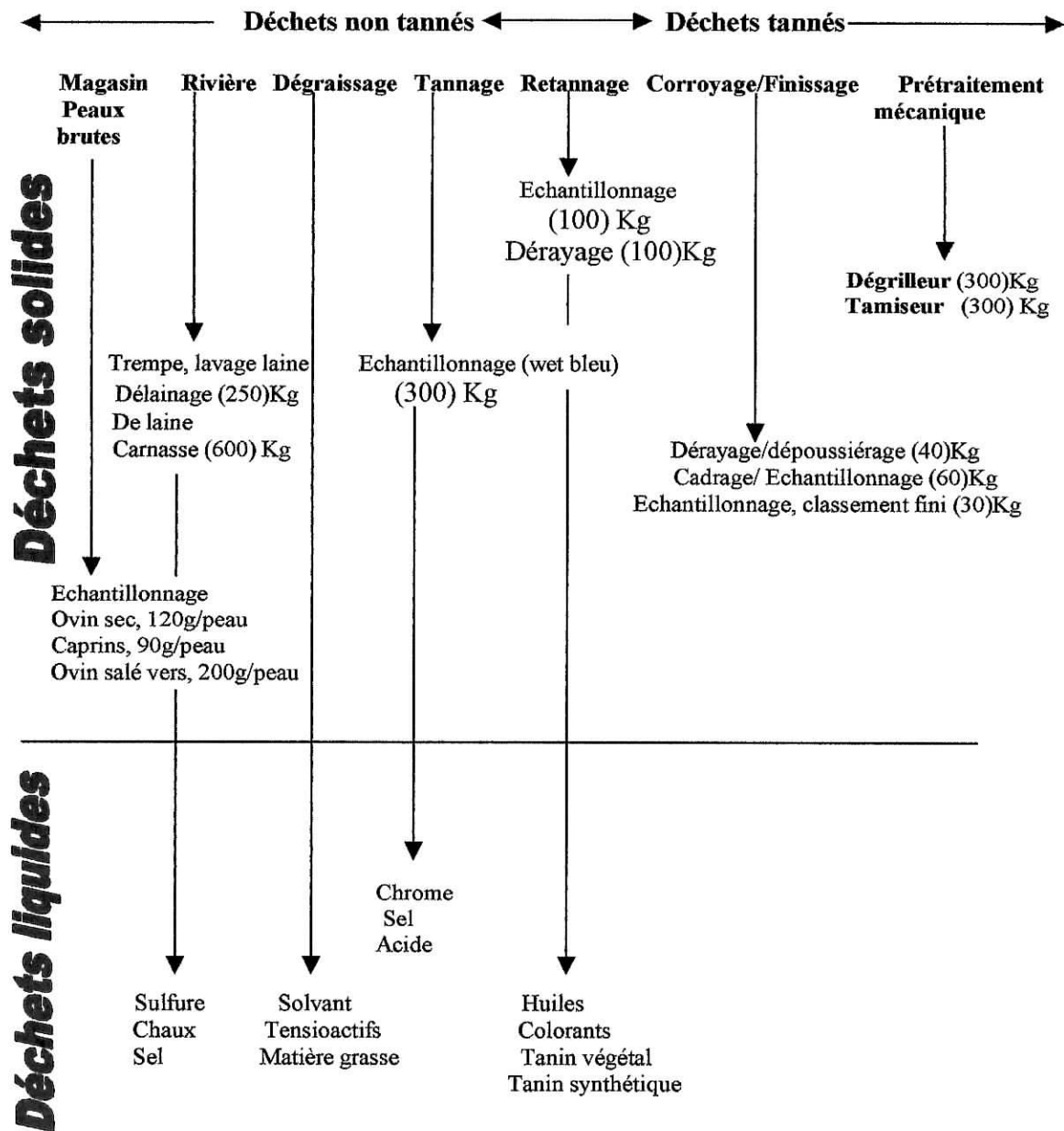


Figure 2.2 : les rejets de la tannerie.[17]

D'après cette présentation de la société, nous remarquons qu'elle présente une valeur économique certaine, mais d'autre part elle génère une pollution qui n'est pas négligeable.

Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à la récupération des déchets solides après l'opération d'Echarnage (carnasse), afin d'étudier leur possibilité d'application dans les fluides de forage. Ces déchets contiennent en général de la peau qui contient 65% de Collagène, bio-polymère que nous tenterons de substituer aux polymères conventionnels utilisés dans

l'industrie du forage. les quantités récupérées sont ainsi de l'ordre de 135.6 t/an (pour une seule tannerie), suffisantes pour substituer les polymères conventionnels dont les niveaux d'utilisation s'élèvent à 300 t/an.[17].

L'aspect économique vient à récupérer cette charge polluante pour la préparation des produits et des additifs à forte valeur ajoutée. On oublie pas de signaler que les additifs utilisés dans les fluides de forage sont souvent critiqués de point de vue biodégradabilité et toxicité. Un produit biologique issu de l'industrie de tannage ne fait apporter qu'un remède aux problèmes d'environnement d'une part et aux problèmes économiques d'autre part.

Chapitre 3

3. Biopolymères

3.1 Introduction

Les biopolymères (de l'ordre de 2000 espèces différentes dans une bactérie) sont les protéines, les acides nucléiques et les polysaccharides, formés par l'union de motifs élémentaires ou monomères que sont les acides aminés, les nucléotides et les sucres, respectivement. Les lipides et les phospholipides ne sont pas des macromolécules, bien qu'ils puissent s'associer et former de très grosses particules. Dans une macromolécule, les monomères (identiques ou différents) sont liés entre eux par des liaisons covalentes (interactions fortes), alors que l'association des phospholipides et des lipides résultent d'interactions beaucoup plus faibles (d'origines électrostatique et hydrophobe).[19]

Les biopolymères ont un rôle essentiel dans le fonctionnement des cellules. Les progrès considérables réalisés dans tous les domaines scientifiques et techniques ont permis d'isoler un grand nombre de macromolécules biologiques et de déterminer, de façon très précise, leurs masses molaires, leurs formes globales et locales (dans certains cas à l'échelle atomique) et leurs fonctions biologiques.[19]

3.2 Les protéines

3.2.1 Généralités

Les macromolécules jouent un rôle fondamental dans les processus biologiques. Les plus importantes d'entre elles sont les protéines, molécules fonctionnelles, et les acides nucléiques, molécules informationnelles.[19]

La complexité et la labilité des protéines ont constitué pendant longtemps un obstacle à leur étude. C'est principalement l'application des méthodes chimiques et physiques qui a fait progresser d'une manière décisive ce domaine de la biochimie.[20]

La formation de la structure des protéines dépend pour une part de l'enchaînement des éléments constitutifs, les acides aminés, en une séquence polypeptidique. Elle dépend d'autre part de l'environnement cellulaire; les conditions locales qui existent à l'intérieur des

compartiments cellulaires, solvant, pH, force ionique, viscosité, température, conditionnent les propriétés conformationnelles d'une protéine. Le rôle du solvant est d'une grande importance. Ainsi le rôle de l'eau est fondamental pour la stabilisation des protéines solubles dans le cytosol cellulaire. Leur caractère globulaire traduit la forme compacte qu'adoptent les protéines en solution aqueuse. Ce caractère compact se retrouve aussi dans certaines parties, ou même dans la molécule entière, de protéines membranaires. [19,20]

Les protéines globulaires sont généralement le support d'une activité biologique: on trouve parmi elles des hormones, les enzymes, les anticorps. Parmi les protéines membranaires, on trouve des enzymes, de nombreux récepteurs, des transporteurs, etc. [19,20]

3.2.2 Structures

La chaîne polypeptidique qui résulte de l'information monodimensionnelle contenue dans l'ADN doit se replier pour former la structure tridimensionnelle compacte et fonctionnelle. Malgré le grand nombre de conformations qu'une chaîne polypeptidique peut adopter a priori, il n'existe qu'un nombre restreint de motifs structuraux dans les protéines, et une même chaîne polypeptidique conduit à une conformation unique (ou à un très petit nombre de conformations voisines) de protéine native. régulières, essentiellement les hélices α , les structures β . Ces segments de structures régulières et des segments de la chaîne non ordonnés en structures régulières interagissent entre eux pour former des «unités de construction» dont l'assemblage engendre la structure de la protéine. [21]

3.2.2.1 La structure primaire

La structure primaire d'une protéine est une séquence de motifs élémentaires: les acides aminés. Leur enchaînement est assuré par des liaisons peptidiques covalentes qui résultent de la condensation du groupe α -carboxyle d'un acide aminé avec le groupe α -aminé d'un autre, entraînant l'élimination d'une molécule d'eau. [19]

3.2.2.2 La structure secondaire [19]

La chaîne polypeptidique peut s'organiser en structures régulières, stabilisées par des liaisons hydrogène s'établissant entre l'oxygène du carbonyle et l'hydrogène amidé de liaisons peptidiques (liaisons hydrogène interamides):



L'ordonnance d'une chaîne polypeptidique peut entraîner divers types de structure. Dans les protéines globulaires, on trouve essentiellement des structures hélicoïdales (hélices a droite) et des structures b, et aussi des virages b se produisant lors du retournement de la chaîne (en anglais *b-turn*).

Parmi les structures régulières, celle du type «collagène» mérite d'être mentionnée. Le collagène, très abondant dans le monde animal, possède une structure particulière formée de trois hélices enroulées l'une autour de l'autre. Ces hélices diffèrent notablement de l'hélice α , et elles ne comportent qu'une liaison hydrogène pour trois acides aminés en moyenne. Les caractéristiques de cette structure sont dues à la composition en acides aminés assez particulière du collagène, riche en glycine, en proline et en hydroxyproline.

3.2.3 Propriétés [21]

3.2.3.1 Les propriétés physico-chimiques

a. La solubilité

- Influence de la concentration en sel :

Une faible concentration conduit à une augmentation solubilité des protéines suivant la loi de la force ionique μ

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

- Influence de pH : minimum de solubilité au point de pH isoélectrique.
- Influence de la température : dénaturation à température élevée.

b. Propriétés électriques

Les protéines, constituées d'acides aminés, sont porteuses de charges électriques variables en fonction du pH. Chaque protéine possède un pH isoélectrique pour lequel la mobilité dans un champs électrique est nulle : charge électrique globale nulle.

3.2.3.2 Les propriétés physiques

- La sédimentation: à ultracentrifugation .
- La viscosité : élevée.
- Les propriétés optiques : elle est fonction de
 - de la concentration de la solution ;
 - de la forme de la molécule ;
 - de la structure.

3.2.3.3 Précipitation [22]

La précipitation des protéines est certainement l'une des méthodes les plus anciennes pour séparer différents types de protéines en fonction de leurs degrés de solubilité, le précipité protéique obtenu pouvant ensuite être séparé de la fraction soluble par simple filtration.

Plusieurs procédés sont utilisés à savoir :

- La précipitation par les solvants organiques ;
- La précipitation par des polymères non ioniques ;
- La précipitation par des polyélectrolites ;
- La précipitation par affinité.

3.3 Exemples de biopolymères

Parmi les biopolymères les plus utilisés dans les fluides de forage on peut distinguer les deux suivants :

3.3.1 Xanthane [6.23]

Le Xanthane est un polysaccharide bactérien obtenu par fermentation de la bactérie *Xanthomonas campestris*, avec un poids moléculaire supérieur à un million. La gomme Xanthane contient une unité de base répétitive de 16 unités. Il à noter que c'est une structure ramifiée contenant des groupes carboxyles polaires et des ester. Les dimensions moyennes d'une molécule de Xanthane sous forme ordonnée sont de $0.8\mu\text{m}$ et $1.2\mu\text{m}$ pour la longueur et de 2nm de diamètre. (Lecourtier et al 1986, Muller et al 1988).

Le polymère forme des solutions visqueuses qui sont fortement pseudo-plastiques ou fluidifiants par cisaillement et faiblement épaississante par cisaillement.

Ce comportement, bien développé est dû à la formation de structures en bobines qui s'agglomèrent étroitement entre elles à de faible taux de cisaillement. Ce agrégat est tellement développé que les solutions ont un seuil d'écoulement visible. C'est à dire qu'il faut appliquer une force avant que le fluide ne commence à couler. Une conséquence importante de ce phénomène est que les solutions de Xanthane ont d'excellentes propriétés de suspension qui ne peuvent être comparées à d'autre polymères à concentrations équivalentes. Les propriétés visqueuses de ces polymères ne sont généralement pas affectées par les sels ou la température.

Le Xanthane à l'état natif se présente sous forme d'une double hélice. A forte température ou dans des conditions de très faible salinité (10^{-5}M) cette double hélice se dissocie en deux chaînes simples sous l'effet des répulsions électrostatiques entre les groupements chargés (faibles forces ioniques) ou du fait de la rupture à haute température des liaisons hydrogènes intramoléculaires.

- **Stabilité du Xanthane**

Le Xanthane présente un comportement rhéologique particulier, attribué au caractère « rigide de la molécule », dont l'intérêt est évident de nombreuses applications industrielles et notamment dans les boues de forage.

Un certain nombre de faits ont été bien établis, en particulier en ce qui concerne sa structure et l'existence d'une transition conformationnelle ordre-désordre qui dépend du pH, de la température et de la salinité.

Il en ressort que l'état des molécules de Xanthane en solution dépend de la méthode de préparation et de traitement subi de l'échantillon. En condition de faible salinité un polymères doit présenter des caractéristiques spécifiques pour être performant dans une fonction au sein d'un fluide de forage. Il doit répondre à des critères de performances et à d'autre tels que le coût, la disponibilité et la stabilité dans un système de boue.

3.3.2 *Polymère cellulosique polyanionique PAC [23]*

Les polymères cellulosiques polyanionique sont des dérivés de la cellulose, comme, par exemple, la C.M.C. la cellulose est constituée d'unités de anydroglucose liées d'une manière pour former des longues chaînes. Le PAC donne d'excellents résultats dans les formulations de fluides de forage à base d'eau.

Les PAC sont utilisés principalement pour les suivantes propriétés :

- Contrôle rhéologique
- Contrôle du filtrat
- Résistance aux contaminant
- Résistance à la température
- Inhibition des argiles

• **Stabilité des PAC**

La résistance à la température dépend des différents variables telle que le pH. Les PAC est utilisé avec succès jusqu'à 150°C(300°F).

Les applications et les limitations de certains polymères couramment utilisés sont résumées dans le tableau 3.1 publiée par la société Kelco qui est un des principaux producteurs du Xanthane et du Wellane (Best et Baird 1989).[12]

Tableau 3.1 : Application et potentialités de certains polymères en forage (Best et Baird1989).[12]

Polymère	Fonction principale	Fonction secondaire	Performances par rapport à :			
			T°	γ	pH	Salinité
CMC	Filtrat	Viscosité	4	3	3	2
Guar	Viscosité	--	2	2	3	3
Xanthane	Viscosité	filtrat	5	5	4	5
Wellane	Viscosité	filtrat	5	5	4	4
PAC/PAM	Filtrat	--	5	1	5	1
Amidon	filtrat	--	3	4	3	5

1 : mauvaise performance ; 5 : bonne performance, γ : cisaillement

3.4 Le collagène [19,24, 25]

3.4.1 Introduction

Les collagènes, constituants de la matrice extracellulaire des tissus conjonctifs, sont parmi les protéines les plus abondantes du règne animal.

Le terme collagène ne désigne pas seulement une espèce moléculaire unique, mais une famille de macromolécules synthétisées par le fibroblaste sous la forme d'un précurseur, le procollagène (figure 1) et qui possèdent des caractéristiques structurales communes .

Le collagène joue un rôle important dans la structure de certains organes (peau, tendons, cartilages...), dans les interactions cellules-matrice au cours du développement, et en pathologie (polyarthrites, fibrose hépatique...), il constitue une matière première intéressante en cosmétologie.

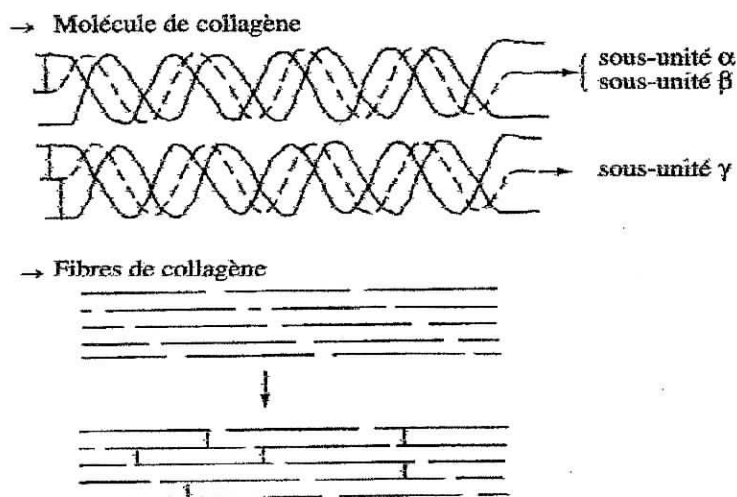


figure3.1 : Maturation de collagène.

3.4.2 Types de collagène

Différents types de collagène, génétiquement distincts, ont été décrits biochimiquement et morphologiquement. Il est possible de les classer en trois groupes :

- les collagènes majeurs de types I, II, III, IV, V
- les nouveaux collagènes types VI, VII, VIII
- les collagènes mineurs du cartilage types IX, X

3.4.3 Structure et composition

Les molécules de collagènes sont constituées de trois chaînes polypeptidiques (chaînes α) en forme d'hélices gauches dont les axes s'enroulent en une superhélice droite autour d'un axe commun. Cette structure a été définie grâce à l'interprétation des diagrammes de rayons X par Rich et Crick, en 1955.

L'enroulement de ces trois chaînes en hélice nécessite la présence de la glycine tous les trois acides aminés. Leur séquence est donc constituée par la répétition du triplet Gly-x-y, x étant fréquemment la proline et y l'hydroxyproline.

Chaque chaîne a une masse voisine de 95 000 daltons, et se présente sous la forme d'un bâtonnet rigide d'environ 300 nm de longueur et 1,4 nm de diamètre. L'unité polypeptidique fondamentale du collagène comporte environ 1 050 acides aminés, dont les principaux sont la glycine (30 %), la proline et l'hydroxyproline (20 %) et l'alanine (environ 10 %).

3.4.4 *Biosynthèse du collagène*

La biosynthèse du collagène commence dans la cellule, comme lors de la synthèse de toutes les protéines par la traduction des gènes de structure riches en introns. Cette traduction donne naissance à des précurseurs d'ARN-messagers (pro-mARN) dont le découpage donne le messenger définitif (mARN) qui s'associe avec les ribosomes et qui est transcrit en chaînes peptidiques. Au fur et à mesure que la chaîne pro-alpha est synthétisée, la proline hydroxylase et la lysine hydroxylase transforment immédiatement le nombre (précisément déterminé) des résidus de proline et de lysine en hydroxyproline. Et ce n'est qu'après la terminaison de ces hydroxylations suivie de la glycosylation d'une partie des hydroxylsines que la chaîne pro-alpha peut quitter les complexes ribosomiaux (polysomes). La chaîne pro-alpha porte à ses deux bouts les extensions peptidiques C- et N-terminales caractéristiques du procollagène.

Dans l'ergastoplasme de la cellule productrice, les trois chaînes alpha vont s'unir en une triple hélice comportant aux deux extrémités des extensions plus ou moins globulaires qui seront ensuite coupées au moment de leur excrétion de la cellule, au niveau de la membrane cellulaire, par des protéases spécifiques que l'on appelle les pro-collagène-peptidases (ou propeptidases) N- et C-terminales, pour ne laisser sortir de la molécule que le tropocollagène, séparées de ses deux bouts N- et C-terminaux. Par un mécanisme encore incomplètement élucidé, une partie des molécules de procollagène fraîchement synthétisée est immédiatement dégradée avant qu'elle quitte la cellule.

3.4.5 *Matières premières*

Les matières premières utilisées pour la fabrication du collagène en solution ou à l'état fibreux sont généralement des dermes de bovins, de pores ou de tendons. Plus récemment, les collagènes destinés à des usages pharmaceutiques, dermatologiques ou cliniques, sont extraits des tissus placentaires humains.

Les dermes de jeunes bovins (3 à 6 mois) sont une excellente matière sur la plan de la reproductibilité des fabrications des lots de collagène, à condition de respecter quelques paramètres tels que l'âge des animaux, la race, et la provenance. Après l'abattage des animaux, les peaux sont immédiatement recueillies dans des conditions propres. Elles sont contrôlées par

les services vétérinaires, avant de sortir de l'abattoir. Elles sont transportées dans des caisses isothermes contenant de la glace, et subissent un premier traitement mécanique afin d'éliminer l'épiderme, les poils. Ce travail est très important, il doit être effectué le plus rapidement possible pour éviter les attaques bactériennes. Cette première opération étant réalisée, les dermes sont alors acheminés vers le lieu de fabrication.

3.4.6 *Technique industrielle de préparation du collagène*

Les dermes, à leurs arrivés, sont broyés. Le matériau obtenu est lavé soit par des solutions de NaCl 0.2 M, soit par des solutions de tampons phosphates. A la suite de ces lavages, le derme est rincé par de l'eau déminéralisée et centrifugée. L'extraction est réalisée par une solution d'acide acétique. ce travail doit être fait dans un délai le plus court (72 h), à température inférieure à 10 °C. la gel de collagène, obtenu après extraction, est précipité par une solution saline et dialysé contre de l'eau déminéralisé.

3.4.7 *Extraction du collagène*

L'extraction du collagène fibreux est faite selon le schéma suivant :

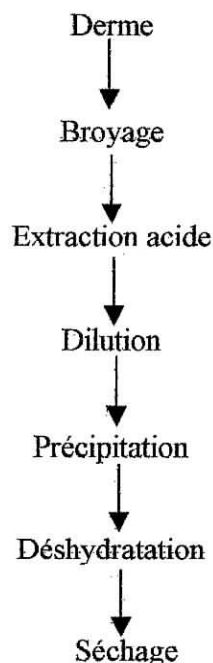


Figure 3.3 : Extraction du collagène fibreux.[24]

Il faut noter que les fibres de collagène obtenues permettent d'obtenir un produit bactériologiquement propre, de caractéristiques bien définies, et d'un excellent degré de pureté.

Quant à la conservation des ces fibres, des études de stabilités ont démontré qu'il n'y avait pas de modification majeures au bout de 36 mois.

3.4.8 Utilisations

Depuis l'antiquité, le collagène est utilisé dans les deux domaines suivants :

- fabrication du cuir : réticulation du collagène par des agents tannants naturels (écorce de chênes, mimosa, châtaignier, quebracho, etc.) ou minéraux (chrome, fer, zirconium) ou synthétique (phénols) ;
- fabrication de la gélatine, qui est du collagène dénaturé.

Les études scientifiques sur la chimie et la réactivité du collagène ont commencé il y a une quarantaine d'années et les applications concernent surtout deux domaines : médical et cosmétique.

a. Utilisations médicales

Les utilisations du collagène dans le domaine médical sont fondées sur les propriétés suivantes :

- Contribution à l'amélioration des propriétés mécaniques des tissus.
- Pouvoir hémostatique : des éponges et des poudres de collagène sont utilisées en chirurgie pour provoquer l'hémostase.
- Croissance cellulaire : des supports enduits de collagène en solution, ou des supports de collagène lyophilisé, sont utilisés comme substrat pour cultures cellulaires. Ces cultures peuvent conduire à la formation de nouveaux tissus, dont certains ont été greffés chez l'homme.
- Adjuvant de cicatrisation : le collagène, sous forme de film, est utilisé comme pansement dans le traitement des brûlés, comme adjuvant de cicatrisation. Il est biocompatible et biodégradable.

En comparaison avec d'autres protéines, le collagène est faiblement immunogène, et les télépeptides du collagène humain sont pratiquement superposables à ceux du collagène d'origine bovine (95 %).

Il est cependant essentiel que l'antigénicité soit évaluée indépendamment pour chaque type de produit.

Les déterminants antigéniques majeurs sont localisés au niveau des télépeptides. Il faut noter que le collagène dénaturé est plus antigénique, d'où l'importance d'utiliser du collagène natif pour les applications médicales.

La biodégradabilité du collagène et de ses dérivés est un point important dans les utilisations du collagène en tant qu'implants. Elle varie de quelques jours pour un matériau à base de collagène non tanné, à plusieurs mois pour un collagène hautement réticulé. La sélection de l'agent tannant est donc effectuée en fonction du résultat souhaité. Dans le cas d'implants, le nombre de cross-link est un facteur important de la revascularisation, la recellularisation et la persistance de l'implant.

Le collagène peut donc être implanté lors de blessures responsables d'une perte de peau, afin d'empêcher la rétraction et de minimiser le développement de tissu de granulation. Le comblement des cicatrices en dépression, voire des rides, est réalisé par injection sous-cutanée de collagène. L'éponge de collagène sert temporairement de matrice pour les cellules qui forment un tissu de collagène utilisé comme substrat pour le dépôt minéral et la formation osseuse.

Des fils de collagène tannés sont également utilisés comme suture chirurgicale. Des tubes de collagène sont employés comme réservoirs de médicaments implantables.

Des éponges de collagène peuvent être employées comme réservoir de médicaments ou comme contraceptif intravaginal.

b. Utilisations cosmétiques

Le collagène est désormais largement utilisé en tant que constituant cosmétique, dans un grand nombre de produits de soins de la peau et des cheveux, du fait de ses propriétés hydratantes et filmogènes.

Ce pouvoir hydratant du collagène peut être évalué, par exemple, à partir de l'étude des propriétés diélectriques de la peau humaine *in vivo*, en particulier par la mesure de l'impédance cutanée avant et après traitement.

Des collagènes acido-solubles, avec et sans télopeptides, et des solutions alcooliques de collagène sont employés dans la préparation de lotions ou de crèmes de soins.

Les collagènes cryodesséchés réhydratés, utilisés en tant que masques faciaux, sont susceptibles d'améliorer l'hydratation des couches superficielles de la peau et l'état de surface cutanée.

Le collagène, molécule complexe, n'a pas laissé indifférent chercheurs, scientifiques et industriels, au cours de ces vingt dernières années. De la pathologie à la thérapie, du marketing aux produits de base indispensables aujourd'hui, le collagène a réussi un beau parcours, qui n'a pas tout à fait fini d'étonner.

Les propriétés du collagène (la coagulation, formation de film et de gel ,...) signalées précédemment dans les utilisations, sont des facteurs importants pour penser à l'application du collagène dans le domaine de forage, dans le but de l'amélioration de la viscosité et du filtrat qui dépendent surtout des propriétés des polymères utilisés. Ajouter à cela la biodégradabilité du collagène, ce qui est un avantage pour diminuer la pollution causé surtout par les boues à base d'huile.

Partie expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE I : ETUDE ET CARACTERISATION DU REJET

Cette partie est consacrée à la valorisation des rejets de la tannerie de ROUIBA dans le but d'être utilisés comme additif dans le domaine des fluides de forage.

1. Détermination des caractéristiques physico-chimiques et de pollution

Afin d'évaluer les paramètres de pollution une analyse a été faite en plusieurs points de prélèvement à savoir :

- 1/ Rejet liquide issu de l'opération de tannage $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$.
- 2/ Rejet liquide prélevé au niveau du collecteur après traitement .
- 3/ Rejet liquide au niveau du collecteur après traitement .
- 4/ Rejet liquide issu de l'attaque à la chaux pour supprimer les poil de l'ovin.
- 5/ Rejet liquide issu de l'attaque à la chaux du bovin pour supprimer les poil de bovin.(bain de chaux).
- 6/ Bain de trempe (eau) : pour récupérer au moins 65 % d'humidité pour la peau afin de faciliter les différentes opérations du tannage .

1.1 Mesure du pH (référence : Adaptée à la norme NF T 90 008).

Ce mode opératoire décrit la méthode de détermination du pH par électromètre. Elle s'applique au moyen d'une électrode en verre à tous type d'eau ou de solution dont le pH est compris entre 1 et 11, et la température entre 0° et 60° C.

1.2 Méthode d'évaluation de la DCO (référence : Méthode de HACH)

L'opération se fait par agitation dans un réacteur à 150°C. Elle s'applique aux eaux de surface , souterraines et résiduaires.

▪ Principe

Le test de la DCO est la mesure de l'oxygène équivalent a la quantité de matières organiques oxydables par le dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dans une solution d'acide sulfurique à 50% avec un composé à base d'argent comme catalyseur. Un composé mercurique est ajouté pour réduire les interférences dues à l'oxydation des ions de chlorure par le dichromate.

PARTIE EXPERIMENTALE

1.3 Méthode d'évaluation de la DBO (référence : Méthode HACH)

C'est une méthode manométrique d'évaluation de la demande biochimique en oxygène mesurée pendant cinq jours. Elle est appliquée aux eaux usées industrielles et domestiques, ainsi qu'aux eaux de consommation.

a- Principe

En fonction de la valeur de DCO mesurée et de la valeur de la DBO suspectée, une quantité d'eau connue est introduite dans un flacon de mesure qui est relié au système manométrique. L'oxygène qui est absorbé par les micro organismes pour dégrader la matière organique est remplacée par l'air au dessus de l'échantillon de flacon. Le CO₂ produit est absorbé par la soude. La différence de pression directement affichée à l'échelle manométrique en mg/l de DBO.

b- Appareillage

- flacon d'échantillon en verre de 500ml de capacité ;
- barreau magnétique d'agitation ;
- armoire thermostatée à 20°C ;
- flacon avec pastille de soude ;
- dispositif d'agitation.

1.4 Détermination des matières en suspension dans l'eau (référence adaptée à la norme NFT90 105).

Ce tableau montre les différentes concentrations des matières en suspension par filtration .

Tableau N°1 : les matières en suspension par échantillon

Echantillons	1	2	3	4	5	6
M₁(mg)	0,0832	0,0830	0,0820	0,0822	0,0824	0,0832
M₂(mg)	0,1402	0,1668	0,1406	*	*	0,1147
P.E (ml)	100	100	100	*	*	100
MES(mg/l)	0,570	0,838	0,586	*	*	0,315

PARTIE EXPERIMENTALE

M1 : la masse de filtre vide en mg ;

M2 : la masse de filtre plein en mg ;

P.E : le volume de la prise d'essai d'eau à analyser.

MES : matières en suspension.

$$\text{MES (mg/l)} = \frac{M_2 - M_1}{PE} 10^3$$

N.B : les échantillons 4 et 5 sont des eaux trop chargées (des eaux usées).

1.5 Paramètres de pollution

Les paramètres de pollution ont concerné les échantillons prélevés suivants, le rejet liquide 2 a fait l'objet d'une analyse complète des paramètres de pollution.

1/ Rejet liquide issu de l'opération de tannage $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)$.

2/ Rejet liquide prélevé au niveau du collecteur après traitement .

3/ Rejet liquide au niveau du collecteur après traitement .

4/ Rejet liquide issu de l'attaque a la chaux pour supprimer les poil de l'ovin.

5/ Rejet liquide issu de l'attaque a la chaux pour supprimer les poil de bovin .(bain de chaux).

6/ Bain de trempe (eau) : pour récupérer au moins 65 % d'humidité pour la peau afin de faciliter les différentes opérations du tannage .

les résultats sont groupés dans le tableau suivant.

Tableau N °2 : paramètre de pollution

Paramètres	1	2	3	4	5	6
pH	3,98	3,90	5,82	12,05	11,85	7,65
DCO (ppm)	>1650	>1650	>1650	>1650	>1650	1561
DBO (ppm)	468	2,8	400	490	800	789

Tableau N°3 : Normes de référence des paramètres de pollution

Paramètres	Unités de mesures	Normes de référence	Valeurs moyennes
1. Température	C°	30	19.1
2. PH	N°	5.5 à 8.5	8.5
3. Mes	Mg/l	30	10533
4. DBO5	Mg/l	40	800
5. DCO	Mg/l	120	5100
6. Chrome ³⁺	Mg/l	3.0	30
7. Huiles et graisses	Mg/l	20	100
8. Sulfure	Mg/l	03	69

• **Interprétation**

a. *L'odeur*

Des odeurs désagréables proviennent des rejets et sont dues essentiellement à la décomposition des matières organiques.

b. *DCO*

les valeur élevées de la DCO dans les effluents de la tannerie indiquent la présence de matières minérales telles que les sels de chrome et des substances organiques.

c. *DBO*

les teneurs élevées de DBO correspondent à une forte charge polluante. Celle ci se dégrade sous l'action des microorganismes. Ces valeurs dépassent la norme des rejets dans le milieu naturel fixées à 30 mg/l.

d. *la biodégradabilité*

la biodégradabilité des polluants est estimée du rapport DCO/DBO . Les résultats trouvés dépassent la valeur de 5, l'épuration de l'effluent par voie biologique devient difficile, c'est le

PARTIE EXPERIMENTALE

cas des effluents de la tannerie à cause des inhibitions provoquées par le chrome, le sulfure et les divers polluants.

e. pH

le pH des rejets est très basique. Cette basicité résulte de l'utilisation de la chaux pendant le traitements de la peau.

2. Caractérisation des rejets

2.1 Détermination de la composition chimique

Les analyses des rejets liquides ont été effectuées par absorption atomique, celles des rejets solides ont été effectuées par fluorescence X.

- Les échantillons à analyser sont :

- 1/ Rejet liquide issu de l'opération de tannage [$Cr_2(SO_4)$].
- 2/ Rejet liquide au niveau du collecteur après traitement.
- 3/ Rejet liquide issu de l'attaque à la chaux pour supprimer les poils de bovin (bain chaux).
- 4/ Bain de tremp(eau) pour récupérer d'au moins 65° d'humidité afin de faciliter les différentes opérations du tannage .

Tableau N°4 : composition chimique des rejets

	Na	K	Ca	Fe	Cu	Cr	Ni	Mn	Co	Pb
1	17100	84	500	4,2	0,3	1105	0,2	0,3	0,4	0
2	490	380	110	1,5	0,02	11,5	0,02	0,08	0,04	0
3	2280	15	300	1,5	0,2	0	0	0	0,1	0
4	1640	272	120	1,7	0	0,02	0,1	0	0,3	0

- Les composés polluants sont : (Cr, Ni, Co) .
- Les résultats sont exprimés en (mg/l) :

PARTIE EXPERIMENTALE

• Interprétation

La forte teneur en chrome est due à l'utilisation de ce dernier dans l'opération de tannage (tannage minéral).

2.2 Analyse organique élémentaire d'un échantillon de cuir après tannage

l'analyse a donné les résultats suivants.

Tableau N°5. Composition élémentaire d'un échantillon

Eléments	N%	C%	S%	H%
Echantillon tanné	7.568	24.99	1.365	2.878

Les résultats de l'analyse montrent sans surprise le taux important de carbone, suivi par celui de l'azote.

PARTIE II : PREPARATION ET TESTS SUR L'ECHANTILLON

1.Préparation de l'échantillon

Afin de transformer la matière brute issue après l'opération d'écharnage en poudre, nous avons à éliminer la matière grasse, vue sa forte sensibilité de point de vue de la température. Pour cela l'hydrolyse de la matière brute est effectuée à l'aide de différents traitement a savoir :

- 1-Matière brute sans traitement ;
- 2-Matière brute traitée à la chaux ;
- 3- Matière brute traitée avec un tensioactif sulfoné (LABS) ;
- 4- Matière brute traitée avec l'acide.

1.1. Procédés de traitement

On prend une quantité des rejets de la tannerie de Rouïba après l'opération d'écharnage (carnasse). Après un essorage manuel, nous avons laissé l'échantillon à l'air libre pour compléter le séchage. La matière séchée est ensuite découpée en tranches. Ces dernières sont introduites

PARTIE EXPERIMENTALE

dans un ballon en vue de l'hydrolyse, on ajoute à chaque matière l'agent de traitement spécifié (chaux, acide sulfurique, LABSNa).

Après les différents traitements sur la matière brute, on opère au broyage à lame et au tamisage pour l'obtention d'une poudre la plus fine possible).

Les résultats enregistrés (voire annexe 1 tableaux N°1 et 2) montrent que l'échantillon n'ayant subi aucun traitement donne des résultats similaires que les échantillons ayant subi les divers traitements. Du point de vue économique et en tenant compte des exigences environnementales, il est tout à fait recommandé d'opter pour l'utilisation de la matière brute sans aucun traitement particulier.

1.2. Hydrolyse

On prend une masse de 213.62 g de rejet récupéré après écharnage, on la met dans ballon, après l'avoir découpé en tranches, on y ajoute un litre d'eau à une température de 40 à 50°C pendant 4 heures.

Remarques

A la fin de l'hydrolyse, on remarque une couche jaunâtre d'environ 2 mm d'épaisseur à la surface du mélange. Cette couche représente la matière grasse éliminée. On opère à la filtration et à l'essorage de l'échantillon, puis on laisse sécher à l'air libre pendant 24 heures.

Après 24 heures, on met l'échantillon dans un étuve à 50°C, pour accélérer le séchage, pendant 72 heures, après le séchage on procède au broyage manuel (à l'aide du mortier) et au tamisage de l'échantillon. La masse récupérée est de $m=92.95g$, ce qui représente un pourcentage de 43% de la masse initiale.

2. Tests sur l'échantillon

Cette partie a pour but de tester la performance de l'échantillon dans le domaine des boues de forage, pour cela on prépare plusieurs formulations qui contient notre échantillon afin de tester son efficacité dans le domaine des boues de forage.

PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Préparation des différentes boues

Afin d'élucider l'apport de l'échantillon préparé sur le comportement rhéologique de la boue, nous avons préparé différentes boues avec différentes masses de l'échantillon. Pour constater cet apport on prépare en parallèle une boue conventionnel qui nous sert comme référence. Les différentes boues sont inscrites dans le tableau ci-dessous :

Tableau N°6 : Composition des formulations préparées

composition Boues	Eau (ml)	Bentonite (g/l)	NaOH (g)	KCl (g)	Biopack (g)	XCD (g)	MB (g)
1	350	20	0.5	17.5	6	0.5	-
2	350	20	0.5	-	6	0.5	-
3	350	20	0.5	-	6	-	0.5
4	350	20	0.5	-	-	0.5	6
5	350	20	0.5	-	6	-	-
6	350	20	0.5	17.5	-	0.5	6
7	350	20	0.5	17.5	6	-	-
8	350	20	0.5	17.5	6	-	0.5
9	350	20	0.5	17.5	6	-	2
10	350	20	0.5	17.5	6	-	4
11	350	20	0.5	17.5	8	-	4
12	350	20	0.5	17.5	-	0.5	-
13	350	20	0.5	17.5	-	1	6

Remarque

Les mesures écrites ci-dessous correspondent aux mesures après vieillissement de 24 heures. Elles sont effectuées à une température de 20°C.

PARTIE EXPERIMENTALE

2.2. Résultats des mesures de la rhéologie sur les boues préparées

A l'aide des appareils et les formules décrites dans la partie théorique, on peut caractériser chaque boue par sa viscosité et son filtrat API, ces deux paramètres s'avèrent les plus importants. Les résultats sont mentionnés dans le tableau ci-dessous :

Tableau N°7 : Caractéristiques des boues

Boue	VA(cP)	VP(cP)	YV (cP)	Filtrat(ml)	PH	Gel 0/10	densité
1	17.00	11.00	12.00	8.00	11.80	3/4	1.00
2	14.50	10.00	9.00	5.50	1.25	-	-
3	14.50	9.50	10.00	11.00	11.90	-	-
4	11.00	7.00	8.00	15.00	11.50	-	-
5	10.00	7.00	6.00	11.00	11.79	-	-
6	14.500	14.00	1.00	15.00	11.42	2/5	1.03
7	12.50	6.00	13.00	32.00	-	4/5	-
8	11.00	6.00	10.00	29.00	11.88	5/5	-
9	13.00	7.500	11.00	13.50	11.87	4/5	1.00
10	15.00	10.00	10.00	10.50	11.42	5/5	1.02
11	13.00	9.00	8.00	7.500	11.84	3/4	1.22
12	5.00	3.00	4.00	30.00	11.60	2/2	1.03
13	12.00	4.00	16.00	15.00	0.64	3/4	-

D'après les résultats obtenus, nous avons choisi la boue n°10 vue ses propriétés rhéologiques qui sont les plus proches de la référence.

Remarque

Les expériences qui vont suivre vont être effectuées sur cette boue.

Boue n°10 : boue préparée contenant 12g/l collagène, 24g/l Biopack, 52.5g/l de KCl et 20g/l de bentonite.

PARTIE EXPERIMENTALE

- ***Effet de la masse de collagène sur le filtrat***

afin d'apprécier l'effet du collagène sur le filtrat, nous avons représenté l'évolution de ce dernier en fonction de la masse du collagène ajouté. Le résultat est rapporté sur la figure N°1 ci-dessous

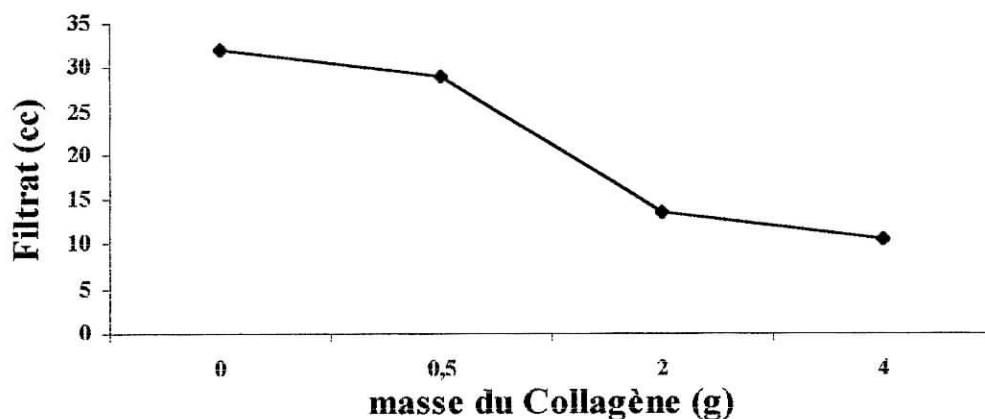


Figure N°1 : Variation du filtrat API en fonction de la masse du collagène

Remarque

On peut dire d'après la figure N°1 que l'apport du collagène permet une réduction du filtrat, ceci peut s'expliquer par la formation d'un cake imperméable qui est fonction de la masse des constituants.

- ***Alourdissement de la boue préparée***

Afin d'approcher les propriétés imposées par le champ de Hassi Messaoud pour la phase 12^{1/4} du puit, nous avons procédé à l'alourdissement de notre boue, ceci dans le but d'améliorer ses caractéristiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

- **Caractéristiques des boues pour la phase 12^{1/4} du champ de HMD.**

- Densité : $d = 1.20$ à 1.25 max 1.30
- YV (cP) = 20 à 30
- VP (cP) < 30
- Gel 0/10 (cP) = 7 à 15
- Filtrat API (ml) < 6

L'alourdissement se fait par l'ajout de baryte, inerte chimiquement. La quantité ajoutée est fonction des densités initiale et finale de la boue. Cette dernière est donnée par la formule suivante :

$$X \text{ (kg/m}^3\text{)} = \frac{d_f - d_i}{d_b - d_f} \cdot d_b \cdot 1000$$

X : quantité de la baryte ajoutée en Kg/m^3 de boue

d_b : densité de la baryte = 4.2

d_f : densité finale de la boue préparée

d_i : densité initiale de la boue préparée.

La densité initiale de notre boue étant 1.02 , on fixe la densité finale à 1.21 , la masse de la baryte ajoutée calculée par la formule précédente est de 266.89g/l , ce qui veut dire 93.41g pour 350 ml .

Les caractéristiques rhéologiques obtenues après alourdissement sont mentionnées dans le tableau suivant :

Tableau N° 8 : caractéristiques de la boue préparée après alourdissement

	VA (cP)	VP (cP)	YV(cP)	Gel 0/10	Filtrat API (ml)	densité
Sans baryte	15	10	10	5/5	10.5	1.02
Avec baryte	18	12	12	3/5	7.5	1.21

PARTIE EXPERIMENTALE

Remarque

On remarque une amélioration nette des propriétés de la boue après son alourdissement. On note que ces propriétés sont proches de celles recherchées pour la phase 12^{1/4}, notamment le filtrat et la viscosité.

2.3 Tests de stabilité et de contamination

2.3.1 Effet de la température

L'influence de la température sur les caractéristiques rhéologiques est recherchée sur la boue préparée et la boue de référence afin de pouvoir tirer des conclusions quant à la stabilité thermique du collagène. Les résultats sont donnés sur les figures N°2 et 3 (tableau N°3 annex 2).

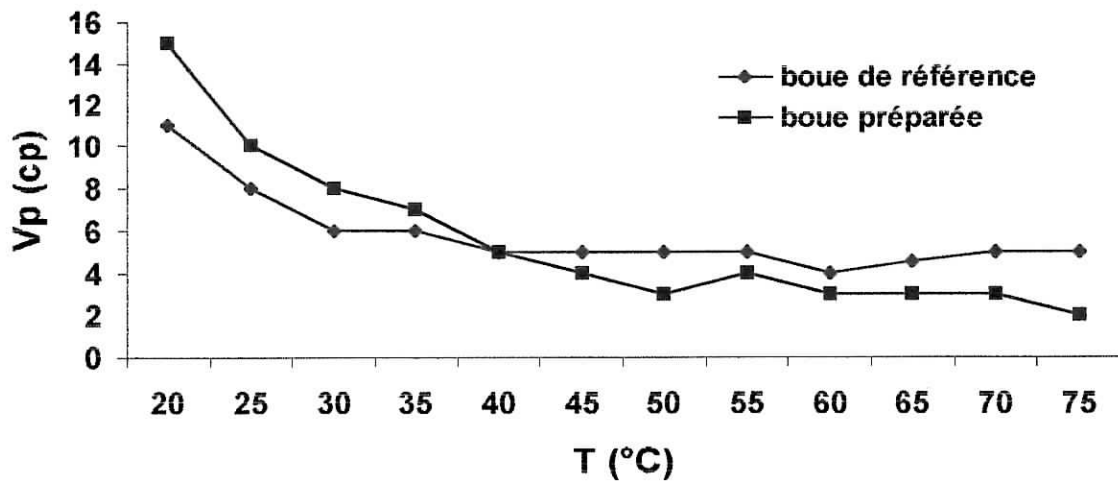


Figure N° 2 : Variation de la VP en fonction de la température

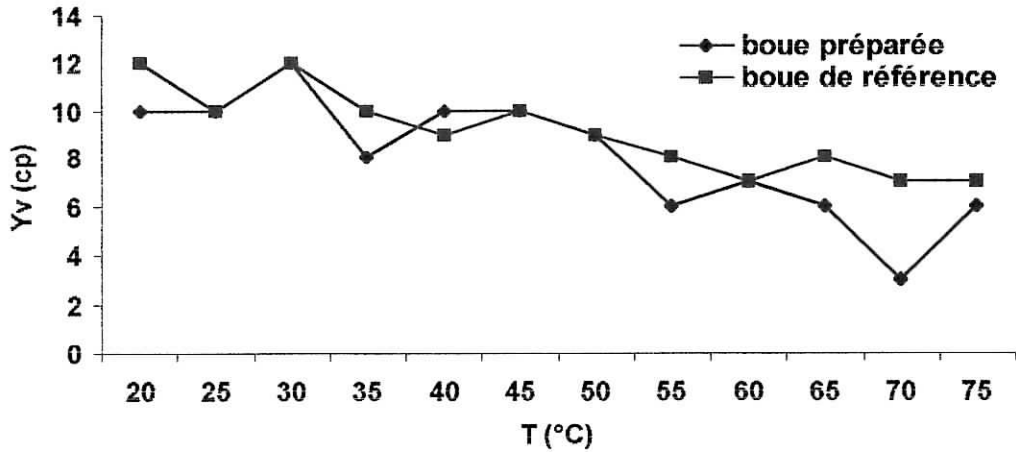


Figure N° 3 : Variation de la YV en fonction de la température

Discussion des résultats

Généralement, la viscosité est influencée par la température, une augmentation de la température provoque une perturbation (excitation) du milieu causée par les chocs entre les molécules qui sont en solution. Elle a aussi un effet sur l'homogénéité de la solution. Nous pouvons constater des tendances similaires entre la boue préparée et la boue de référence du moins jusqu'à 75°C.

Cependant pour la YV on peut constater une variation expliquée par la nature de réducteur de filtrat présent dans la solution de référence et dans la solution préparée. Cela est constaté par le résultat obtenu dans la figure N° 3.

• **Test de Rotrolling**

Le test de rotrolling a été réalisé pour étudier et comparer les propriétés des systèmes sous l'effet de la température pendant un temps de 16 heures. Les boues sont introduites dans des cellules, ces dernières sont en rotation continue pendant tout le test.

Ce test a pour but de simuler le comportement réel de notre boue au niveau du puit et le comparer avec celui de la référence. La simulation a été effectuée à une température de 224°F (106°C).

PARTIE EXPERIMENTALE

- **Résultats du test de rotrolling**

Les résultats du test sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau N° 10 : résultats du test de rotrolling.

	VA (cP)		VP (cP)		YV (cP)		Gel 0/10		Filtrat (ml)	
	avant	après	avant	après	avant	après	avant	après	avant	après
Référence	17	17.5	11	10	12	15	3/4	4/6	8	8
Préparée	15	11.5	10	7	10	9	5/5	3/4	10.5	7

Discussion des résultats

Ici aussi, nous enregistrons des propriétés similaires à celles de la boue de référence, aussi bien avant qu'après le test. Ceci explique le bon comportement de notre système vis à vis de la température.

Une boue vieillie de 16 heures à 106°C présente un aspect faiblement gélifié après retour à la température ambiante. Ce fluide est testé après homogénéisation durant 5 minutes au mélangeur. La viscosité du fluide vieilli est plus faible, mais en filtration un cake imperméable se forme après le passage de quelques millilitres de filtrat.

Le résultat obtenu peut être expliqué par la bonne dispersion des particules de collagène, sous l'effet de la température, au sein du fluide, qui entraîne une meilleure interaction entre les différentes particules d'additifs.

Vue les résultats obtenus, on peut dire que notre système présente une bonne stabilité à des températures moyennement élevées. Cette stabilité est visible par l'homogénéité de la boue après le test et par les caractéristiques rhéologiques qui restent similaires avant et après le test.

2.3.2 Effet de contamination

a. contamination par CaCl₂

L'étude de la contamination du fluide préparé par la solution de CaCl₂ (à raison de 100g/l) a été réalisée dans le but de simuler le comportement de notre fluide par des solutions de CaCl₂ souvent rencontrées lors de forage.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'analyse des résultats nous renseigne sur le comportement du fluide vis a vis de cette contamination et la comparaison de ses propriétés par rapport au fluide conventionnel. Les résultats sont donnés par les figures N° 4, 5 (voir annexe 2 Tableau N°4).

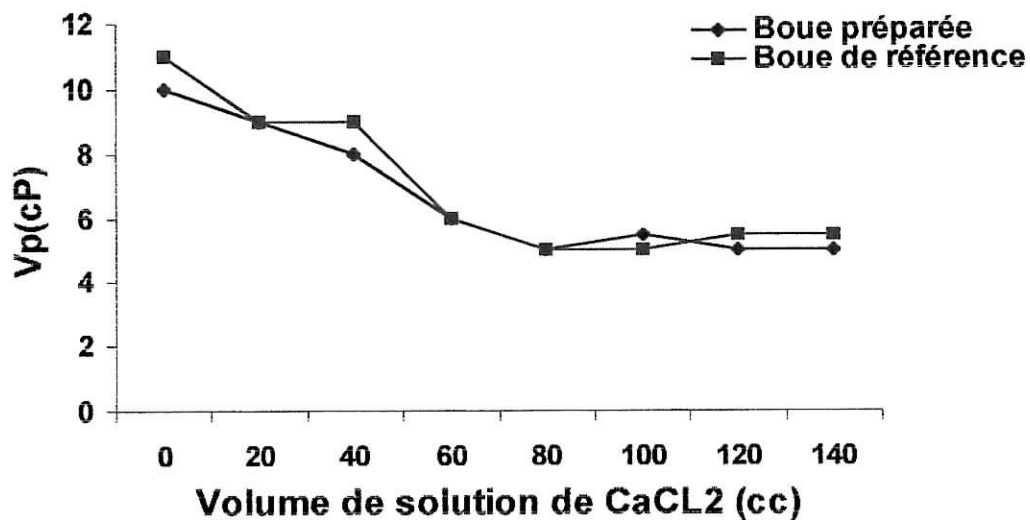


Figure N°4 : Variation de VP en fonction du volume de CaCl₂ ajouté.

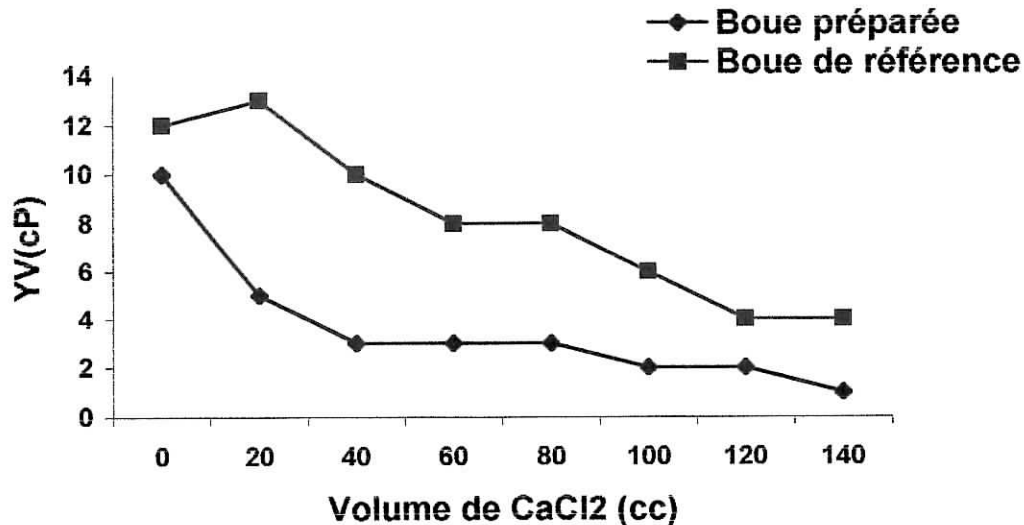


Figure N°5: Variation de YV en fonction du volume de CaCl₂ ajouté.

PARTIE EXPERIMENTALE

• Discussion des résultats

On remarque que pour la variation de la VP il y'a une similitude entre le système de référence et la boue préparée. Cependant pour la YV, qui représentent un paramètre qui donne l'indication de pouvoir du nettoyage de trou foré, il est a signaler une différence importante sur la variation de ce paramètre.

Cette expérience montre une sensibilité moyenne de notre système vis à vis de la présence d'un électrolyte divalent. Ceci peut s'expliquer par la dispersion des ions de l'électrolyte dans la solution qui peuvent affecter les interactions entre les différents molécules présentes dans la suspension.

D'autre part le type d'interaction particule – particule est suffisant pour causer la diminution de la viscosité de la suspension à cause des interactions électrostatiques.

b. Contamination par la bentonite

La contamination par la bentonite représente un exemple de la charge provoquée par la formation sur le fluide. L'utilisation de bentonite minérale gonflante donne l'indication sur la limite de l'évolution de la rhéologie du système. Il est certain qu'on doit s'attendre à une augmentation de la VP et la YV sous l'effet de l'augmentation de la masse de la bentonite.

Les résultats de cette expérience sont rapportés sur les figures N° 6,7.(voir annexe 2 le tableau N°5)

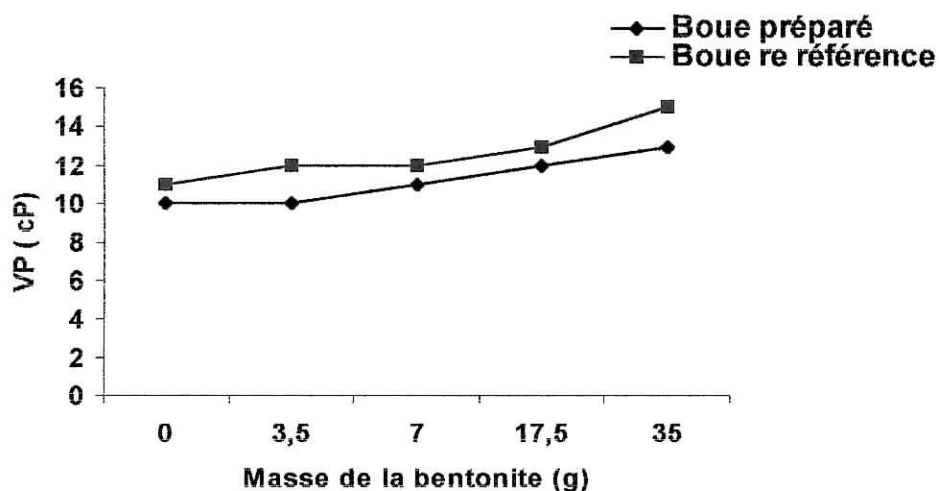


Figure N°6 : Variation de la VP en fonction de la masse de bentonite ajoutée.

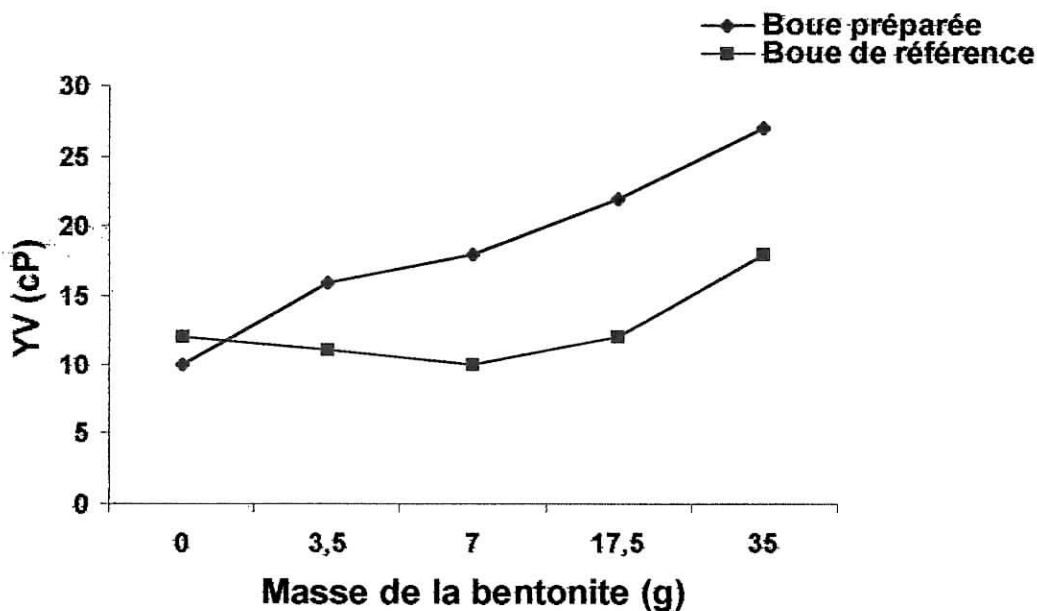


Figure N°7 : Variation de la YV en fonction de la masse de bentonite ajoutée.

- **Discussion des résultats**

Les résultats obtenus sont en accord avec la théorie. Ceci peut s'expliquer par le comportement de la bentonite qui se gonfle en milieu aqueux, ce qui permet d'augmenter la viscosité.

- **Conclusion**

Le potentiel du collagène en tant qu'additif pour le fluide de forage à base d'eau nous semble tout à fait réel au vu de tous ces résultats. Le collagène se comporte bien comme un réducteur de filtrat efficace et son action est peu sensible à la température, du moins jusqu'à 106°C vue les résultats obtenus précédemment.

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTIE III : OPTIMISATION DE LA BOUE PREPAREE

Afin d'optimiser la formule de notre boue de forage, nous nous proposons d'effectuer un plan d'expériences et d'analyser les résultats au moyen d'un logiciel de statistique. La méthode permet de modéliser les propriétés de la boue en fonction de sa composition et de rechercher un domaine optimal de composition. Le plan d'expérience choisi est un plan composite central qui nous permet d'étudier l'influence de deux variables qui jouent un rôle prépondérant sur les caractéristiques de notre boue de forage, à savoir ses concentrations en Biopack et en collagène. Dans les formules préparées, nous avons substitué le Xanthane par le collagène vu les bons résultats obtenus par l'association de Biopack – collagène sur les propriétés rhéologiques.

1. Démarche adoptée

La stratégie adoptée dans cette partie de notre travail repose donc sur la planification d'expériences et l'utilisation du logiciel STATISTICA.

On a choisi un domaine de travail suggéré par les résultats des travaux précédents. Le tableau ci-dessous indique les différents niveaux de concentrations utilisés pour chacun des ingrédients composant le système.

Tableau N°11 : niveau des concentrations dans le système de boue de forage

facteur	Niveau inférieur (g)	Niveau moyen (g)	Niveau supérieur (g)
Bio pack	0	4	8
Collagène	0	3	6

Nous avons maintenu constants d'autres facteurs tels que :

- La concentration en bentonite 20g/l d'eau;
- La concentration en KCl 5% équivalent à 17.50g ;
- La concentration en NaOH à raison de 0.50g.

PARTIE EXPERIMENTALE

- 0.5 g de NaOH ;
- 17.5 g de NaCl;
- Biopack;
- Collagène.

3. Résultats et commentaires

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau N°11 où sont consignées également les valeurs des niveaux de concentration pour chacun des ingrédients.

3.1 Modélisation de la viscosité plastique

Au seuil de signification de 5 % ($\alpha = 0,05$), on remarque que les termes linéaires relatifs aux concentrations en Collagène et Biopack , ainsi que le terme quadratique de la concentration en collagène ont un effet significatif sur la VP comme le montre le diagramme de Pareto (figure 8 ci-dessous).

Rappelons que le diagramme de Pareto représente l'histogramme des effets classés par ordre croissant.

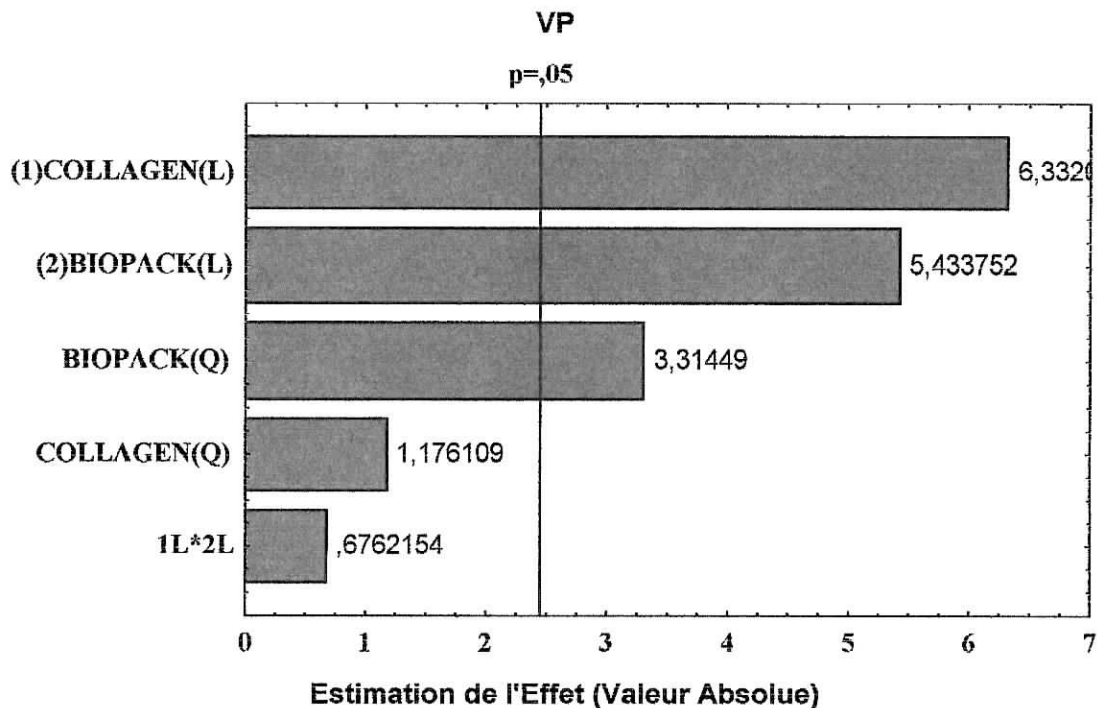


Figure N°8 : Diagramme de Pareto pour la VP (seuil $\alpha = 0,05$)

La surface de réponse est donnée par le figure N°9

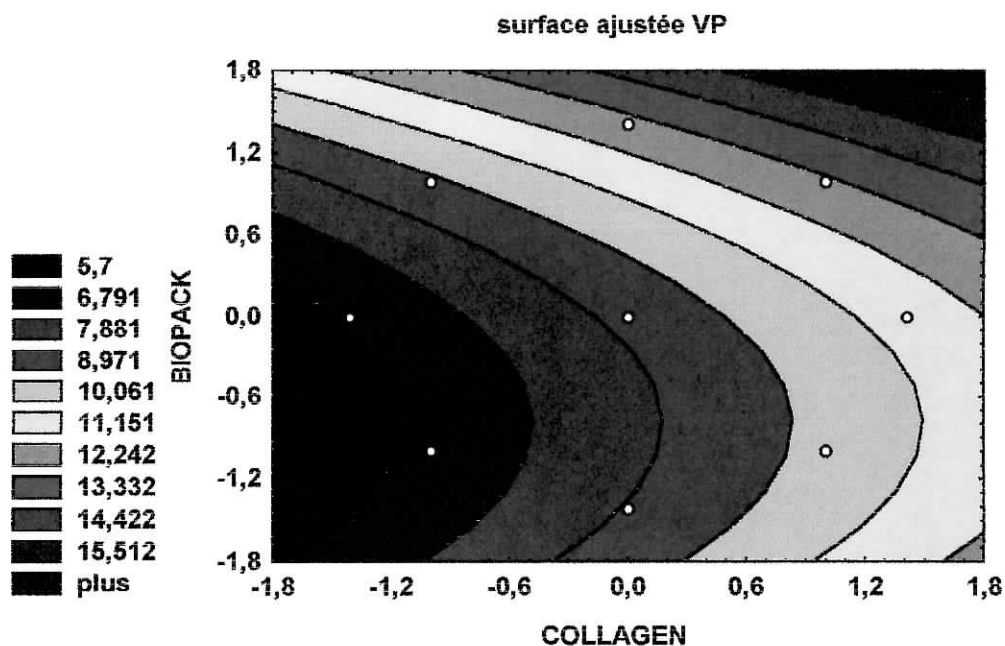


Figure N°9 : Surface de réponse pour la VP

Le modèle mathématique dans lequel nous avons éliminé les termes non significatifs est donné par l'équation suivante :

$$VP = 8,15 + 1,65 \text{ Collag} + 1,42 \text{ Biopack} + 0,9 \text{ Biopack}^2$$

On remarque que l'effet du collagène sur la VP est le plus important. plus on augmente la proportion de collagène plus la viscosité augmente.

La précision du modèle est appréciée par la figure N°10 qui nous donne les valeurs observées en fonctions des valeurs prédites par le modèle.

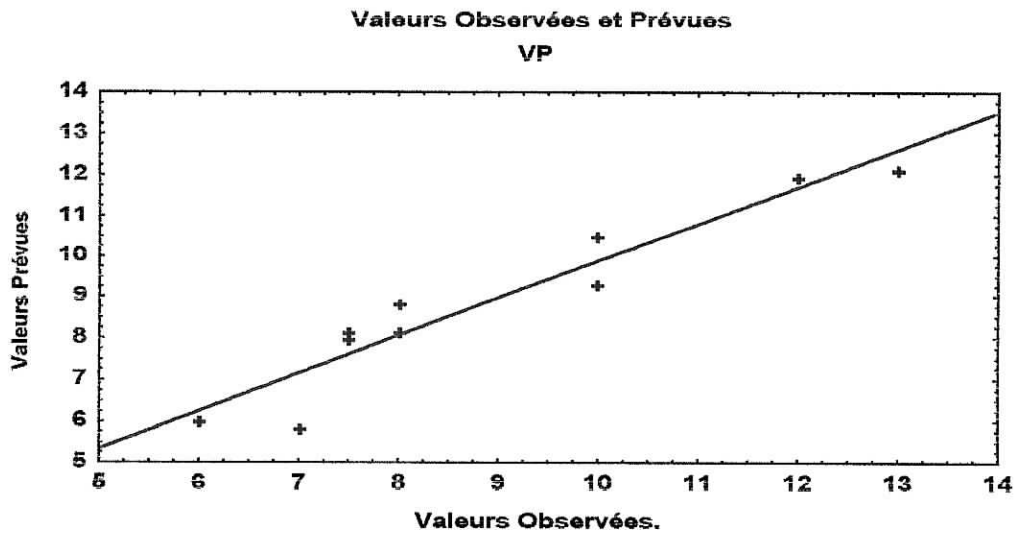


Figure N°10 : Précision du modèle.

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,91$

3.2 Modélisation de la Yield value (YV)

Au seuil de signification de 5 % (alfa = 0,05), on remarque que les termes linéaire et quadratique du collagène ont un effet significatif sur la YV comme le montre le diagramme de Pareto (figure 11 ci-dessous).

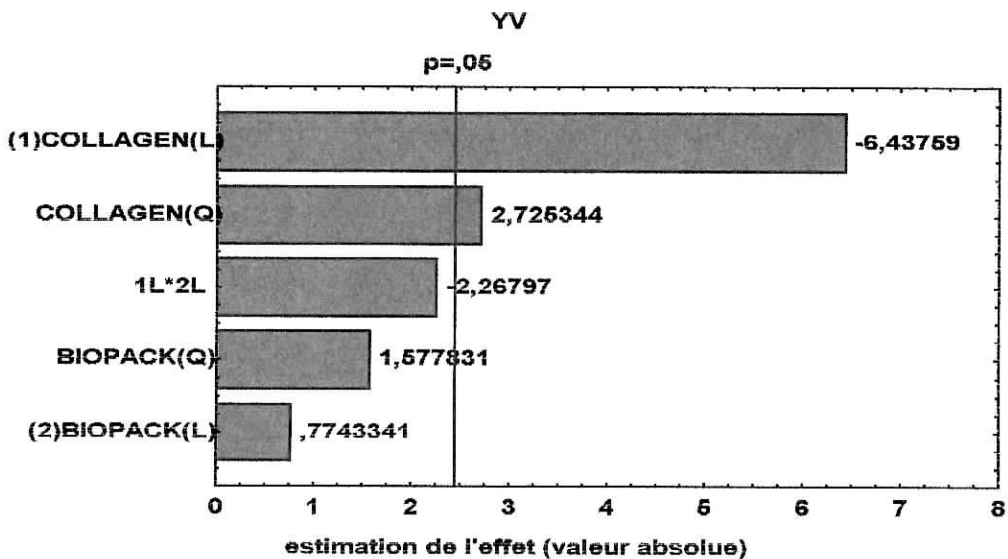


Figure N°11 : Diagramme de Pareto pour la YV (seuil $\alpha = 0,05$)

PARTIE EXPERIMENTALE

La surface de réponse est donnée par la figure N°12 :

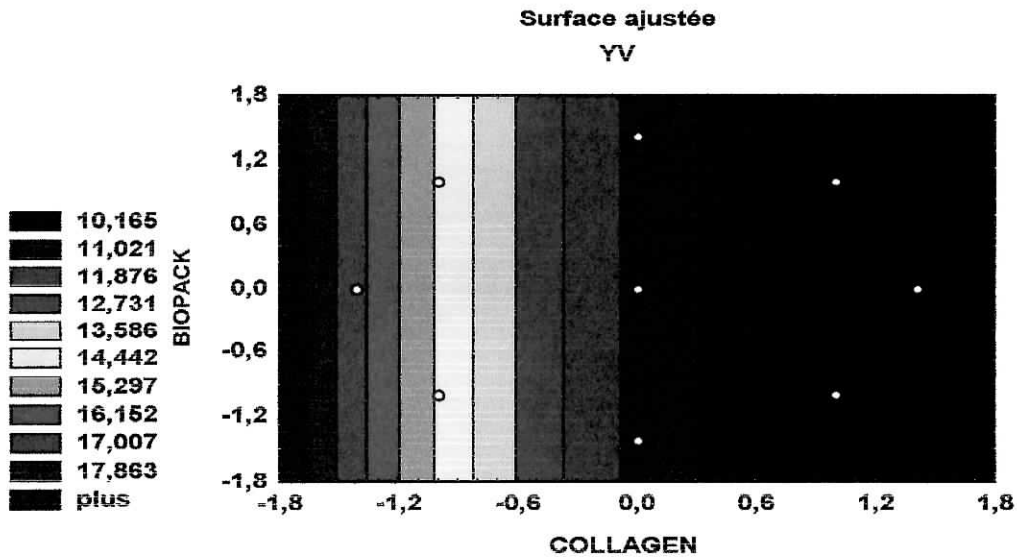


Figure N°12 : Surface de réponse pour la YV

Le modèle mathématique qui ne tient compte que des termes significatifs est donné par l'équation suivante :

$$YV = 10,8 - 2,51 \text{ Collag} + 1,05 \text{ Collag}^2$$

On remarque que seule la concentration en Collagène intervient dans le modèle mathématique proposé. Une forte concentration de collagène défavorise la YV.

La précision du modèle est appréciée par la figure N°13 qui nous donne les valeurs observées en fonctions des valeurs prédites.

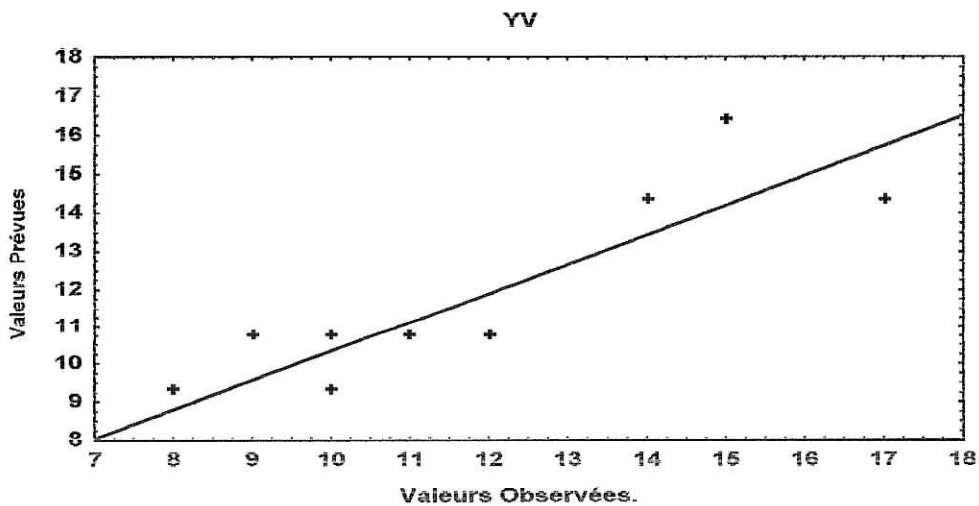


Figure N°13 : Précision du modèle.

PARTIE EXPERIMENTALE

Avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,77$

3.3 Modélisation du Filtrat

Au seuil de signification de 5 % (alfa = 0,05), on remarque que les termes linéaire et quadratique de collagène qui ont un effet significatif sur la YV comme le montre le diagramme de Pareto (figure 14 ci-dessous).

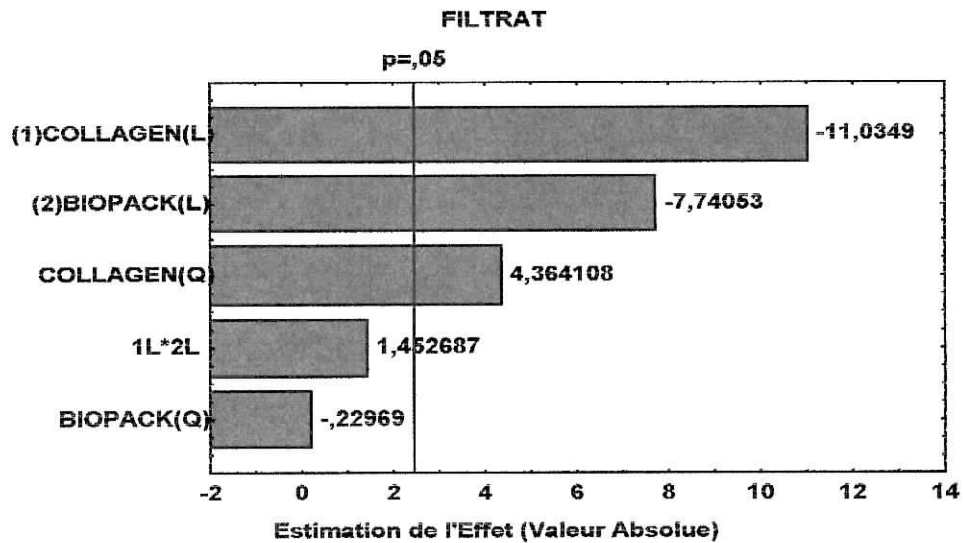


Figure N°14 : Diagramme de Pareto pour le filtrat (seuil $\alpha = 0,05$)

La surface de réponse est donnée par la figure N° 15

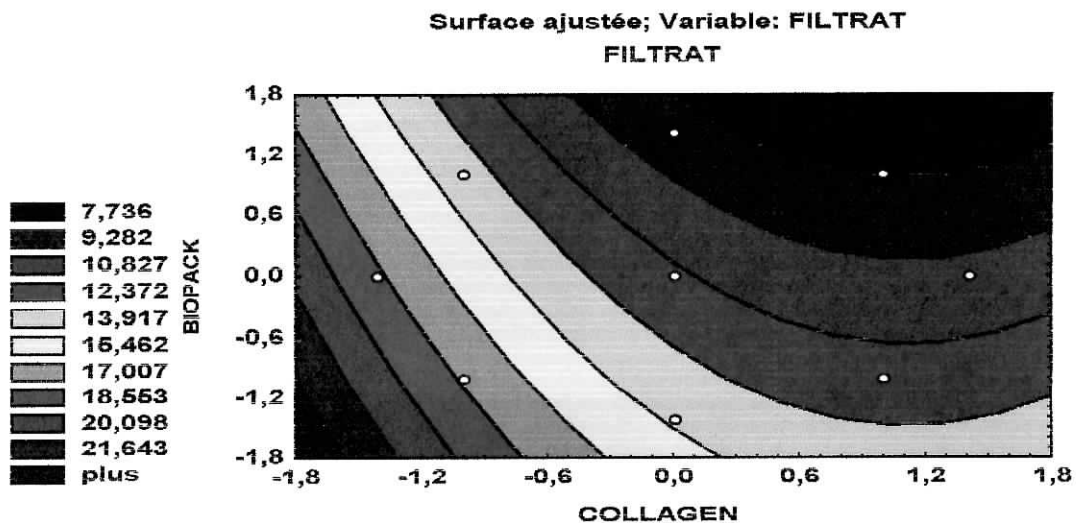


Figure N°15 : Surface de réponse pour la YV

PARTIE EXPERIMENTALE

Le modèle mathématique est exprimé par la fonction suivante :

$$\text{Filtrat} = 11,07 - 2,68 \text{ Collag} + 1,2 \text{ collag}^2 - 1,88 \text{ Biopack}$$

La précision du modèle est donnée par la figure N°16

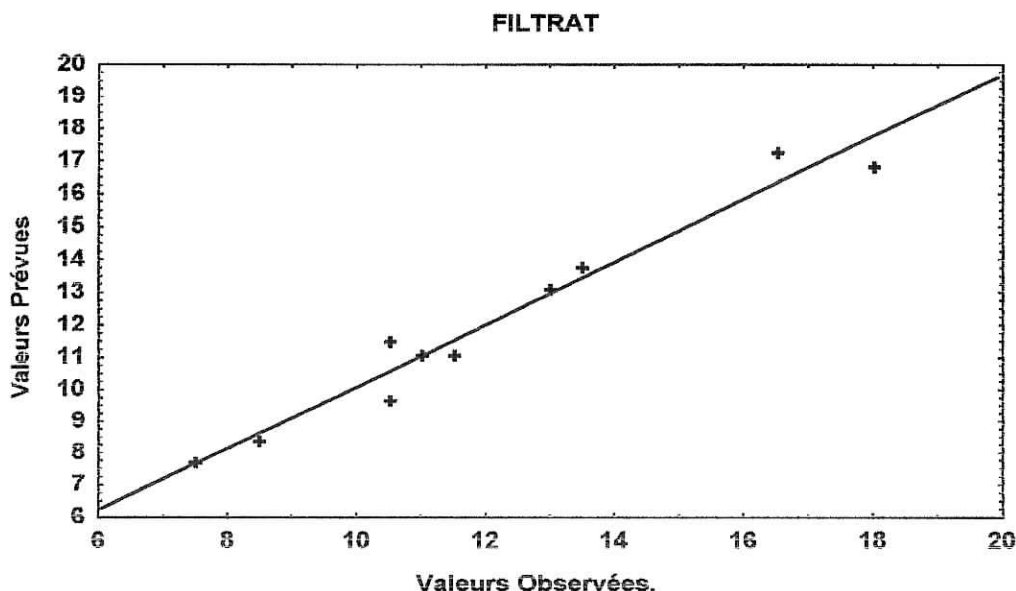


Figure N°16 : Précision du modèle.

avec un coefficient de détermination multiple $R^2 = 0,96$

• Conclusion

Cette partie a permis de montrer l'apport du Collagène sur chaque propriété étudiée. On peut dire que le Collagène présente un effet positif sur la réduction du filtrat, et dans une moindre mesure sur la viscosité. Ce résultat est confirmé par les différents tests effectués sur la boue préparée. Il faut noter cependant que des concentrations importantes comparativement au polymère conventionnel (Xanthane), doivent être utilisées, de l'ordre de 5 % pour obtenir des effets marqués sur les propriétés étudiées.

Conclusion

CONCLUSION

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Cette étude a permis de dégager plusieurs points essentiels concernant la valorisation d'un déchet issu de l'industrie du cuir. Cela ouvre de réelles perspectives d'applications dans le domaine des fluides de forage, vu que 65% des déchets solides de la tannerie de Rouiba représentent le Collagène. Les domaines d'utilisations du collagène sont certes concentrés dans d'autres secteurs cités précédemment. Il n'en demeure pas moins que les déchets issus de l'unité de Rouiba sont tout simplement acheminés vers la décharge de Oued Smar.

Le Collagène présente un potentiel d'application intéressant en tant que réducteur de filtrat pour les boues à base d'eau. Il présente une stabilité acceptable par rapport aux ions divalents. De plus les résultats obtenus à haute température ont montrés une bonne tenue du caractère réducteur de filtrat du moins jusqu'à 106°C en présence d'ions monovalents.

Il serait intéressant de compléter cette étude par une série d'essais à plus haute température. En outre, l'efficacité du Collagène en tant que réducteur de filtrat est vraisemblablement due à sa capacité de former des gels. Il serait également nécessaire de compléter ce travail par une étude de stabilité thermique et d'introduire d'autres électrolytes tels que les ions divalents.

Le produit que nous avons utilisé est brut, c'est-à-dire qu'il n'a subi aucun traitement, ce qui est économiquement avantageux. Le développement du Collagène en tant qu'additif pour fluides de forage sera d'autant plus important que le prix de revient de ce polymère sera faible. Il est donc nécessaire d'optimiser la biosynthèse de Collagène dans ce déchet pour arriver à un rendement de récupération supérieur.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] M.MARTIN, les fluides de forage, Publication de l'IFP, Edition technip, France, Décembre 1967.
- [2] N.SIDOROV, Forage et exploitation des puits de pétrole et de gaz, Edition Mir, Moscou. 1965.
- [3] Comité d'auteurs, le forage rotary, tome 2, IFP, Edition technip, France, 1955.
- [4] Rapport de la division de forage de Sonatrach, système de fluide de forage propre à l'entreprise, Hassi Messaoud, Algérie, 2001.
- [5] Jean NOUGORO, forage rotary, IFP, société des éditions technip, France, 1972.
- [6] Contribution à l'amélioration des caractéristiques d'un bruto algérien en vue de son utilisation en tant que viscosifiant dans les boues de forage émulsionnées, R.Sidi Boumediene, M. KHODJA, O. HADJADJ-AOUL, mémoire d'ingénieur, Enp, Algérie, 1998.
- [7] Abid.O, synthèse sur les fluides de forage, CRD, Boumerdes, Algérie, 1995.
- [8] AISSAOUIA.A, Etude de comportement rhéologique de deux boues bentonitiques à l'aide du rhéogomomètre de Weissenberg, Ecole centrale de Paris, Paris, 1994.
- [9] LAURIER L. SCHRAMM, Suspensions: fundamentals and applications in the Petroleum industry, Edition American chemical Society, Washington DC, 1996.
- [10] GARCIA et PARIGOT, Boues de forage, Edition Technip, France, 1974.
- [11] J.P. NGUYEN, le forage , Ifp, Edition Technip, France, 1993.
- [12] Le Gellane: influence de l'hydrodynamique du fermenteur sur sa production, ses caractéristiques physico-chimiques et ses possibilités d'application dans les fluides de forage, Eric DREVETON, Institut national polytechnique de LORRAINE, France, 1994.
- [13] C.LABBE, note sur les boues de forage, IFP, Edition Technip, France, 1965.
- [14] www.sos-dechets.bf.refer.org/rubrique.php3?id_rubrique.
- [15] Article du journal La tribune, Amel BOUAKBA, Algérie le 11 Mars 2003.
- [16] Michel MURAT, Valorisation des déchets et les sous produits industriels, Edition Masson 1981.
- [17] Protection de l'environnement, étude et Proposition, DELLA Djamilia, Algérie, 2002.

- [18] W.CZYSZ, Technologie des eaux résiduaires, production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires. Edition Springer-Verlag, Paris, 1990.
- [19] Encyclopedia Universalis 2000.
- [20] HARPER, GARNNER, MAYES, RODWELL Précis de biochimie, Edition Harper.1996.
- [21] site web http://daffyduke.lautre.net/docs/biochimie/biochimie_3.html.
- [22] Revue : le technoscope de biofuture, Michel Tessier, n°54, septembre 1992.
- [23] Article de Lamberti CMC s.p.a, polymers and chemicals performance.
- [24] Michel DUBOIS, chap.6 de : Actifs et additifs en cosmétologie, Marie CLAUDE Martini, Monique SEILLER, 2^{ème} Ed., Tec & Doc.1999).
- [25] BEYSSAC, le collagène en cosmétique, une contribution à l'étude sur le vieillissement cutané. International meeting on : new look at old skin : a challenge to cosmetology. Rome mars,1985.

Annexe

ANNEXE 1

Tableau N°1 : composition des formulations des boues à base d'eau

formulations	MB sans traitement	MB traitée à la chaux	MB traitée avec l'acide	MB traitée avec tension actif
Eau (ml)	350	350	350	350
MB (g)	15	-	-	-
Viscosifiant(g)	1.5	1.5	1.5	-
MB /chaux (g)	-	6	-	-
MB/acide (g)	-	-	6	-
MB/TA (g)	-	-	-	15
Réducteur de filtrat (g)	-	-	-	-
Bentonite (g)	20	20	20	20

Tableau N°2 : Caractéristiques des formulations des boues à base d'eau

Caractéristiques	MB sans traitement	MB /chaux	MB /l'acide	MB /tension actif
VA (cP)	34	35	30	37
VP (cP)	10	10	14	21
YV (cP)	48	50	32	32
Gel 0/10	29/31	30/30	17/20	20/21
Filtrat API (ml)	8.5	8.5	12.5	30

ANNEXE 2

Tableau N°3 : Effet de la température sur la rhéologie des boues

Température(°C)	VA (cP)		VP (cP)		YV (cP)	
	réfèrece	Préparée	Réfèrece	Préparée	Réfèrece	préparée
20	17.00	20.00	11.00	15.00	12.00	10
25	13.00	15.00	8.00	10.00	10.00	10.00
30	12.00	14.00	6.00	8.00	12.00	12.00
35	11.00	11.00	6.00	7.00	10.00	8.00
40	10.50	10.00	5.00	5.00	9.00	10.00
45	10.00	9.00	5.00	4.00	10.00	10.00
50	9.50	7.50	5.00	3.00	9.00	9.00
55	9.00	7.00	5.00	4.00	8.00	6.00
60	8.50	6.50	4.00	3.00	7.00	7.00
65	8.50	6.00	4.50	3.00	8.00	6.00
70	8.50	5.50	5.00	3.00	7.00	3.00
75	8.50	5.00	5.00	2.00	7.00	6.00

Tableau N°4 : Effet sur la contamination par CaCl₂

Volume de solution de CaCl ₂ ajouté (ml)	VA (cP)		VP (cP)		YV (cP)	
	référence	Préparée	Référence	Préparée	Référence	préparée
0.00	17.50	15.00	11.00	10.00	12.00	10.00
20.00	15.50	11.50	9.00	9.00	13.00	5.00
40.00	14.00	9.50	9.00	8.00	10.00	3.00
60.00	10.00	7.50	6.00	6.00	8.00	3.00
80.00	9.00	6.50	5.00	5.00	8.00	3.00
100.00	8.00	5.50	5.00	5.50	6.00	2.00
120.00	7.50	6.00	5.50	5.00	4.00	2.00
140.00	7.50	5.50	5.50	5.00	4.00	1.00

Tableau N°5 : Effet sur la contamination par bentonite

Bentonite ajoutée(g)	VA (cP)		VP (cP)		YV (cP)	
	référence	Préparée	Référence	Préparée	Référence	préparée
0.00	17.00	15.00	11.00	10.00	12.00	10.00
3.50	17.50	18.00	12.00	10.00	11.00	16.00
7.00	17.00	20.00	12.00	11.00	10.00	18.00
17.50	19.00	21.00	13.00	12.00	12.00	22.00
35.00	24.00	26.50	15.00	13.00	18.00	27.00