

N° Série : ...../2022

Université Kasdi Merbah Ouargla



Faculté des Hydrocarbures, Energies Renouvelables et Science de la Terre et de l'Univers

**Département de Production des Hydrocarbures**

**MÉMOIRE**

**Pour obtenir le Diplôme de Master**

**Option : Production Professionnel**

Présenté Par :

**BENAICHA Souha, BENCHEIKH Oussama**

-THÈME-

**PRÉPARATION D'UNE BENTONITE ORGANOPHILE ET SON APPLICATION  
COMME AGENT THIXOTROPIE DANS LES FLUIDES DE COMPLÉTION ET LES  
FLUIDES DE FORAGE**

Soutenue le : 17 / 06 / 2023 devant la commission d'examen

**Jury :**

Président :	Ms. BOUFADES Djamilia	Univ. Ouargla
Rapporteur :	Mr. LEBTAHI Hamid	Univ. Ouargla
Examineur :	Ms. CHIKH Sabrina	Univ. Ouargla
Co-encadreur :	Mr. CHETTI DJ Eddine	Univ. Ouargla

Année Universitaire 2022/2023



## Remerciement

On remercie **Dieu** le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

En premier lieu, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement **Mr. LEBTAHI HAMID** et **Mr. CHETTI DJ EDDINE**. On les remercie pour la qualité de ses encadrements exceptionnels, pour ses patiences, ses disponibilités durant notre préparation de ce mémoire.

Notre remerciement s'adressent également à tous nos professeurs qui nous ont fourni les outils nécessaires à la réussite nos études universitaires pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.

Un grand merci à les membres de entreprise de **ENOF** du Meghnia et de **ALMARJAN PERFUME**, **L'OUED** pour l'assistance d'avoir fourni les produits de notre étude.

Enfin, on ne pouvait pas mentionner tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail **Ms LATIFA MADANI** et **Ms. FADILA** que tous ceux qui nous ont aidés d'un simple encouragement trouvent ici l'expression de nos reconnaissances les plus sincères.

**SOUHA, OUSSAMA,**



# **Dédicace**

*Avec l'aide de Dieu,*

*J'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie :*

*À ma chère mère et mon père*

*Pour tout votre amour et votre soutien, si précieux, pendant toutes ces années, et encore aujourd'hui, et encore demain, je le sais..!*

*Pour l'enfance merveilleuse que vous m'avez donnée et à laquelle il ne manquait rien. Comment vous dire merci..*

*Avec tout mon amour, et toute ma reconnaissance.*

*Mes frères DJASSEM, SAMER et MOHEMMED TAYSSIR*

*Ma sœur ISRA, Que dieu le bénisse.*

*Mes Proches HAMZA ACHAB,*

*À MA BINOME OUSSAMA BENCHIEKH.*

*À notre Encadreur LEBTAHI HAMID.*

*Pour votre soutien, vos sourires,*

*Pour tous les moments chers*

*Avec tout mon amour et mon respect.*

*Pour leur présence de tous les instants,*

*Pour le soutien qu'ils m'ont apporté,*

*Avec toute mon affection et ma reconnaissance.*

***BENAICHA SOUHA***

# **Dédicace**

*Au nom de Dieu, le Très Miséricordieux*

*Je dédie ce travail :*

*À mes parents, .BENCHEIKH MOHAMMED ET DJIDEL FATIHA*

*qui m'ont soutenu énormément durant ma vie et qui étaient toujours mon exemple, la source de ma réussite.*

*À mes frères ABDENNOUR, NACER EDINNE, OKBA et ma sœur MARIEM pour leurs patiences et leurs soutiens tout le long de mes études.*

*À toute ma famille BENCHEIKH*

*À MA BINOME SOUHA BENAICHA.*

*À notre Encadreur LEBTAHI HAMID.*

*À AHMED CHAKER,*

*. À tous ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin.*

*À toutes les enseignantes et tous les enseignants de département production.*

*À tous ceux que j'aime.*

*À la fin mes dédicaces s'adressent également très chaleureusement à tous mes amis.*

**BENCHEIKH OUSSAMA**

## **Résumé :**

Notre étude est consacrée à la préparation d'une argile organophile obtenue en intercalant un tensioactif cationique Cetyl triméthyl ammonium Chloride (CTAC) avec l'argile naturelle de Meghnia qui destinées essentiellement la fabrication des fluides de forage et fluides de complétion. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différentes techniques (DRX, FRX et MEB) et puits activée par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La caractérisation de l'adsorbant a montré que l'intercalation a été bien réalisée en augmentant les surfaces spécifiques d'argile. Ensuite, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption de ce tensioactif dans cette argile : Le temps de contact, le pH de la solution et la température. L'étude de l'isotherme d'adsorption montre que le modèle de Langmuir a bien décrit les données expérimentales. La bentonite organophile est utilisée comme in agent thixotropie dans les boues de forage à émulsion inverse pour garder la suspension des particules solide.

**Mots clés** : Argile, Adsorption, CTAC, Activation, Fluides de forage, Organophilisation.

## **Abstract:**

Our study is dedicated to the preparation of an organophilic clay obtained by interleaving a surfactant Cetyl triméthyl ammonium Chloride (CTAC) with natural clay from Meghnia. The samples obtained were characterized by different techniques (DRX, FRX and MEB) than activated by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The characterization of the adsorbent showed that intercalation has done perfectly by increasing the basal space of the leaflets. Then, we studied the influence of the different parameters on the adsorption capacity of this surfactant in this clay: the contact time, the pH of the solution and the temperature. The study of the adsorption isotherm shows that the Langmuir model has well described the experimental data. Organophilic clay is use as thixotropic agent in inverted emulsion drilling muds to keep the suspension of solids.

**Key words:** Clay, Adsorption, CTAC, Activation, Mud drilling, Organophilisation.

## **الملخص:**

دراستنا حول إعداد الطين العضوي الذي تم الحصول عليه عن طريق ادراج مركب سطحي **Cetyl triméthyl ammonium CTAC Chloride** مع الطين الطبيعي من مغنية، قمنا بتشخيص العينات التي تم الحصول عليها بتقنيات مختلفة (DRX FRX MEB) أثبتت النتائج أن عملية الامتزاز تمت بشكل جيد من خلال زيادة المساحة القاعدية للصفائح الطينية. قمنا بدراسة تأثير العوامل المختلفة على قدرة امتزاز المركب السطحي في الطين: وقت الاتصال، ودرجة الحموضة في المحلول ودرجة الحرارة. توضح دراسة التوازن في الامتزاز أن نموذج Langmuir يمثل جيدا النقاط التجريبية. يستخدم كعامل يقوم بتعليق الاجزاء الصلبة في سائل الحفر. **الكلمات المفتاحية:** الطين، الادمصاص، CTAC ، التنشيط، سائل الحفر، العضوية.

## **Table des matières**

**Remercîment**

**Dédicace**

**Résumé**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des algorithmes**

**Symboles –Notation- Abréviations**

**Introduction générale** 01

### **Chapitre I : Généralités sur les argiles**

**I.1. Introduction** 03

**I.2. Définition des argiles** 03

**I.3. Formation des argiles** 03

**I.4. Structure des minéraux argileux** 03

**I.4.1. La couche du tétraèdre de silice** 03

**I.4.2. La couche d’octaèdre d’aluminium ou éventuellement de magnésium** 04

**I.5. Classification des minéraux argileux** 05

**a) Minéraux à 7 Å** 05

**b) Minéraux à 10 Å** 05

**c) Minéraux à 14 Å** 05

**d) Minéraux interstratifiés** 05

**I.6. Les groupes de minéraux argileux** 07

**I.6.1. Kaolinite** 07

**I.6.2. Illite** 07

**I.6.3. Les Smectites** 07

**I.7. La bentonite** 09

**I.7.1. Définition et l’origine de bentonite** 09

**I.7.2. Structure de La montmorillonite** 09

<b>I.7.3. Types de bentonite</b>	<b>10</b>
a) La bentonite à base de sodium	10
b) La bentonite à base de calcium	10
<b>I.7.4. Utilisations de la bentonite</b>	<b>10</b>
<b>I.7.5. La bentonite dans les boues de forage</b>	<b>11</b>
<b>I.8. Les argiles modifiées</b>	<b>11</b>
<b>I.8.1. Le traitement des argiles avec un tensioactif cationique</b>	<b>12</b>
<b>I.9. Conclusion</b>	<b>12</b>

## Chapitre II : Les Tensioactifs et notions sur l'adsorption

<b>II.1. Introduction</b>	<b>14</b>
<b>II.2. Définition</b>	<b>14</b>
<b>II.3. Classification des tensioactifs</b>	<b>15</b>
II.3.1. Les tensioactifs anioniques	16
II.3.2. Les tensioactifs non ioniques	16
II.3.3. Les tensioactifs zwitterioniques (amphotères)	17
II.3.4. Les tensioactifs cationiques	17
II.3.5. Les tensioactifs bolaformes	18
<b>II.4. Domaines d'application des tensioactifs</b>	<b>18</b>
II.4.1. Secteur de la détergence	19
II.4.2. Secteur de la cosmétique	19
II.4.3. Secteur industriel	19
<b>II.5. Les différentes applications selon le type de tensioactif</b>	<b>20</b>
<b>II.6. Propriétés des agents tensioactifs</b>	<b>22</b>
II.6.1 la tension superficielle	22
II.6.2. Adsorption aux interfaces	23
II.6.3. Concentration micellaire critique (CMC)	23
II.6.4. Point de krafft	24
II.6.5. Point de trouble	25

<b>II.7. Adsorption</b>	<b>26</b>
<b>II.7.1. Capacité d'adsorption</b>	<b>26</b>
<b>II.7.2. Différents types d'adsorption</b>	<b>27</b>
<b>a) Adsorption physique (ou physisorption)</b>	<b>27</b>
<b>b) Adsorption chimique (Ou chimisorption)</b>	<b>27</b>
<b>II.8. Isotherme d'adsorption</b>	<b>28</b>
<b>II.8.1. Modélisation d'isothermes d'adsorption</b>	<b>28</b>
<b>a) Isotherme de Langmuir</b>	<b>28</b>
<b>II.9. Conclusion</b>	<b>29</b>

### Chapitre III : Les fluides de forage

<b>III. Introduction</b>	<b>31</b>
<b>III.1. Définition</b>	<b>31</b>
<b>III.2. Fonctions des fluides de forage</b>	<b>31</b>
<b>III.3. Propriétés physiques des fluides de forage</b>	<b>32</b>
<b>III.3.1. Densité</b>	<b>32</b>
<b>III.3.2. Gels et thixotropie</b>	<b>33</b>
<b>III.3.3. Paramètres rhéologique</b>	<b>33</b>
<b>III.3.3.1. La viscosité plastique (VP)</b>	<b>34</b>
<b>III.3.3.2. La contrainte seuil ou "Yield Value"(YP) (Point de rendement)</b>	<b>34</b>
<b>III.4. Classification des boues de forage</b>	<b>34</b>
<b>III.4.1. Les boues à base d'eau (WBM)</b>	<b>35</b>
<b>III.4.2. Les Boues à base d'huile (OBM)</b>	<b>36</b>
<b>III.4.2.1 Boues à huile et boues inverses</b>	<b>36</b>
<b>III.4.2.2 Composition des boues à l'huile et boues émulsionnées inverses</b>	<b>36</b>
<b>a) Huile de base</b>	<b>36</b>
<b>b) L'eau dispersée</b>	<b>36</b>
<b>c) Les additifs</b>	<b>36</b>
<b>III.5. Produits utilisés dans la préparation des boues de forage</b>	<b>37</b>

<b>III.6. Conclusion</b>	<b>37</b>
--------------------------	-----------

## **Chapitre IV : Techniques de caractérisations et modes opératoires**

<b>IV. Techniques de caractérisations et modes opératoires</b>	<b>39</b>
<b>IV.1. Introduction</b>	<b>39</b>
<b>IV.2. Techniques de caractérisations</b>	<b>39</b>
<b>IV.2.1. La diffraction des rayons X(DRX)</b>	<b>39</b>
<b>IV.2.2. Microscopie électronique à balayage, MEB</b>	<b>41</b>
<b>IV.2.3. Granulométrie</b>	<b>41</b>
<b>a) Etude granulométrique</b>	<b>41</b>
<b>IV.3. Protocoles expérimentaux</b>	<b>42</b>
<b>IV.3.1. Argile utilisée</b>	<b>42</b>
<b>IV.3.2. Préparation de l'argile activée</b>	<b>42</b>
<b>a) Activation par <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math></b>	<b>43</b>
<b>b) Activation par <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math></b>	<b>43</b>
<b>IV.4. Préparation de la solution du tensioactif CTAC des différentes concentrations</b>	<b>44</b>
<b>IV.4.1. Courbe d'étalonnage</b>	<b>44</b>
<b>IV.5. Préparation d'argile organophile (organophilisation)</b>	<b>46</b>
<b>IV.6. Etude des paramètres qui influence sur l'adsorption de tensioactif par l'argile</b>	<b>47</b>
<b>IV.6.1. Effet du pH</b>	<b>47</b>
<b>III.6.2. Etude de la température</b>	<b>48</b>
<b>IV.6.3. Effet du temps de contact</b>	<b>48</b>
<b>IV.7. Conclusion</b>	<b>48</b>

## **Chapitre V : Résultats et interprétation**

<b>V. Résultats de caractérisation</b>	<b>50</b>
--	-----------

<b>V.1. Argile brute</b>	<b>50</b>
<b>V.1.1. Résultats d'analyse par granulométrie</b>	<b>50</b>
<b>V.1.2. Diffraction des rayons X et FRX</b>	<b>51</b>
<b>V.1.3. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)</b>	<b>52</b>
<b>V.2. Argile activée par Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>52</b>
<b>V.2.1. Diffraction des rayons X</b>	<b>52</b>
<b>V.2.2. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)</b>	<b>53</b>
<b>V.3. Caractérisation de Tensioactif Cationique CTAC</b>	<b>53</b>
<b>V.3.1. Courbe étalonnage de CTAC</b>	<b>54</b>
<b>V.3.2. Confirmation de la charge positive de CTAC</b>	<b>55</b>
<b>V.3.3. Effet de pH</b>	<b>56</b>
<b>V.3.4. Effet de la température</b>	<b>57</b>
<b>V.3.5. Effet du temps de contact</b>	<b>58</b>
<b>V.4. Résultats d'isotherme d'adsorption</b>	<b>59</b>
<b>V.5. Conclusion</b>	<b>62</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>63</b>
<b>Recommandations</b>	
<b>Références bibliographiques</b>	

## Liste des figures

<b>Figure I-1</b> : Structure tétraédrique des couches d'argile	<b>04</b>
<b>Figure I-2</b> : Représentation des couches tétraédrique	<b>04</b>
<b>Figure I-3</b> : Structure octaédrique des couches d'argile	<b>04</b>
<b>Figure I-4</b> : Représentation des couches octaédriques	<b>05</b>
<b>Figure I-5</b> : Représentation des classifications des argiles	<b>07</b>
<b>Figure I-6</b> : Structure générale d'une smectite établie par C.J.B. Mott	<b>08</b>
<b>Figure I-7</b> : Structure de la montmorillonite	<b>09</b>
<b>Figure I-8</b> : Domaines industriels d'utilisation des bentonites	<b>11</b>
<b>Figure II-1</b> : Schéma d'une molécule tensioactive	<b>14</b>
<b>Figure II-2</b> : Les différents types de tensioactifs	<b>15</b>
<b>Figure II-3</b> : Exemple de tensioactif anionique : SDS	<b>16</b>
<b>Figure II-4</b> : Exemple de tensioactif non ionique	<b>17</b>
<b>Figure II-5</b> : Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobetaine et la carboxybétaine	<b>17</b>
<b>Figure II-6</b> : Enchaînement de réactions permettant d'obtenir un tensioactif ammonium quaternaire	<b>18</b>
<b>Figure II-7</b> : Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface	<b>22</b>
<b>Figure II-8</b> : Tension superficielle en fonction du Log de la concentration en tensioactifs	<b>23</b>
<b>Figure II-9</b> : types de micelles	<b>24</b>
<b>Figure II-10</b> : Organisation des tensioactifs en solution en fonction de la concentration et effet sur la tension interfaciale	<b>24</b>
<b>Figure II-11</b> : Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau. CMC : concentration micellaire critique ; TK : température de Krafft	<b>25</b>
<b>Figure II-12</b> : Diagramme $T=f(C)$	<b>26</b>
<b>Figure II-13</b> : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir	<b>29</b>
<b>Figure II-14</b> : Isotherme d'adsorption $q_e = f(C_e)$	<b>29</b>
<b>Figure III-1</b> : FANN 35	<b>34</b>
<b>Figure IV-1</b> : Illustration de la loi de Bragg	<b>40</b>
<b>Figure IV-2</b> : Photo d'appareil DRX "MiniFlex600"	<b>40</b>
<b>Figure IV-3</b> : tamiseuse électrique a vibration	<b>41</b>

<b>Figure IV-4:</b> Localisation des gisements de Hammam Boughrara	<b>42</b>
<b>Figure IV-5 :</b> Schéma simplifiée le procédé de préparation de l'argile activée par $\text{Na}_2\text{CO}_3$	<b>43</b>
<b>Figure IV-6:</b> Schéma simplifiée le procédé de préparation de l'argile activée par $\text{H}_2\text{SO}_4$	<b>44</b>
<b>Figure IV-7 :</b> solutions de CTAC de différentes concentrations C1-C7	<b>45</b>
<b>Figure IV-8 :</b> Stalagmomètre	<b>46</b>
<b>Figure IV-9 :</b> Photo des essais d'adsorption en variant le Ph	<b>47</b>
<b>Figure IV-10 :</b> Photo des essais d'adsorption en variant le temps de contact	<b>48</b>
<b>Figure V-1 :</b> graph de résultats de l'analyse granulométrique de la bentonite naturelle	<b>50</b>
<b>Figure V-2 :</b> DRX de la bentonite brute.	<b>51</b>
<b>Figure V-3:</b> FRX de la bentonite brute.	<b>51</b>
<b>Figure V-4:</b> image MEB grossissement de 100 et 50 $\mu\text{m}$ de l'argile brute.	<b>52</b>
<b>Figure V-5:</b> DRX de la bentonite activée par $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .	<b>52</b>
<b>Figure V-6 :</b> image MEB grossissement de 100 et 50 $\mu\text{m}$ de la bentonite activée par $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .	<b>53</b>
<b>Figure V-7:</b> Microscope morphologie de CTAC	<b>54</b>
<b>Figure V-8 :</b> Courbe étalonnage de CTAC	<b>55</b>
<b>Figure V-9 :</b> Précipitation due a les différentes charges des tensioactifs anionique et cationique	<b>55</b>
<b>Figure V-10:</b> Influence du pH sur l'adsorption de surfactants CTAC par l'argile activée par $\text{H}_2\text{SO}_4$	<b>56</b>
<b>Figure V-11 :</b> Variation des quantités adsorbées du tensioactif CTAC par l'argile activée par $\text{H}_2\text{SO}_4$ en fonction la température	<b>57</b>
<b>Figure V-12 :</b> Variation des quantités adsorbées du tensioactif CTAC par l'argile activée par $\text{H}_2\text{SO}_4$ en fonction de temps	<b>59</b>
<b>Figure V-13 :</b> isotherme d'adsorption du CTAC sur argile naturelle	<b>61</b>
<b>Figure V-14 :</b> isothermes d'adsorption du CTAC sur l'argile activée par $\text{Na}_2\text{CO}_3$	<b>61</b>
<b>Figure V-15 :</b> isothermes d'adsorption du CTAC sur l'argile activée par $\text{H}_2\text{SO}_4$	<b>61</b>

## Liste des tableaux

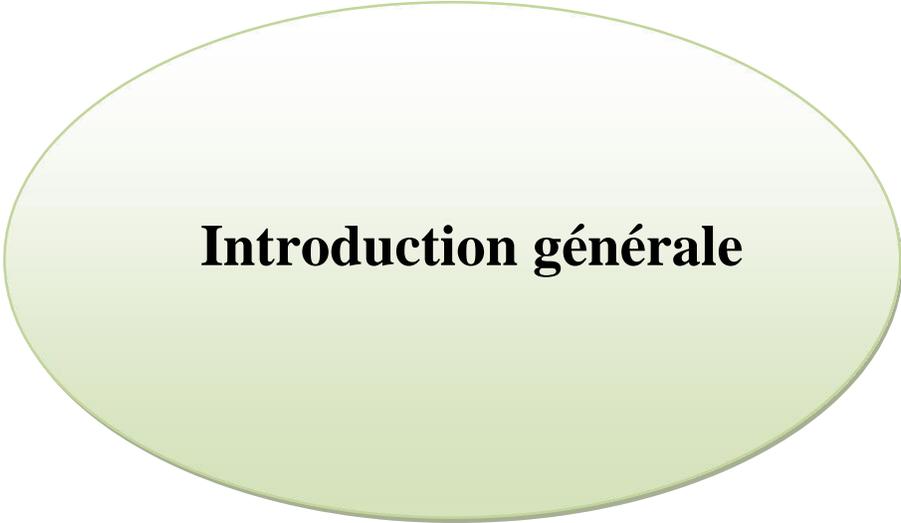
<b>Tableau I-1</b> : Classification des principaux groupes de minéraux argileux ainsi que de leurs espèces	<b>06</b>
<b>Tableau II-1</b> : Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel.	<b>20</b>
<b>Tableau II-2</b> : Tableau récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications	<b>21</b>
<b>Tableau III-1</b> : Additifs utilisés dans la formulation des boues de forage	<b>37</b>
<b>Tableau IV-1</b> : Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids)	<b>42</b>
<b>Tableau V-1</b> : Résultats de l'analyse granulométrique de la bentonite naturelle	<b>50</b>
<b>Tableau V-2</b> : Les principales caractéristiques physico-chimiques de CTAC	<b>53</b>
<b>Tableau V-3</b> : concertations de CTAC en fonction de la tension superficielle	<b>54</b>
<b>Tableau V-4</b> : Effet de pH sur l'adsorption de tensioactif CTAC sur l'argile activée par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>56</b>
<b>Tableau V-5</b> : Effet de la température sur l'adsorption de tensioactif CTAC par d'argile activée par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	<b>57</b>
<b>Tableau V-6</b> : Effet de la température sur l'adsorption de tensioactif CTAC par d'argile activée par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>58</b>
<b>Tableau V-7</b> : Les données d'isothermes d'adsorption du CTAC sur l'argile naturelle	<b>59</b>
<b>Tableau V-8</b> : Les données d'isothermes d'adsorption du CTAC sur l'argile activée par NA <sub>2</sub> CO	<b>60</b>
<b>Tableau V-9</b> : Les données d'isothermes d'adsorption du CTAC sur l'argile activée par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>60</b>
<b>Tableau V-10</b> : capacité d'adsorption maximale de chaque échantillon après l'équilibre	<b>62</b>

## Liste des abréviations

<b>APG</b>	
<b>API</b>	American Petroleum Institute
<b>C</b>	Dégré Celsius
<b>CAC</b>	Concentration d'Agrégation Critique
<b>CEC</b>	<b>Capacité d'échange cationique</b>
<b>CMC</b>	Concentration Micellaire Critique
<b>CTAC</b>	Cetyl trimethyl ammonium chloride
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>EDS</b>	Energy Dispersive spectroscopy
<b>ENOF</b>	Entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles
<b>FRX</b>	Fluorescence X
<b>K</b>	Dégré kelvin
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>OBM</b>	Oil based mud
<b>PAC</b>	Celluloses polyanioniques
<b>PAG</b>	Les polyalkylène glycols
<b>RT</b>	
<b>TK</b>	Température de kraft
<b>UV VISIBLE</b>	Ultraviolet visible
<b>VP</b>	La viscosité plastique
<b>WBM</b>	Water based mud
<b>YP</b>	Point de rendement (YIELD POINT)
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Chlorure de sodium
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Acide sulfurique
<b>Te</b>	Couche tétraédrique
<b>Oc</b>	Couche octaédriques

## Notions et symboles

<b>D</b>	Diamètre (cm)
<b>P</b>	Pression (atm)
<b><math>Q_{ads}</math></b>	Capacité d'adsorption du support(en mmol. g <sup>-1</sup> )
<b><math>C_0</math></b>	Concentration initiale (mmol.L <sup>-1</sup> ) à t = 0
<b><math>C_e</math></b>	Concentration à l'équilibre (mmol.L <sup>-1</sup> )
<b>V<sub>s</sub></b>	Volume de solution (L)
<b>m</b>	Masse du support (g)
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mmol. g <sup>-1</sup> )
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mmol/l).
<b>K<sub>l</sub></b>	Constante d'équilibre de Langmuir (l/g).
<b>q<sub>m</sub></b>	Quantité de substance adsorbée au maximum par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption) (mmol.g <sup>-1</sup> ).
<b>P</b>	Pression de la formation ; en Kgf/cm <sup>2</sup>
<b>h</b>	Profondeur de la couche traversée ; en m
<b>d</b>	Densité de la boue
<b><math>\lambda</math></b>	la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda=1,5418$ nm).
<b><math>\theta</math></b>	l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.
<b>d</b>	la distance réticulaire entre les plans diffractant.
<b>M</b>	la masse de la goutte
<b>Y</b>	la tension superficielle du liquide
<b>R</b>	le rayon de l'orifice du compte-goutte
<b>g</b>	l'intensité de la pesanteur
<b>k</b>	le coefficient de forme du compte-goutte (coefficient numérique).



# **Introduction générale**

## Introduction générale

Les argiles sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2  $\mu\text{m}$ ) fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques, la présence des charges électriques sur cette surface, du fait de leur réactivité vis à vis des cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. En conséquence ces minéraux sont considérés comme des matières principales dans des différents secteurs industriels.

L'argile utilisée dans notre étude est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. La plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de smectites inter-stratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (les fluides de forage et de complétion, pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...).

Dans le but de modifier notre bentonite et d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, les bentonites peuvent aussi acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent être par voie chimique, physique et/ou thermique, la modification de la bentonite par un tensioactif cationique conduira à la transformation du caractère hydrophile initial en un caractère hydrophobe et organophile.

La première modification de la bentonite est l'activation avec un acide concentré comme l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à une température élevée, la deuxième modification est le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

L'activation conduit à la destruction profonde du réseau cristallin et augmente la surface spécifique et le nombre des sites actifs.

Ces nouvelles propriétés peuvent ouvrir des voies d'applications importantes, la nature hydrophobe de la bentonite organophile implique que le matériel peut être employé comme un agent thixotropique dans les boues de forage à émulsion inverse et les fluides de complétion pour garder la suspension, matériel de filtre pour la purification d'eau et dans les peintures. Les bentonites activées ne sont pas utilisées uniquement dans la dépollution des eaux mais elles trouvent aussi leur application dans l'industrie comme catalyseur ou support catalytique.

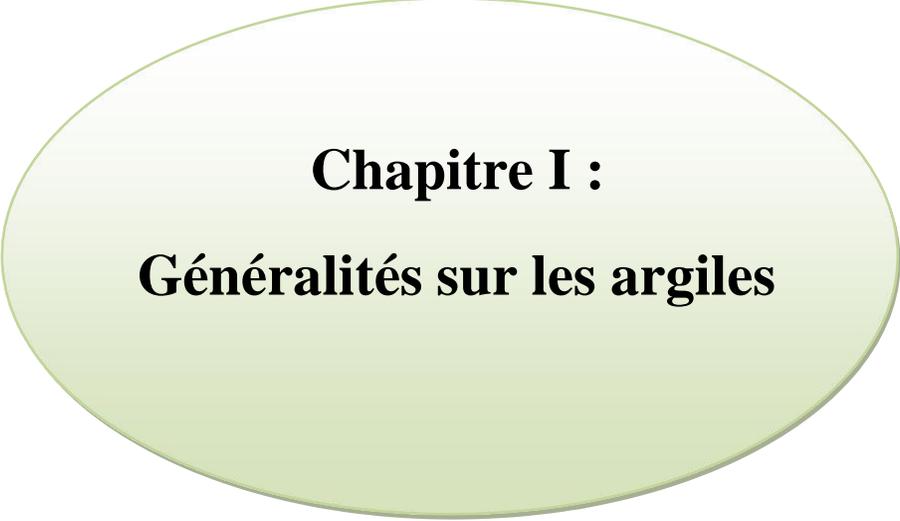
Le travail présenté est consacré à la préparation et à la caractérisation d'une argile organophile obtenue en intercalant un tensioactif CTAC dans les espaces interfoliaires d'argiles échangées.

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres :

# Introduction générale

---

- **Le premier chapitre** de ce travail est consacré à la synthèse bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les caractéristiques des argiles en général et les notions générales sur la bentonite et son importance dans les boues de forage.
- **Le deuxième chapitre** de ce travail présente notion sur les tensioactifs, les différentes classifications des tensioactifs, leur caractérisation avec les différents domaines d'utilisation de chaque types et la caractérisation des tensioactifs cationique que nous allons utiliser pour organophiliser la bentonite activée.
- **Le troisième chapitre** présente notion sur les boues de forage, l'importance des boues dans les opérations de forages, les propriétés physiques des fluides de forage, la classification de boue de forage, la composition de boue de forage à émulsion inverse et la composition des boues à l'huile et boues émulsionnées inverses.
- **Le quatrième chapitre** de ce travail présente dans un premier lieu, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux : la DRX, MEB et UV visible, les différents traitements effectués pour la préparation des matériaux argileux, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur l'adsorption de ce tensioactif dans cette argile. Enfin, nous avons tenté d'appliquer différentes lois pour obtenir l'isotherme d'adsorption.
- **Le cinquième chapitre** de ce travail est focalisé sur les résultats et l'interprétation de caractérisation des différents matériaux argileux, les propriétés physico-chimiques de la bentonite échangée, étude des paramètres de l'intercalation de tensioactif sur l'argile échangée. En fin nous terminons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats expérimentaux.



**Chapitre I :**  
**Généralités sur les argiles**

## **I.1. Introduction :**

Dans ce chapitre, nous présentons, les caractéristiques des argiles en général. Ainsi, nous allons étudier la bentonite et ses applications dans le domaine pétrolier et sa importance dans les boues de forage à émulsion inverse.

## **I.2. Définition des argiles :**

Le terme « argile » a un double sens : il désigne à la fois les minéraux argileux eux-mêmes, et les sols et roches contenant une assez grande quantité de particules argileuses. En Mécanique des Sols, on définit la fraction argileuse d'un sol comme étant la teneur en particules de moins de 2 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le matériel est lui-même qualifié d'argile s'il contient plus de 50% de minéraux argileux (et une faible quantité de matières organiques).

Les argiles sont souvent perçues comme des matériaux tendres. Tel n'est pas toujours le cas : il existe beaucoup de sites d'argiles dites « raides » (c'est le cas pour les argilites de l'est du Bassin Parisien), dont les caractéristiques mécaniques sont très élevées et qui remettent en cause une telle vision (qui est encore celle des dictionnaires actuels) [1].

## **I.3. Formation des argiles :**

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [1].

## **I.4. Structure des minéraux argileux :**

La cristallite (ou unité structurale) est composée d'un feuillet et d'un interfeuillet. Un feuillet est formé de deux ou trois couches. Il existe deux types de couches

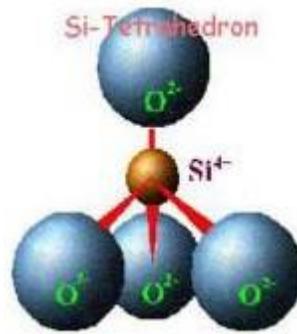
### **I.4.1. La couche du tétraèdre de silice :**

Formée par un atome central A, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène.

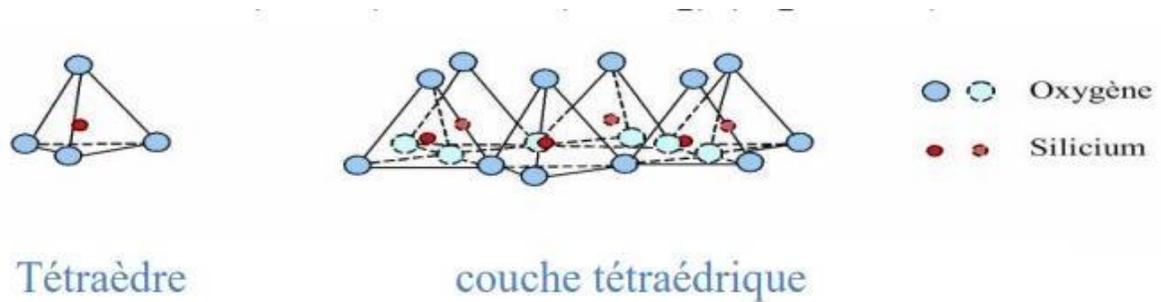
Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles.

L'association de six tétraèdres forme une cavité hexagonale.

L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å [2]



**Figure I-1:** Structure tétraédrique des couches d'argile [3]

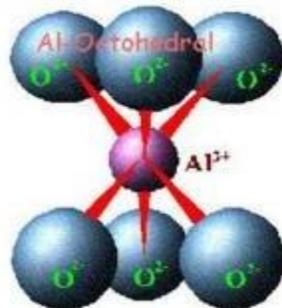


**Figure I-2 :** Représentation des couches tétraédrique [4]

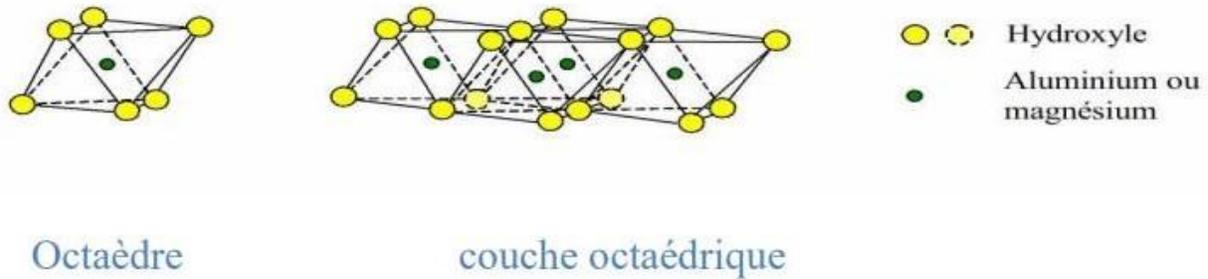
#### I.4.2. La couche d'octaèdre d'aluminium ou éventuellement de magnésium :

Est formée par un atome centrale A, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles. Chaque octaédrique est connecté aux autres octaèdres voisins en partageant uniquement les arrêts entre eux.

L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å [2]



**Figure I-3 :** Structure octaédrique des couches d'argile [3]



**Figure I-4** : Représentation des couches octaédriques [4]

### I.5. Classification des minéraux argileux :

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro (1994), ont permis d'aboutir à une classification (Tableau I-1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet ;
- Nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet :

#### a) Minéraux à 7 Å :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

#### b) Minéraux à 10 Å :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

#### c) Minéraux à 14 Å :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires

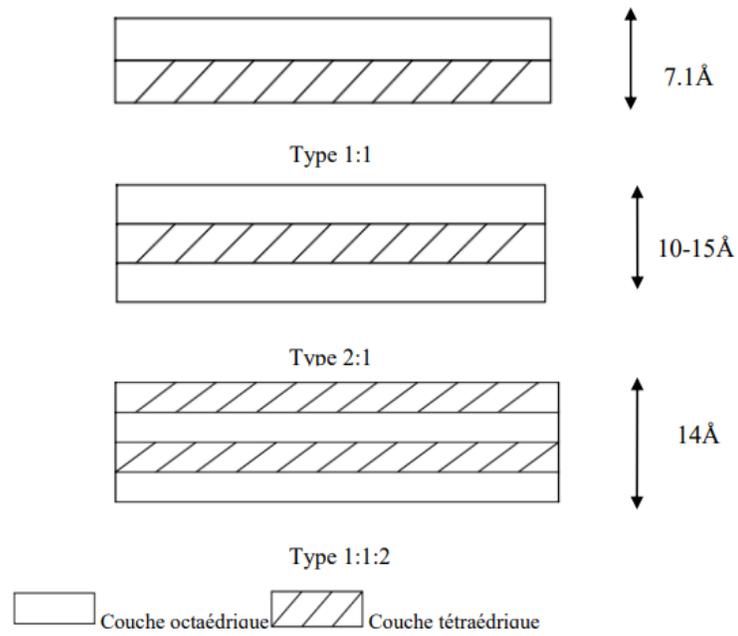
#### d) Minéraux inter stratifiés :

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996) [5].

**Tableau I-1** : Classification des principaux groupes de minéraux argileux ainsi que de leurs espèces [2].

<b>Groupe de Minéraux Argileux</b>	<b>Espace minérale</b>	<b>Structure</b> T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdre
<b>Kaolinites</b>	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches : T-O T-O
<b>Smectites</b>	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches : T-O-T T-O-T
<b>Illite Vermiculite Micas</b>	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	T-O-T (H <sub>2</sub> O, cations) T-O-T
<b>Chlorites</b>	Chlorite	Minéraux à 4 couches : T-O-T-O T-O-T-O
<b>Sépiolites</b>	Sépiolite	Minéraux en lattes : T-O-T T-O-T
<b>Palygorskites</b>	Attapulгите	T-O-T



**Figure I-5** : Représentation des classifications des argiles [6]

## I.6. Les groupes de minéraux argileux :

### I.6.1. Kaolinite :

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$  par une demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères [7].

### I.6.2. Illite :

Cette famille est un phyllo silicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [7].

### I.6.3. Les Smectites :

Le mot "smectite" dérive du mot grec "Smectos" qui signifiait le savon dans l'antiquité grecque. Les smectites ont une distance basale comprise dans le domaine  $10 \leq d_{001} \leq 18 \text{ \AA}$  [8].



## I.7. Les bentonites :

### I.7.1. Définition et l'origine de bentonite :

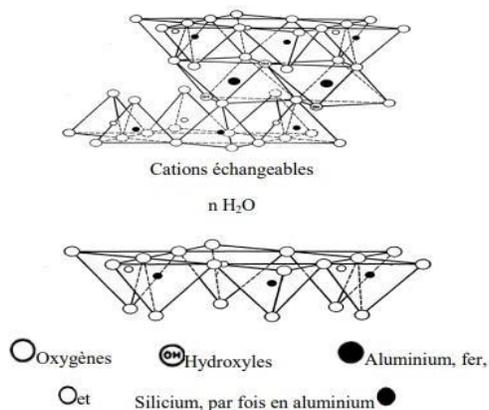
Ce terme a été évoqué pour la première fois en 1898, pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique.

Il est possible de définir la bentonite comme une poudre minérale, en général gris- blanche, constituée essentiellement de montmorillonite (famille des smectites) avec une présence d'illite et de kaolinite. Elle résulte de l'altération des cendres volcaniques. Les impuretés de la bentonite sont le quartz, les feldspaths, la calcite et d'autres minéraux argileux.

### I.7.2. Structure de La montmorillonite :

La montmorillonite est une argile dioctaédrique de charge superficielle négative due essentiellement à la substitution du silicium Si de la couche tétraédrique par l'aluminium Al et de la substitution de l'aluminium de la couche octaédrique par Mg, Fe, Zn, ou Ni. Le défaut de charge créé par cette substitution sera neutralisé par des cations mobiles et facilement échangeables comme  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ....

La montmorillonite est formée d'un empilement régulier de feuillets de phyllosilicates, dont la distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire (notée  $d_{001}$ ). Cette distance varie selon le type du cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où elle se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals régies par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets [9].



**Figure I-7:** Structure de la montmorillonite [9].

**I.7.3. Types de bentonite :**

L'une des caractéristiques essentielles des montmorillonites est de posséder des cations échangeables avec le milieu. Dans la nature, les cations les plus fréquemment rencontrés sont le calcium et le sodium. On distingue donc deux types de bentonites [10] :

**a) La bentonite à base de sodium :**

Appelée aussi bentonite de Wyoming ou bentonite de l'ouest. Sa teneur en  $\text{Na}_2\text{O} > 2\%$  lui confère un indice de gonflement élevé entre 15 et 20 et cette bonne propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement des matières polluantes dans les sols et pour la fabrication des boues de forage.

**b) La bentonite à base de calcium :**

Ou bentonite du sud qui est la plus courante et qui ne possède pas de propriétés de gonflement, mais sa teneur élevée en ion échangeable en particulier  $\text{Mg}^{2+}$ , lui confère une capacité d'adsorption très élevée, d'où son utilisation dans la production de terres décolorantes.

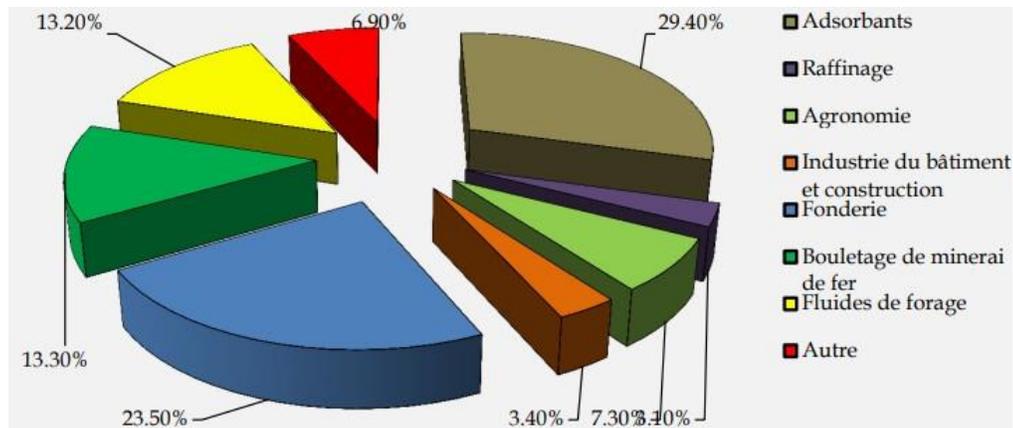
Ces termes ne doivent pas prêter à confusion : une bentonite naturelle n'est jamais totalement calcique ou totalement sodique. Seul le cation dominant est ainsi désigné.

**I.7.4. Utilisations de la bentonite :**

La bentonite est l'argile industrielle la plus importante en raison de son principal composant de montmorillonite qui lui confère une capacité d'absorption et de gonflement très élevées qui sont exploités dans différents domaines dont [11] :

- Protection environnementale.
- Forage.
- Les céramiques.
- Les peintures.
- L'agroalimentaire.
- Décoloration des huiles.
- Raffinage du pétrole.
- Additif dans la fabrication du papier. Génie civil (additif dans le ciment).
- Traitement des eaux usées.

- La pharmacie et la cosmétique.



**Figure I-8** : Domaines industriels d'utilisation des bentonites [12]

### I.7.5. La bentonite dans les boues de forage :

Le plus grand utilisateur de la bentonite est l'industrie pétrolière, où il est employé comme composant "viscosifiant" dans les boues de forage. Elle permet, du fait de ses propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences des puits pétroliers, telles que la stabilité de l'ouvrage (par imprégnation du terrain et par fabrication d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) et l'évacuation des déblais. Lors d'un forage, la boue bentonitique est injectée sous pression à l'intérieur de la tige de forage puis remonte le long des parois du forage. Sur son passage, la boue va tout d'abord lubrifier la tête de forage puis englober les cuttings afin de faciliter leur extraction et enfin déposer une pellicule stabilisatrice sur les parois. Lors d'un arrêt temporaire des travaux, la boue se gélifie et les cuttings sont maintenus en suspension, évitant ainsi leur sédimentation. Lors de la reprise, la boue se fluidifie et les travaux reprennent. Si les pertes en circulation ne sont pas trop importantes, la boue utilisée est recyclée puis éventuellement réinjectée dans le forage. L'ajustement des propriétés de la boue peut, dans certaine condition, permettre de colmater les pertes [13].

### I.8. Les argiles modifiées :

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbants, ces modifications qui sont de types physicochimiques basées essentiellement sur l'échange ionique. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination...etc.

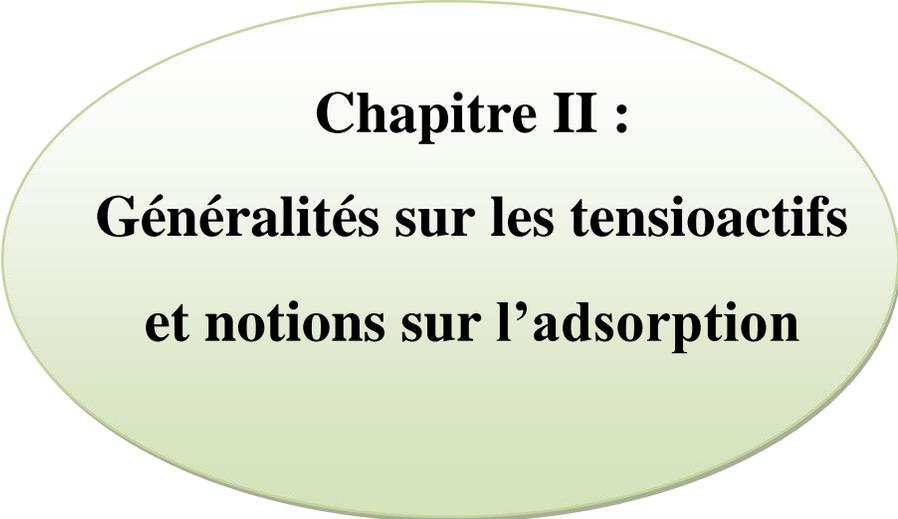
### **I.8.1. Le traitement des argiles avec un tensioactif cationique :**

Les tensioactifs cationiques tels que les sels d'ammonium quaternaire de l'aspect  $(CH_3)_3NR^+$  (où R est un hydrocarbure d'alkyle) sont couramment utilisés pour la formulation d'argile organophile. La large utilisation de la bentonite pour la fabrication des argiles organophiles est due à sa grande capacité d'échange de cations, à sa surface spécifique, à sa capacité d'adsorption et à sa capacité de gonflement.

### **I.9. Conclusion :**

En conclusion, les argiles sont des matériaux ayant des propriétés de surface très importantes (présence de nombreux sites, surface spécifique relativement élevés, capacité d'échange cationique important,). Elles sont utilisées dans de nombreux domaines de la vie.

Notre but de travail sera focalisé principalement sur la recherche et la volarisation d'un matériau argileux local, à savoir la bentonite de Hammam Bouhrara, Meghnia, Dans le chapitre suivant, nous présenterons les tensioactifs cationique utilisées pour modifier les propriétés de surface et texturale et les caractérisations de bentonite modifiée.



**Chapitre II :**  
**Généralités sur les tensioactifs**  
**et notions sur l'adsorption**

## II.1. Introduction :

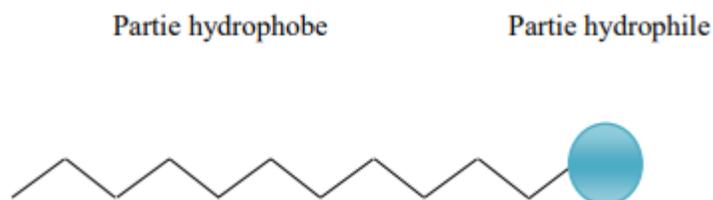
Les tensioactifs sont très couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer profit de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, les molécules amphiphiles apportent leurs propriétés d'adsorption aux interfaces. Cette particularité structurale autorise leur usage pour la formulation de produits de consommation courante.

Les tensioactifs entrent dans la composition d'un très grand nombre de produits industriels, dans des domaines très divers. La matière active de ces produits est très rarement composée par un seul tensioactif, mais dans la plupart des cas, par un mélange plus ou moins complexe d'espèces chimiques. De plus, en général, chaque tensioactif commercial est un produit technique, comportant des chaînes hydrophobes de longueurs diverses, éventuellement une distribution d'oligomères d'oxyde d'éthylène (non ioniques polyéthoxylés) et renfermant en outre des impuretés.

Dans les systèmes de fluides de forage émulsionnés (OBM), les tensioactifs sont utilisés directement en tant qu'émulsifiants et agents mouillants et indirectement en tant que modificateurs des additifs du fluide (ex. tensioactifs cationiques dans la préparation des argiles organophiles) ou en tant que produits spéciaux : antimousses, agents anti-corrosion,...

## II.2. Définition des tensioactifs :

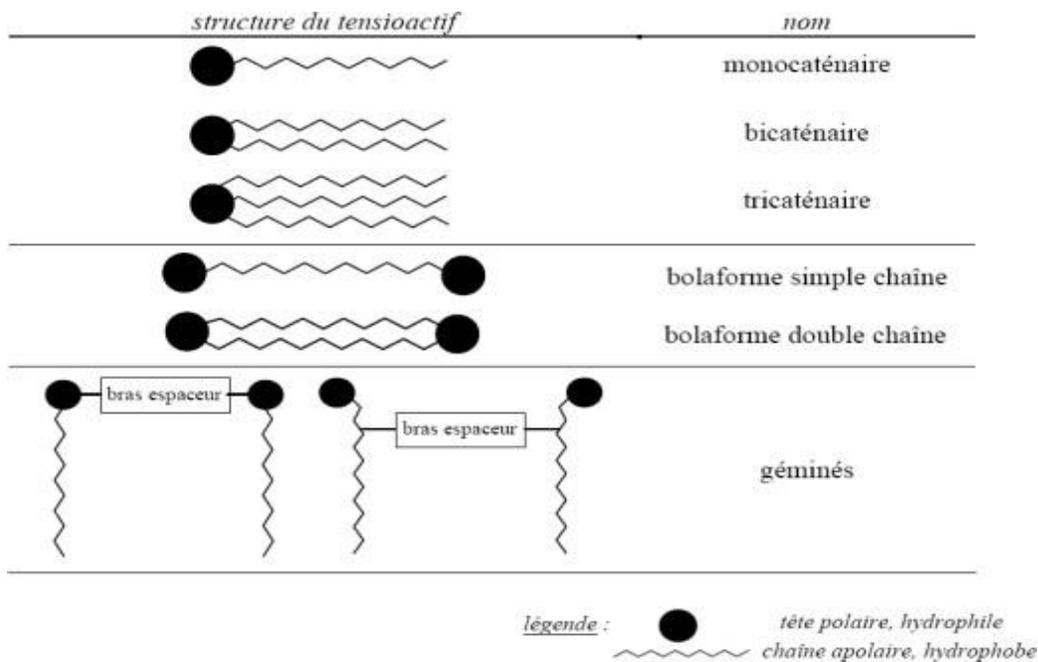
Une molécule possède des propriétés tensioactives lorsqu'elle est constituée de deux parties de polarités différentes : l'une constituée d'une chaîne hydrocarbonée qui présente un caractère hydrophobe ou lipophile, l'autre présente un caractère hydrophile et contient des hétéroatomes (O, P, S ou N) (Figure II-1) [1].



**Figure II-1** : Schéma d'une molécule tensioactifs [1]

On peut diviser les tensioactifs, appelés aussi surfactants, en plusieurs catégories en fonction de leur structure (nombre et disposition des pôles hydrophiles et hydrophobes au sein de la molécule). La structure la plus courante nommée tensioactif monocaténaire est celle comportant une tête hydrophile et une chaîne hydrophobe.

On rencontre des tensioactifs possédant plusieurs chaînes hydrophobes greffées sur la même tête hydrophile (tensioactifs bicaténaires et tricaténaires), mais aussi plusieurs têtes hydrophiles reliées à une ou plusieurs chaînes hydrophobes appelés tensioactifs bolaformes ou géminés [1].



**Figure II-2:** Les différents types de tensioactifs [1].

### II.3. Classification des tensioactifs :

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur pôle hydrophile en quatre grandes familles : les tensioactifs anioniques chargés négativement, les cationiques chargés positivement, les zwitterioniques possédant à la fois une charge positive et une charge négative et les non ioniques non chargés. [2]

### II.3.1. Les tensioactifs anioniques :

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes [1] :

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique.
- les composés sulfonés de formule générale  $\text{RSO}_3\text{-Na}^+$  qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes
- les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bainsmoussants.

La plus connue est le dodécylsulfate de sodium (SDS) dérivé du dodécanol (Figure II-3) [2].



**Figure II-3 :** Exemple de tensioactif anionique : SDS [2]

### II.3.2. Les tensioactifs non ioniques :

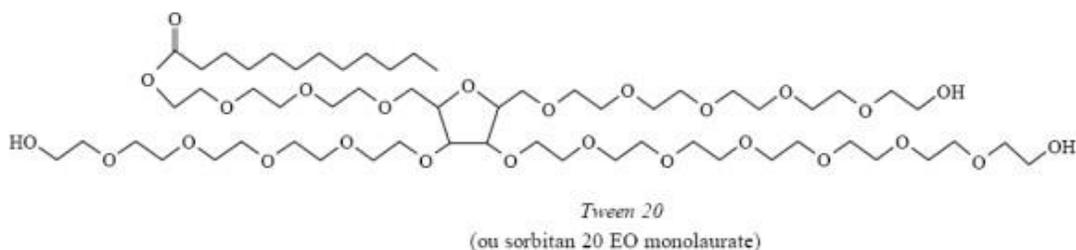
Les tensioactifs non ioniques ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale :



Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- des esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre... (Figure
- des éthers de polyols : éthers de glucose.
- des alcanolamines.

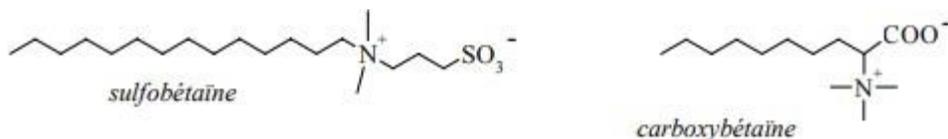
- des alkylpolyglucosides (APG) [1].



**Figure II-4:** Exemple de tensioactif non ionique [3]

### II.3.3. Les tensioactifs zwitterioniques (amphotères) :

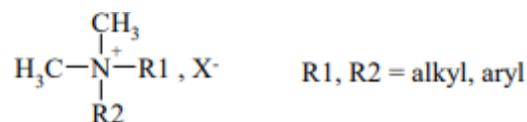
Les tensioactifs zwitterioniques, ou amphotères, possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative (Figure). Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés. Cette structure dipolaire s'apparente à celle des phospholipides naturels et conduit à une famille de produits généralement non irritants et peu agressifs sur le plan biologique.[3]



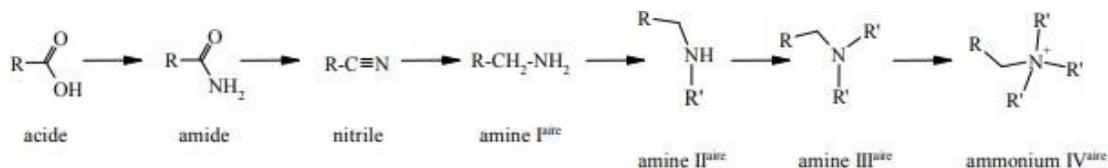
**Figure II-5 :** Exemples de tensioactifs zwitterioniques: la sulfobétaïne et la carboxybétaïne [3]

### II.3.4. Les tensioactifs cationiques :

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement. Les plus répandus sont les dérivés des amines quaternaires aliphatiques de la forme [1] :



D'un point de vue industriel, leur fabrication se fait à partir d'un acide gras sur lequel on opère les transformations décrites ci-dessous (FigureII-6) :



**Figure II-6** : Enchaînement de réactions permettant d'obtenir un tensioactif ammonium quaternaire [1]

De nombreuses réactions chimiques étant nécessaires pour obtenir cette famille de tensioactifs, leur coût de fabrication est nettement plus élevé. C'est principalement pour cette raison qu'ils ne sont utilisés que dans le cas où on ne peut les substituer par des composés anioniques ou non ioniques. [3].

### II.3.5. Les tensioactifs bolaformes :

Les bolaformes symétriques constituent des molécules originales capables de conduire à des agrégats vésiculaires pouvant trouver des applications comme agents d'encapsulation concernant les bolaformes dissymétriques, ces molécules ont des têtes hydrophiles de nature différente présentes à chaque extrémité du segment hydrophobe. Dans la littérature, les exemples de bolaformes nonioniques, symétriques ou dissymétriques, à base de sucre, concernent des hexoses ou des disaccharides mais très peu de pentoses [1].

### II.4. Domaines d'application des tensioactifs :

Le volume mondial de production de tensioactifs était en 2001 de 11 millions de tonnes, dont 2,4 millions en Europe. Les tensioactifs anioniques représentent 55% de la production mondiale annuelle, répartis à 33% de carboxylates (savons) et 22% de sulfonates et sulfates. Les composés cationiques et zwitterioniques sont beaucoup moins représentés puisqu'ils ne couvrent respectivement que 6% et 1%

du marché mondial, loin derrière les anioniques. Les tensioactifs non ioniques prennent chaque jour plus d'importance pour représenter aujourd'hui 38% de la production mondiale annuelle.

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels [3].

#### **II.4.1. Secteur de la détergence :**

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Parmi ces détergents on cite : les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. Le secteur de lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché [3].

#### **II.4.2. Secteur de la cosmétique :**

On distingue deux grands domaines :

- La cosmétique rincée, tels que les produits d'hygiène lavants, les shampooings, les dentifrices....
- La cosmétique blanche, tels que produits de beauté, les crèmes, laits, maquillages.... [3].

#### **II.4.3. Secteur industriel :**

Les domaines d'applications des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaires et engrais, et également la métallurgie et le textile [3].

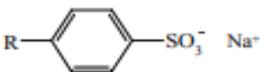
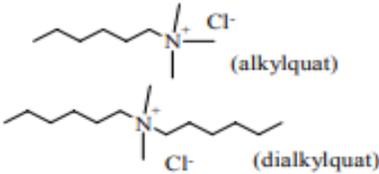
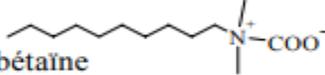
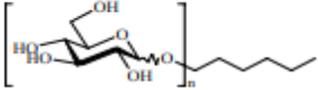
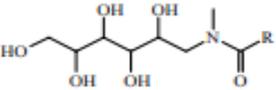
**Tableau II-1** : Exemples d'applications des tensioactifs dans le secteur industriel [3].

<b>type d'activité</b>	<b>mode d'utilisation des tensioactifs</b>
<b>CUIR</b>	propriétés mouillantes et détergentes pour la préparation des peaux au tannage
<b>MATIERES PLASTIQUES</b>	dispersion de PVC, caractère antistatique
<b>METALLURGIE</b>	nettoyage et dégraissage des métaux, inhibiteur de corrosion
<b>PEINTURES</b>	stabilisation des formulations, mouillage des pigments, ajoute un caractère hydrophobe aux peintures antirouille
<b>TEXTILE</b>	lubrification des fibres, lavage et teinture des fibres traitées
<b>PHYTOSANITAIRE ET ENGRAIS</b>	maintien du conditionnement sous forme de granulés empêche l'agglomération des substrats

### II.5. Les différentes applications selon le type de tensioactif :

Le terme tensioactif se réfère à une propriété physicochimique du composé. Toutefois, suivant leurs applications, on retrouve ces molécules sous les qualificatifs de savon, détergent, humectant, dispersant, émulsifiant, moussant, bactéricide, antistatique, inhibiteur de corrosion. Le Tableau ci-après regroupe les 4 grandes familles de tensioactifs que l'on peut rencontrer, leur nature chimique ainsi que leurs principales applications industrielles [3] :

**Tableau II-2 :** Tableau récapitulatif des différents types de tensioactifs et leurs applications

<i>famille de tensioactifs</i>	<i>principaux caractères</i>	<i>utilisation</i>
<b><u>ANIONIQUE</u></b>		
savons $R-COO^- Na^+$	- les plus courants - peu onéreux - n'irritent pas la peau - bonne biodégradabilité	détergent
alkylsulfate $R-O-SO_3^- Na^+$		agent moussant (shampooing, dentifrice), humectant et détergent (liquide vaisselle)
alkylbenzène sulfonate linéaire (LAS) 		agent émulsifiant, dispersant et détergent
<b><u>CATIONIQUE</u></b>		
ammonium quaternaire 	charge positive qui leur permet de s'adsorber sur des substrats chargés négativement	agent antistatique et adoucissant (produits de rinçage linge et cheveux) bactéricide (désinfectants chirurgicaux, antiseptiques)
<b><u>ZWITTERIONIQUE</u></b>		
alkylbétaine  alkylsulfobétaine dérivés d'acides aminés	peu agressifs pour les tissus vivants compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs	adoucissant pour textile et cheveux additif inhibiteur de corrosion
<b><u>NON IONIQUE</u></b>		
alcools éthoxylés $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ alkylphénols éthoxylés	peu biodégradables	détergent (6 à 10 OE) dispersant, humectant et émulsifiant (liquide vaisselle et linge) (n>10 OE)
alkylpolyglycosides (APG) 	- très bas niveau de toxicité - pas sensible au pH - non irritant - bonne synergie avec les autres tensioactifs	C8-C10 : agent moussant dans l'agrochimie C12-C16 : co-tensioactif en détergence soins corporels
alkylglucamides 		formulation pour shampooing et gel douche
esters de glycérol esters d'hexitols		agent émulsifiant dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique

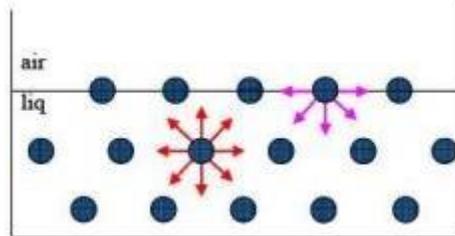
## II.6. Propriétés des agents tensioactifs :

Les propriétés essentielles des tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'application sont :

- L'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification.
- L'auto-association en solution (micellisation) qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsification.

### II.6.1 la tension superficielle :

La tension de surface ou tension superficielle est un phénomène qui résulte des forces intermoléculaires qui agissent sur les molécules de la surface (liaisons hydrogène, forces de **Van der Waals** ou interactions dipôle-dipôle), et à l'intérieur du liquide (Figure II-7) [3].

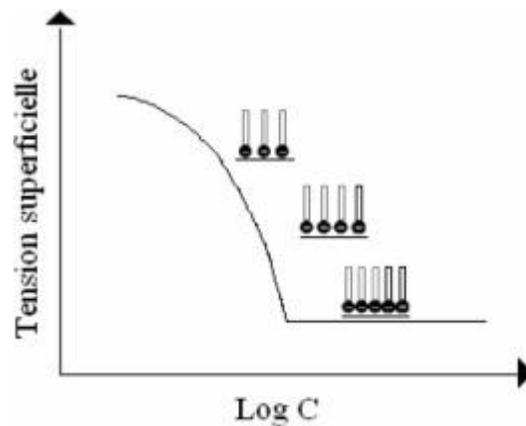


**Figure II-7 :** Schématisation des forces intermoléculaires s'exerçant au sein d'un liquide et à sa surface [3]

Si des molécules tensioactives sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont s'adsorber à l'interface air-liquide pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau tout en conservant leur partie hydrophile en solution. En conséquence, certaines molécules d'eau à l'interface vont être remplacées par des molécules de tensioactif ce qui va conduire à une réduction de la tension superficielle. Cette diminution de tension superficielle facilite de nombreux phénomènes tels que la formation de mousse, d'émulsion, le mouillage d'une surface, etc. Plus généralement, la diminution de la tension superficielle favorise l'affinité des deux phases non miscibles et la dispersion de l'une dans l'autre [1].

### II.6.2. Adsorption aux interfaces :

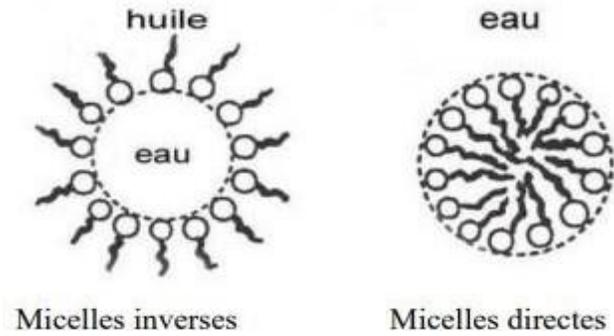
Les molécules de tensioactifs ont tendance à se concentrer aux interfaces et à s'orienter de façon à augmenter les interactions attractives (partie hydrophile / eau et partie lipophile/ phase lipophile). Ce phénomène d'adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension superficielle ou de la tension interfaciale jusqu'à ce que l'interface soit saturée, comme la montre la figure II-8[3] :



**Figure II-8** : Tension superficielle en fonction du Log de la concentration en tensioactifs [3]

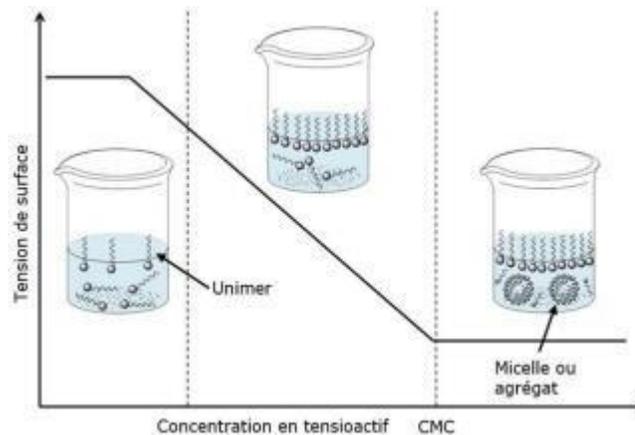
### II.6.3. Concentration micellaire critique (CMC) :

Les micelles sont de petits assemblages de molécules amphiphiles (dans l'eau ou dans l'huile) lorsque la concentration en molécules dissoutes dépasse un certain seuil, appelé concentration micellaire critique (CMC). Il existe deux types de micelles (Figure II-9), micelles directes et les micelles inverses. Les premiers sont arrangés de telle sorte que les groupes polaires sont au contact de l'eau et que les chaînes hydrocarbonées restent isolées dans l'agrégat pour s'échapper d'une ambiance polaire défavorable. Dans le cas de micelles inverses leur partie hydrocarbonée est dirigée vers l'huile et les groupes polaire sont en contact avec l'eau. Cela explique la capacité des solutions micellaires à solubiliser diverses substances par ailleurs insolubles dans l'eau [4].



**Figure II-9 :** types de micelles [4]

A faible concentration, les tensioactifs en solution auront tendance à venir s'adsorber à la surface. Cependant, au-delà d'une certaine concentration, appelée Concentration d'Agrégation Critique (CAC) ou Concentration Micellaire Critique (CMC), l'interface est saturée et les molécules tensioactives, fortement concentrées en solution, vont s'auto organiser pour former des micelles (de tailles comprises entre 10 Å et 100 Å) ou des agrégats (Figure II -10)

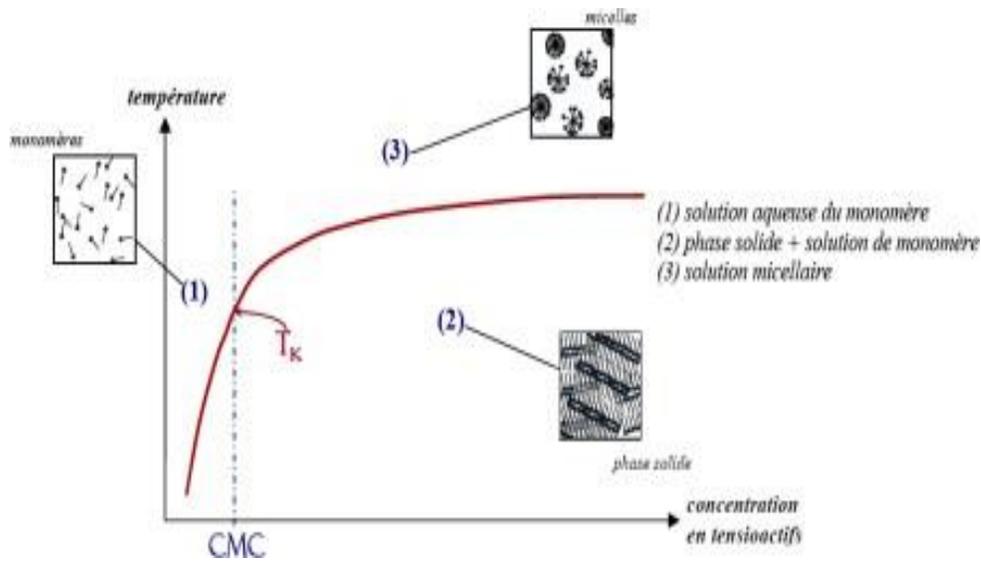


**Figure II-10:** Organisation des tensioactifs en solution en fonction de la concentration et effet sur la tension interfaciale [4]

#### II.6.4. Point de krafft :

Krafft et coll ont étudié l'effet de la température et de la concentration sur la solubilité d'un tensioactif. Ils rapportent que pour une même concentration, si on se place au-dessus d'une certaine température, spécifique à chaque molécule, la solubilité s'accroît fortement.

Cette augmentation de solubilité est due à la formation de petits agrégats de trente à cent monomères appelés micelles. La température à laquelle ces micelles commencent à se former est appelée point de Krafft ou température de Krafft (TK) à laquelle est associée une concentration minimale qui est la concentration micellaire critique (CMC) définie précédemment. Le phénomène de micellisation est visible sur le diagramme de phase d'un tensioactif dans l'eau ci-après (Figure II-11)[5].



**Figure II-11 :** Diagramme de phase d'un tensioactif soluble dans l'eau. CMC : concentration micellaire critique ; TK : température de Krafft [5]

### II.6.5. Point de trouble :

Dans le cas de tensioactifs non-ioniques, un autre paramètre, le point de trouble, est à considérer. En augmentant la température d'une solution de tensioactifs non ioniques. Celle-ci devient trouble et une phase riche en tensioactifs peut se séparer de la solution à une température déterminée, liée à la concentration en agent de surface. Avec l'augmentation de la température, les micelles s'agrègent « super micelle » et provoque ainsi la formation de deux phases. Cet effet est dû à une diminution du degré d'hydratation de la partie hydrophile. La figure II-12 montre le point de trouble  $T=f(C)$  [4].

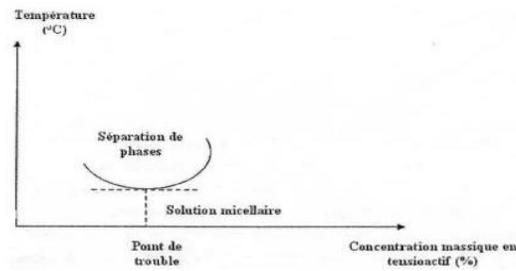


Figure II-12 : Diagramme T=f(C) [4]

**II.7. Adsorption :**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [7]. Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

**II.7.1. Capacité d'adsorption :**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante [8] :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \dots \dots \dots \text{I.1}$$

Où les paramètres suivants représentent :

**Q<sub>a</sub>**: Capacité d'adsorption du support(en mmol. g<sup>-1</sup>)

: Concentration initiale (mmol.L<sup>-1</sup>) à t = 0

: Concentration à l'équilibre ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )

: Volume de solution (L)

: Masse du support (g)

### **II.7.2. Différents types d'adsorption :**

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une instauration. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liants qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption [9] :

- Adsorption chimique (ou chimisorption).
- Adsorption physique (ou physisorption).

#### **a) Adsorption physique (ou physisorption) :**

Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro neutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière.

L'adsorption physique est généralement facilement réversible. La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique)[10].

#### **b) Adsorption chimique (Ou chimisorption) :**

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée. On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution[11].

**II.8 Isotherme d'adsorption**

**II.8.1. Modélisation d'isothermes d'adsorption :**

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée.

On exprime, ci-dessous, le plus utilisée, celle de Langmuir (1918).

**a) Isotherme de Langmuir :**

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques [6]. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \dots\dots\dots \text{II.2}$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots \text{II.3}$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mmol. g<sup>-1</sup>)

$C_e$  : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mmol/l).

$k_L$  : Constante d'équilibre de Langmuir (l/g).

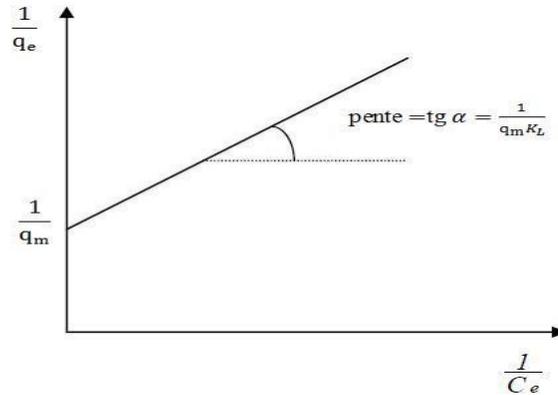
$q_m$  : Quantité de substance adsorbée au maximum par unité de poids de l'adsorbant (capacité d'adsorption) (mmol.g<sup>-1</sup>).

Cela permet de déterminer les paramètres :  $q_m$  et  $K_L$ .

Nous pouvons déduire ainsi :

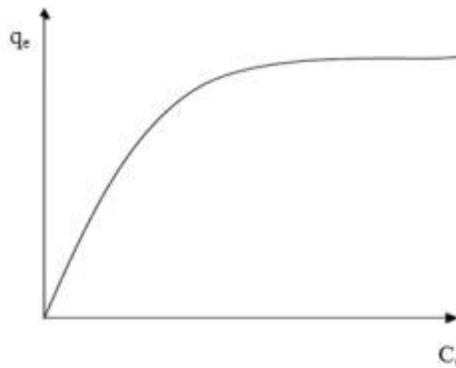
$q_m$ , à partir de l'ordonnée à l'origine.

$K_L$ , à partir de la pente.



**Figure II -13 :** Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir [6]

On peut également déduire  $q_m$  à partir de la courbe expérimentale représentée par  $q_e = f(C_e)$  et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. Voir la figure ci-dessous :



**Figure II-14 :** Isotherme d'adsorption  $q_e = f(C_e)$  [6]

### II.9. Conclusion :

Les tensioactifs entrent dans la composition d'un très grand nombre de produits industriels, dans des domaines très divers. En notre étude nous allons utiliser un tensioactifs cationique pour la préparation d'une argile organohpile qui est utilisé dans les boues a émulsion inverse comme un agent thixotropie.



**Chapitre III :**  
**Les fluides de forage**

### III.1. Introduction

Le fluide de forage a une influence directe sur le forage, la composition, la mise en production et la stimulation des puits, elle peut également avoir une influence sur la productivité des puits, influence permanente dans le cas d'un colmatage réversible de la formation ou répondant à une stimulation appropriée.

Les boues de forage sont des fluides non newtoniens, visqueux ou viscoplastiques, le plus souvent thixotrope [1]. Elles sont des systèmes dispersés composés d'une phase solide et d'une phase fluide [2]. Cette dernière peut être liquide (eau, huile ou émulsion) ou gazeuse (air ou gaz ou émulsion).

Le succès d'un forage dépend principalement des performants du fluide qui circule dans la tige de forage en rotation et dans l'outil, pour remonter en suite dans l'espace annulaire entre la tige et la formation ou le tubage d'acier vers la surface.

### III.2. Définition :

Le fluide de forage est un système composé de différents constituants liquides (eau, huile) et/ou gazeux (air ou gaz naturel) contenant en suspension d'autres additifs minéraux et organiques (argiles, polymères, tensioactifs, déblais, ciments,...etc.)[3].

Le premier traité sur les fluides de forage a été publié en 1936 par Evans et Reid. En 1979, l'American Petroleum Institute (API) définit le fluide de forage comme étant un fluide en circulation continue durant toute la durée du forage, aussi bien dans le sondage qu'en surface.

### III.3. Fonctions des fluides de forage :

Les boues de forage jouent un rôle important pour la conduite. Cette importance réside dans les points suivants :

1. Assurer la remontée des déblais du fond du puits jusqu'à la surface par la circulation d'un fluide visqueux dans l'espace annulaire. Ces déblais donnent des informations géologiques sur les formations traversées lors du forage.

2. Maintenir les déblais en suspension lors d'un arrêt de circulation dans le but d'empêcher la sédimentation des déblais afin de redémarrer le forage sans coincement et ceci est possible grâce à la nature thixotropique du fluide.
3. Refroidir et lubrifier l'outil pour éviter l'usure rapide des pièces métalliques en mouvement.
4. Maintenir les parois du puits en raison de la pression hydrostatique exercée par le fluide en écoulement et prévenir le cavage et les resserrements des parois des puits.
5. S'opposer aux venues d'eau, de gaz ou d'huile.
6. Ne pas gêner les interprétations géologiques et électriques et ne pas causer de dommages à la production.
7. Enfin la boue ne doit être ni corrosive ni abrasive pour l'équipement, ni toxique ou dangereuse pour le personnel et elle ne doit pas présenter de risque d'incendie [4] [5].

#### III.4. Propriétés physiques des fluides de forage :

Tout comme la formulation des boues, le contrôle et la caractérisation des boues de forage sont réalisés selon des normes précises. Les tests relatifs à l'étude des caractéristiques des fluides de forage sont généralement basés sur quatre paramètres : densité, viscosité, filtrat et réactivité.

Historiquement, face aux problèmes majeurs rencontrés dans les premiers forages, la densité est le premier paramètre fondamental pour la caractérisation des fluides de forage [6].

##### III.4.1. Densité :

La densité est un paramètre important des boues de forage. Elle doit être suffisamment élevée pour que la pression hydrostatique exercée par la boue sur la formation empêche les venues d'eau, d'huile et de gaz et par conséquent les éruptions. Il ne faut pas également qu'elle dépasse la limite de résistance des couches pour ne pas les fracturer et causer des pertes en circulation.

La boue exerce une pression sur les parois du puits donnée par l'expression suivante [7] :

$$P = \frac{h \times d}{10} \dots\dots\dots \mathbf{I.1}$$

Ou :

$P$  : Pression de la formation ; en Kgf/cm<sup>2</sup>

$h$  : Profondeur de la couche traversée ; en m

$d$  : Densité de la boue.

### III.4.2. Gels et thixotropie :

Une boue de forage laissée au repos édifie progressivement une structure qui en augmente la rigidité et qui être détruite par agitation.

On appelle thixotrope le fait que ce phénomène soit réversible et non instantané.

Pour une boue thixotrope et laisse un certain temps au repos, la courbe va débiter pour une valeur de couple supérieure au gel 0, puisque celui-ci est par définition mesure après un temps de repos nul, c'est-à-dire juste après agitation.

Par ailleurs, les caractéristiques du viscosimètre FANN 35 permettent de calculer aisément viscosité plastique, yield value et viscosité apparente. Cette dernière est moins en moins utilisée en pratique [5].

Le caractère thixotrope d'une boue est évalué en mesurant le « gel 0 » et le « gel 10 ».

- Le gel 0 représente la résistance du gel aussitôt après agitation de la boue. Ils sont mesurés à l'aide viscosimètre Fann35 à une vitesse de 3 tr/min et exprimé en lb/100ft<sup>2</sup>
- Le gel 10 représente la résistance du gel après un repos de la boue de 10 minutes.

### III.4.3. Paramètres rhéologique :

Le terme " rhéologie " signifie l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière. Cette définition a été acceptée lorsque la société américaine de rhéologie a été fondée en 1929.

Elle est apparue pour palier l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides à décrire les propriétés de matériaux intermédiaires entre solide et liquide. [1]

Le comportement rhéologique des boues de forage est un facteur capital pour savoir par quelle loi rhéologique cette boue est régie. Les caractéristiques les plus recherchées par l'étude rhéologique sont :

**III.4.3.1. La viscosité plastique (VP) :**

Principalement, elle dépend de la teneur en solides contenus dans la boue, c.-à-d.

L'augmentation de viscosité plastique ne pourra être combattue que par l'élimination des solides. Par ailleurs, elle est liée aussi à la taille des particules, et à leur forme [2].

$$V_P = L_{600}/(Cp) \dots\dots\dots I.2$$

$$V_P = L_{600} - L_{30}(Cp) \dots\dots\dots III.3$$

$L_{600}$  et  $L_{300}$  sont les lectures respectives à 600 rpm et 300 rpm sur le rhéomètre FANN35. (Figure III-1) :



**Figure III-1 : FANN 35[2]**

**III.4.3.2. La contrainte seuil ou "Yield Value"(YP) (Point de rendement) :**

La contrainte seuil, plus connue sous le nom de Yield value ou Yield point, est la mesure dynamique de résistance initiale à franchir pour que le fluide s'écoule. Cette résistance est due aux forces électrostatiques attractives localisées sur ou près de la surface de particules. La contrainte seuil dépend des types des solides présents, de leurs charges de surface respectives, de la concentration de ces solides, du type et la concentration des autres ions ou des sels qui peuvent être présents [2].

$$Y_P = L_{300} - V_P (lb/100ft^2) \dots\dots\dots III.4$$

**III.5. Classification des boues de forage :**

Une classification des fluides de forage est généralement basée sur la nature du constituant de la phase continue de ces fluides [4] [5].

On peut ainsi distinguer trois grandes familles de fluides de forage :

- les fluides de forage gazeux, dont la phase continue est de l'air ou du gaz naturel ;
- les fluides de forages à base d'huile, dont la phase continue est une huile minérale (pétrole brut, fuel, gas-oil, ... ) ;
- les fluides de forage à base d'eau, dont la phase continue est de l'eau éventuellement chargée en NaCl.

### III.5.1. Les boues à base d'eau (WBM) :

Elles sont généralement utilisées pour forer les sections supérieures d'un puits.

Pendant le forage, les matériaux des formations traversés s'incorporent dans la boue et peuvent ainsi changer sa composition et ses propriétés.

Ces fluides sont souvent désignés par "Water-Based Muds" ou WBM. Ils sont dans la plupart des cas constitués par des suspensions de bentonites dans l'eau (30 à 60 g/L) dont les caractéristiques rhéologiques et de filtration sont souvent ajustées par des polymères. La nature des électrolytes et leur concentration dans les formulations de boues à l'eau sont choisies en prenant en compte les caractéristiques de la formation (activité de l'eau des formations argileuses, dissolution des formations salines).

Parmi les additifs on peut trouver :

- Des viscosifiants : argiles naturelles (souvent des bentonites), polymères synthétiques ou bio polymères ;
- Des réducteurs de filtrat servant à consolider le cake de filtration pour limiter l'invasion par le fluide : amidons, carboxyméthyl celluloses ou CMC, celluloses poly anioniques(PAC), ou résines ;
- Des inhibiteurs de gonflement et de dispersion des argiles : KCl, glycérol, silicates ou divers polymères comme le polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA), les poly alkylène glycols (PAG) ;
- Des agents alourdissant comme la barytine ("barite" ou sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$ ) et la calcite (carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ ) qui sont les plus utilisés pour assurer à la boue une densité convenable.

- Des colmatants pour réduire les problèmes de pertes et d'endommagement, additifs plutôt exotiques comme des granuleux (coquilles de noix), des fibreux (fibres de bois, canne à sucre), et des lamellaires (coquilles d'huîtres, céréales) [8].

### III.5.2. Les Boues à base d'huile (OBM) :

Jugeant que les couches pouvaient être plus sensibles à une invasion par l'eau que par l'huile; Les boues à l'huile furent utilisées pour le forage des horizons productifs. Ces boues se sont révélées très efficaces pour résoudre les problèmes engendrés par l'utilisation des boues à base d'eau comme le gonflement des argiles. Les boues à base d'huile sont utilisées pour :

- Forage et carottage des niveaux producteurs.
- Reprises et entretiens des puits productifs.
- d'une manière générale pour tous les travaux au droit des horizons productifs.

#### III.5.2.1. Boues à huile et boues inverses :

On distingue les boues à l'huile contenant 5 à 15% d'eau au maximum et les boues à émulsion inverse pouvant contenir jusqu'à 60% d'eau. Pour ces deux types de boues, l'émulsion formée est toujours du type eau dans l'huile.

#### III.5.2.2. Composition des boues à l'huile et boues émulsionnées inverses :

En général, les boues à l'huile et les boues inverses utilisent le même principe de base, tant en ce qui concerne leur constituant que leur entretien. Les différences résident dans l'aptitude de leurs constituants respectifs à donner aux fluides les caractéristiques souhaitées. De plus chaque formule commercialisée met en œuvre ses propres produits dont la nature exacte n'est pas donnée par le fabricant. Donc nous nous contenterons des généralités suivantes :

a) **Huile de base:** le choix de l'huile utilisée dépendra du type de boue et de la nature des additifs, allant de l'huile diesel à de l'huile brute très asphaltique.

b) **L'eau dispersée:** eau douce, eau chlorurée sodique, eau chlorurée calcique.

c) **Les additifs :** Ces produits sont classés par familles :

- Agents émulsifiants et stabilisants

- Agents viscosifiant
- Alourdissant.
- Réducteurs de filtrat
- Agents fluidifiants

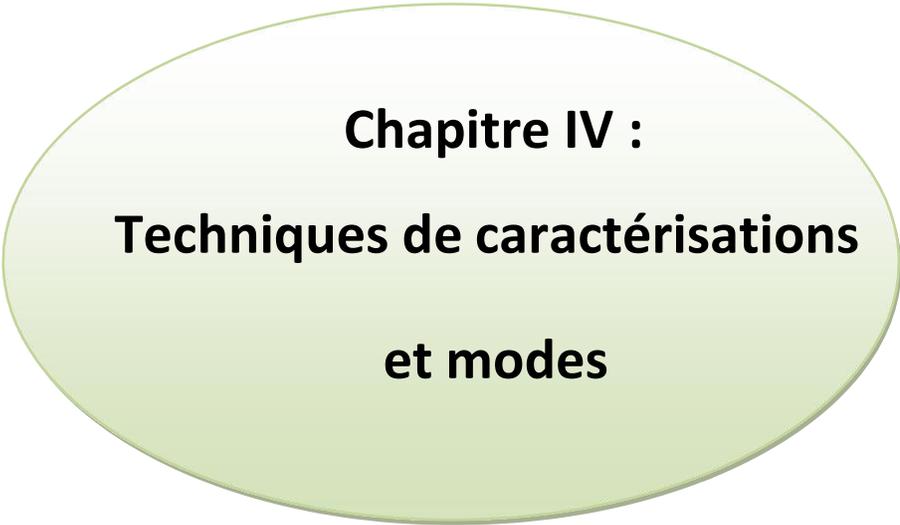
### III.6. Produits utilisés dans la préparation des boues de forage :

**Tableau III-1** : Additifs utilisés dans la formulation des boues de forage [8].

<b>1</b>	<b>Contrôleur d'alcalinité</b>	<b>9</b>	<b>Lubrifiant</b>
<b>2</b>	Bactéricides	<b>10</b>	Défloculant
<b>3</b>	Anti-calcium	<b>11</b>	Viscosifiant
<b>4</b>	Anti-mousse	<b>12</b>	Alourdissant
<b>5</b>	Agent moussant	<b>13</b>	Inhibiteur de corrosion
<b>6</b>	Emulsifiant	<b>14</b>	Réducteur de Filtrat
<b>7</b>	Colmatant	<b>15</b>	Fluide de base aqueux (saumure)
<b>8</b>	Floculant	<b>16</b>	Fluide de base oléagineux

### III.7. Conclusion :

La boue de forage à base d'huile doit avoir des propriétés spécifiques qui lui confèrent certains avantages par rapport à la boue de forage à base d'eau. Le composant le plus important est la bentonite organique qui a une capacité de suspension élevée pour garder les particules solides en suspension.



**Chapitre IV :**  
**Techniques de caractérisations**  
**et modes**

## IV. Techniques de caractérisations et modes opératoires :

### IV.1. Introduction :

Dans cette partie, nous présentons, en premier lieu, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux : la DRX, MEB et UV-visible avec une étude granulométrique de gisement. Ensuite nous allons décrire les différents modes opératoires pour la préparation d'argile local, à savoir la bentonite de Meghnia, nous présenterons la préparation (activation) de ce matériau partir de deux substance le premier est le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le deuxième est  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Puis, il a été organophilisé par un tensioactif cationique (CTAC), après la détermination de CMC et sa tension superficielle, pour modifier les propriétés de surface de l'argile activé. Ensuite, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption de ce tensioactif sur l'argile tel que : le temps de contact, la concentration de la molécule adsorbée, le pH de la solution et la température. Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption, nous avons tenté d'appliquer différentes lois et les isothermes d'adsorption.

### IV.2. Techniques de caractérisations :

Il est nécessaire d'identifier la texture et la structure de chaque échantillon. Les techniques de caractérisation que nous avons utilisées sont :

- La diffraction des rayons X.
- MEB
- Granulométrie

#### IV.2.1. La diffraction des rayons X(DRX) :

L'analyse minéralogique de la bentonite brute a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre à l'aide d'un diffractomètre de type MiniFlex600 modèle Rigacu, dans le but d'identifier les principaux minéraux.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots \dots \dots \text{V.1}$$

Avec :

$\lambda$ : la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda=1,5418$  nm).

$\theta$ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

$d$ : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

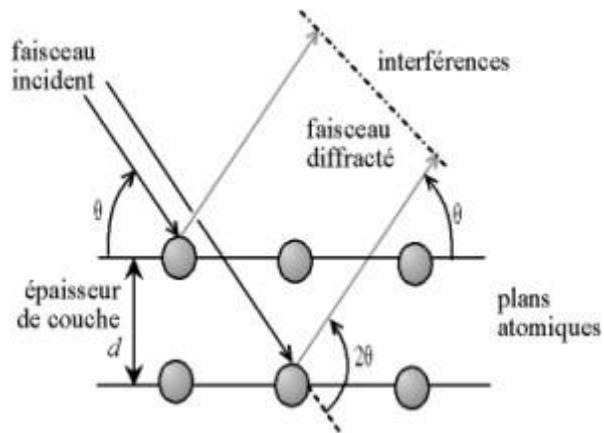


Figure IV-1: Illustration de la loi de Bragg [1]

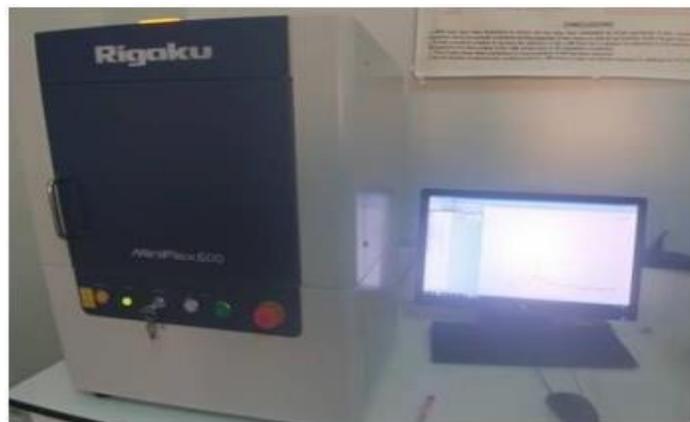


Figure IV-2: Photo d'appareil DRX "MiniFlex600".

**IV.2.2. Microscopie électronique à balayage, MEB :**

Les morphologies des échantillons de bentonite naturelle et sodique purifiée ont été observées avec un microscope électronique à balayage PHILIPS ESEM XL 3, équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive spectroscopy)

**IV.2.3. Granulométrie :**

L'analyse granulométrique est effectuée grâce à une série de tamis (250 $\mu$ m, 125 $\mu$ m, 63 $\mu$ m, et 45  $\mu$ m). Le tamisage est effectué comme suit : Emboîter les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut. En partie inférieure, disposer un fond étanche qui permettra de récupérer les fillers pour une analyse complémentaire. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte de particule fine pendant le tamisage.

**Etude granulométrique :**

Une quantité de 300g(P<sub>0</sub>) de bentonite est broyée et séchée, ensuite elle est versée en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide d'une tamiseuse électrique. Le tamisât est le poids du matériau passant à travers un tamis donné, et le refus est le poids de matériau retenu (P) par ce même tamis. Le refus tamis (RT) est calculé selon la formule suivante :  $RT(\%) = (P/P_0) \times 100$

Le tamisât (passant cumulé) =  $T(\%) = 100 - RT$

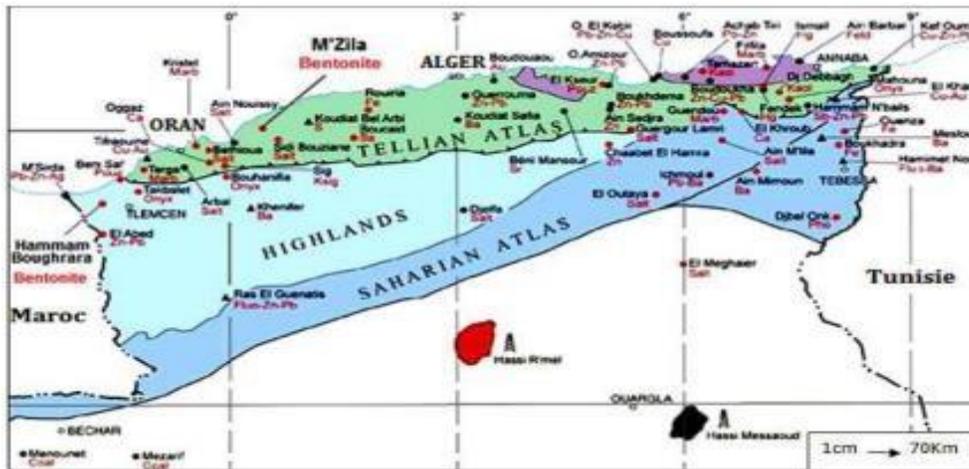


**Figure IV-3 :** tamiseuse électrique a vibration

**IV.3. Protocoles expérimentaux :**

**IV.3.1. L'argile utilisée :**

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site gisement dénommé Hammam Boughrara. Ce site est situé à 25 Km au nord-est de Maghnia et ses réserves actuelles d'argile sont estimées de 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF) [2].



**Figure IV-3:** Localisation des gisements de Hammam Boughrara [2]

Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le tableau II-1.

**Tableau IV-1 :** Analyse chimique de la bentonite naturelle utilisée (% en poids) [3]

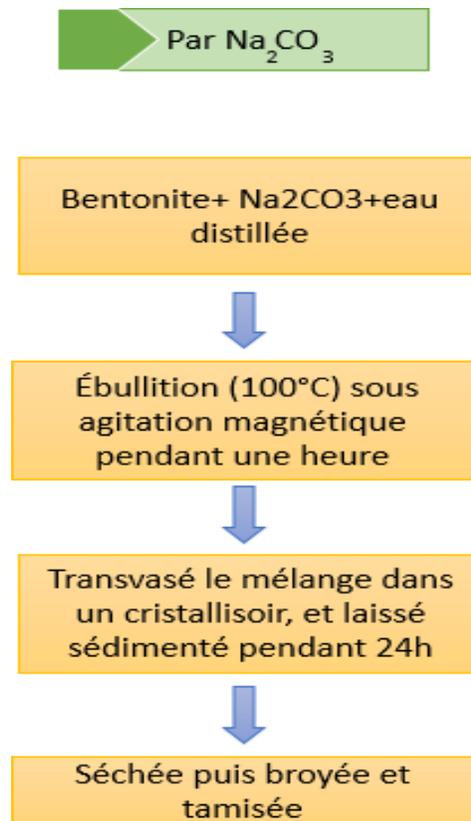
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As	PAF
%	65.2	17.2	2.1	3.1	1.2	2.1	0.6	0.2	-	11

**IV.3.2. Préparation de l'argile activée :**

L'argile activée est préparée par une réaction d'échange cationique de l'argile prétraitée avec deux méthodes :

**a) Activation par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  :**

Ce procédé d'échange consiste à disperser une masse de  $m=150\text{g}$  de l'argile naturelle avec un masse de  $m= 15.5 \text{ g}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans l'eau distillée. La suspension est, ensuite, soumise à une agitation magnétique sous  $100 \text{ C}$  pendant un heur suivi d'une centrifugation. La suspension d'argile ainsi obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau distillée puis séchée à une température de  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , broyée et tamisée.

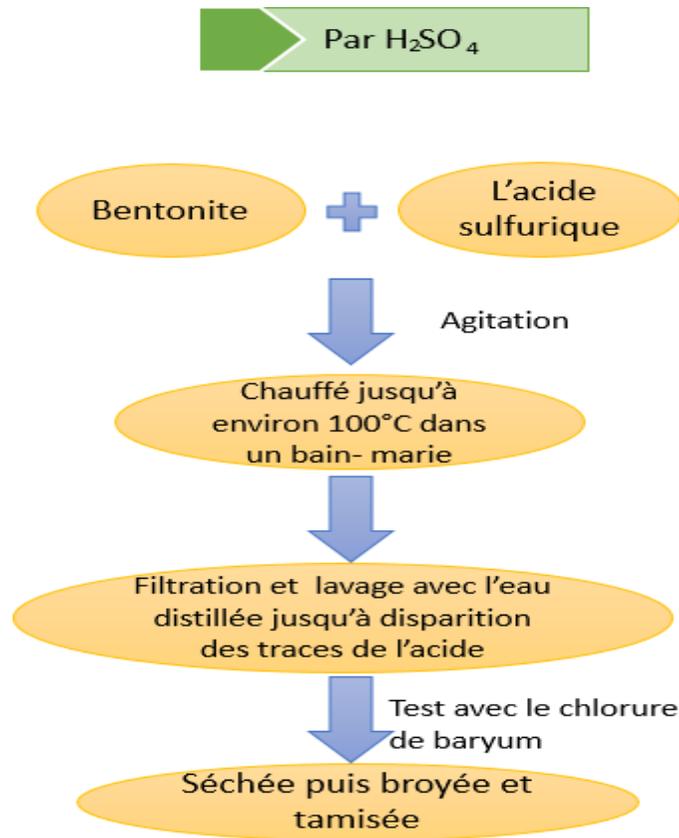


**Figure IV-5:** Schéma simplifiée le procédé de préparation de l'argile activée par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

**b) Activation par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  :**

Ce procédé d'échange consiste à disperser une masse de  $m=250\text{g}$  de l'argile naturelle dans  $200\text{ml}$  l'eau distillée dans un mortier. Puis on ajoute  $50 \text{ ml}$  d'acide sulfurique, on laisse la suspension décontacter à l'air, on remarque la précipitation des sédiments noir après certaine temps.

La suspension obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'au le  $\text{PH} = 6$  puis séchée à une température de  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , broyée et tamisée.



**Figure IV-6:** Schéma simplifié le procédé de préparation de l'argile activée par  $H_2SO_4$

#### IV.4. Préparation de la solution du tensioactif CTAC des différentes concentrations :

La solution mère du tensioactif CTAC avec une concentration 50% a été préparée avec un 50ml d'eau distillée. La solution mère subie une dilution à la concentration initiale désirée. Nous suivons en suite, l'adsorption du CTAC sur des échantillons d'argile naturelle et argile activée par  $Na_2CO_3$  et  $H_2SO_4$ .

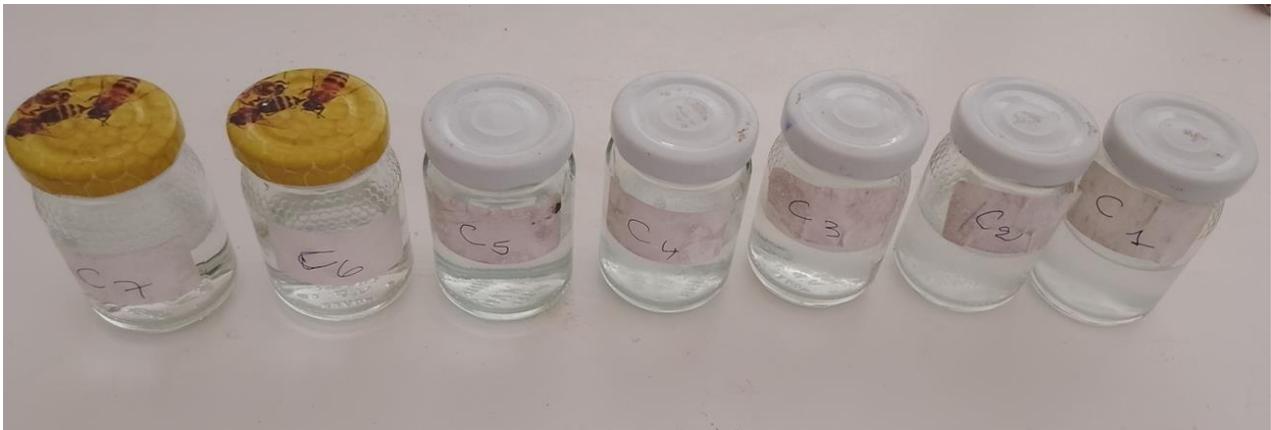
##### IV.4.1. Courbe d'étalonnage :

Pour on peut déterminer des tensions superficielles des solutions de tensioactifs en fonction de la concentration, on utilise par la méthode stalagmométrique on suivre ce Protocol :

- ✓ Verser 10 ml de solution dont la tension superficielle est inconnue, dans un béccher
- ✓ A l'aide d'une seringue prélever 5 mL et déterminer le poids de 15 gouttes. Calculer le poids moyen d'une goutte.
- ✓ Appliquer la loi de Tate pour déterminer la tension superficielle de la solution.

$$M g = 2\pi k R y \dots\dots\dots V.2$$

- $M$  est la masse de la goutte
  - $Y$  est la tension superficielle du liquide
  - $R$  est le rayon de l'orifice du compte-goutte
  - $g$  est l'intensité de la pesanteur
  - $k$  est le coefficient de forme du compte-goutte (coefficient numérique).
- 
- ✓ Obtention d'une série de solution par dilution de la solution mère. 7 solutions de concentrations différentes seront conservées.
  - ✓ Prélever 10mL de solution puis procéder à des dilutions en ajoutant 10 mL d'eau distillée. Mesurer la tension superficielle dont la concentration a diminué de deux fois par dilution.
  - ✓ Répéter 7 fois l'opération de dilution et mesurer de la tension superficielle.



**Figure IV-7** : solutions de CTAC de différentes concentrations C1-C7

- ✓ Tracer la courbe représentant l'isotherme  $y = f(C)$
- ✓ Estimer la valeur de la concentration micellaire critique (CMC) à partir du graphe.



**Figure IV-8 : Stalagmomètre**

#### **IV.5. Préparation d'argile organophile (Organophilisation) :**

Une simple réaction d'échange permet d'échanger les cations inorganiques hydrophiles par des cations organiques (ammoniums, phosphoniums...) à longues chaînes alkyles, beaucoup plus lipophiles. Le principe est basé sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles. Il suffit de remplacer les cations compensateurs (généralement des cations alcalins :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  ...) par des cations organiques.

Manipulation réalisée sur 3 types d'échantillons d'argile : Naturelle, activée par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

- ✓ Dans un bécher contenant 1g d'argile, ajouter 50 ml de solution tensioactive dont la concentration est inférieure à la concentration CMC.
- ✓ Brasser le mélange argile /solution et laisser reposer pendant 1 heure.
- ✓ Prélevez 5 ml de cette solution surnageant et mesurer la tension superficielle par la méthode stalagmométrique.
- ✓ Répéter l'opération 1 avec une série de 5 béchers contenant 1 g d'argile et on ajoutant 50 ml de solutions tensioactif obtenues par dilution progressive dans à partir de la solution mère. 50 ml de solution + 50ml d'eau distillée. (Chaque solution de la série à une concentration de moitié par rapport à la solution précédente).

**IV.6. Etude des paramètres qui influence sur l'adsorption de tensioactif par l'argile :**

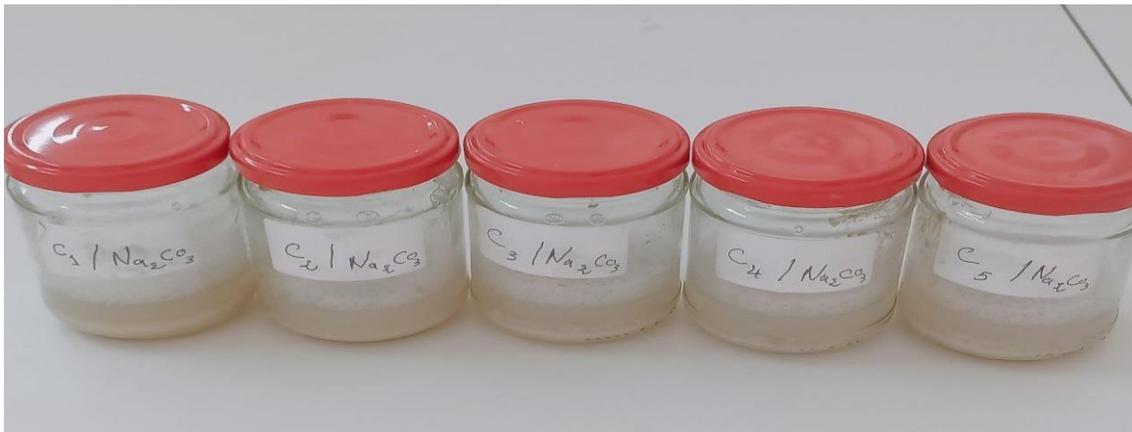
Dans ce travail, nous examinerons la capacité argile naturel et l'argile activée à adsorber du CTAC en étudie l'effet des paramètres opératoires appliqués afin de déterminer l'effet de ces paramètres sur le processus d'adsorption :

- Effet du pH
- Effet du temps
- Effet de la température

**IV.6.1. Effet du pH :**

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des espèces chimiques sur des minéraux argileux. En effet il agit aussi bien sur la charge de surface de l'argile que sur la répartition et la spéciation de ces espèces.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de tensioactif par les argiles échangées a été menée en utilisant des solutions initiales 50ml du CTAC ( $C_0 = 15.04 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) mises en contact avec une masse d'argile activée de dose 1g et pour des pH variantes entre les valeurs 2 et 7, par ajoute de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.01 M).



**Figure IV-9 :** Photo des essais d'adsorption en variant le Ph

#### IV.6.2. Etude de la température :

Nous procédons de la même manière L'effet de la température de la solution sur l'adsorption de surfactants CTAC sur les échantillons d'argile modifiée a été étudiée pour une gamme de températures comprise 298 K et 317 K (25 et 45 °C) pour un pH= 7.07 et pour une concentration initiale  $C_0 = 15.04 \text{ mmol. L}^{-1}$  et la masse d'argile de dose 1g pour argile activée ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

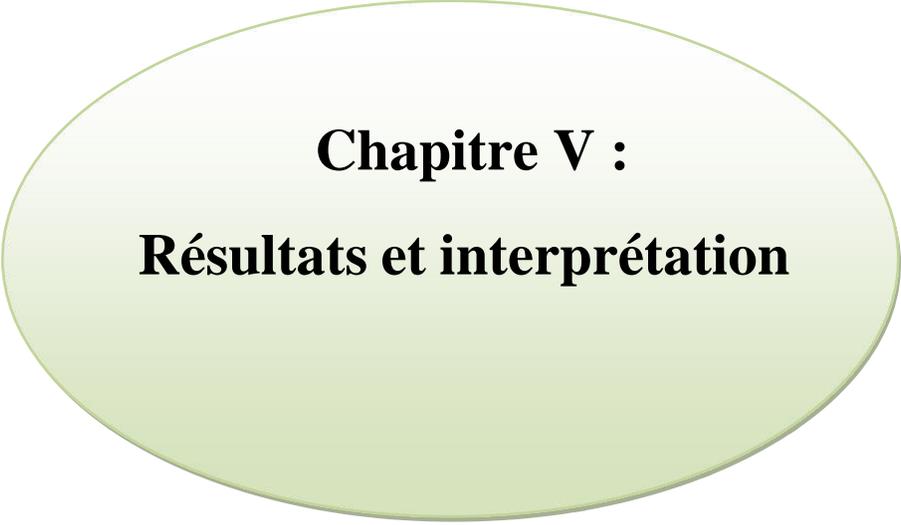
#### IV.6.3. Effet du temps de contact :

Afin de déterminer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre d'adsorption du CTAC sur les échantillons étudiés, des études de cinétique ont été réalisées au pH naturel (7.07) en variant le temps de contact entre les surfactants et les argiles de 30 minutes à 3 heures. La concentration en surfactant des suspensions est fixée à  $15.04 \text{ mmol. L}^{-1}$  et la masse d'argile activée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de dose 1 g.



**Figure IV-10 :** Photo des essais d'adsorption en variant le temps de contact

#### IV.7. Conclusion :



**Chapitre V :**  
**Résultats et interprétation**

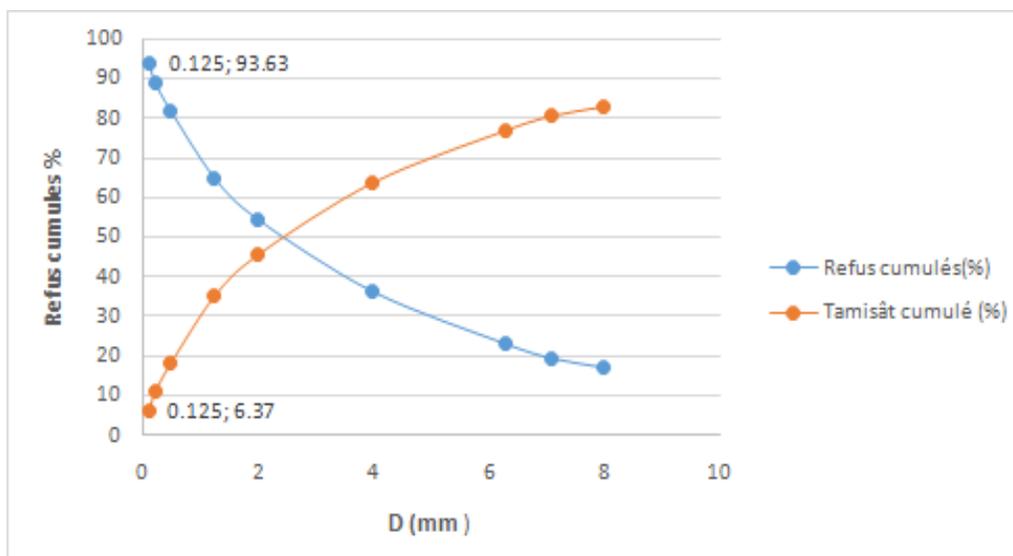
## V. Résultats de caractérisation :

### V.1. Argile brute :

#### V.1.1. Résultats d'analyse par granulométrie :

**Tableau V-1** : Résultats de l'analyse granulométrique de la bentonite naturelle

D (mm)	Refus (g)	Refus cumulés (g)	Refus cumulés(%)	Tamisât cumulé(%)
<b>8</b>	52.1	52.1	17.36	82.64
<b>7.10</b>	6.9	59	19.66	80.34
<b>6.3</b>	10.9	69.9	23.3	76.7
<b>4</b>	39.3	109.2	36.4	63.6
<b>2</b>	54.6	163.8	54.6	45.4
<b>1.25</b>	31.1	194.9	64.96	35.04
<b>0.5</b>	50	244.9	81.63	18.37
<b>0.225</b>	21.7	266.6	88.86	11.14
<b>0.125</b>	14.3	280.9	93.63	6.37



**Figure V-1** : graph de résultats de l'analyse granulométrique de la bentonite naturelle

On constate que la fraction argileuse, caractérisée par un diamètre inférieur à 8mm constitue approximativement 60 % massique de l'échantillon d'argile.

La fraction exploitée pour notre travail est celle constituant un diamètre inférieur à 0.5mm, celle-ci représente approximativement 30% massique de l'échantillon d'argile.

### V.1.2. Diffraction des rayons X et FRX:

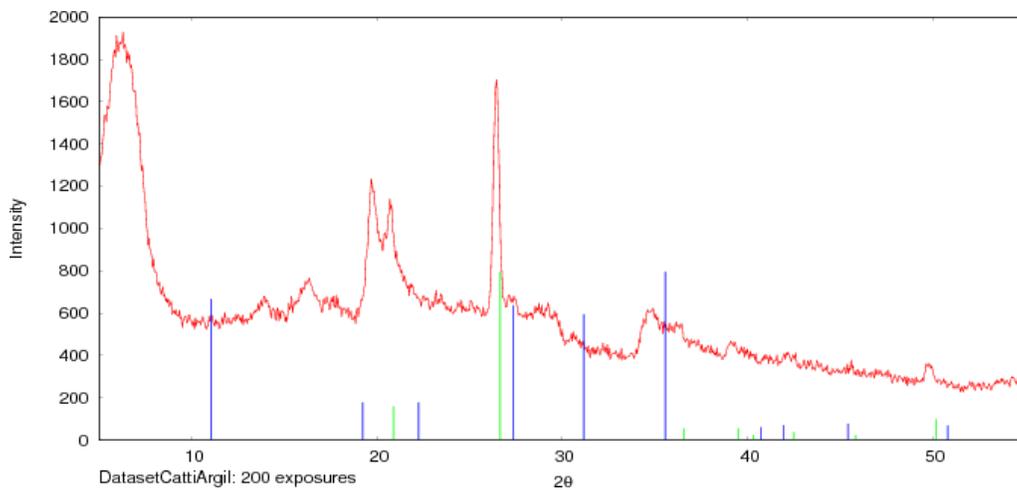


Figure V-2 : DRX de la bentonite brute.

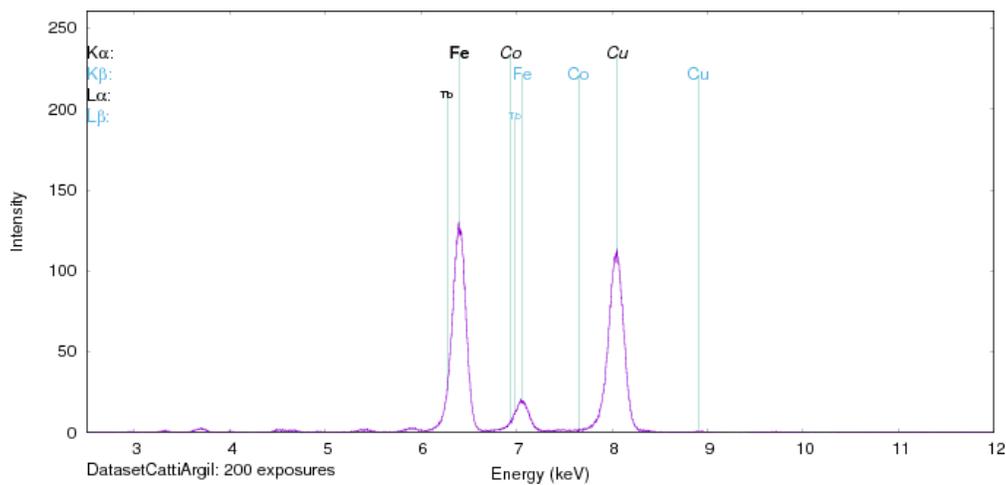
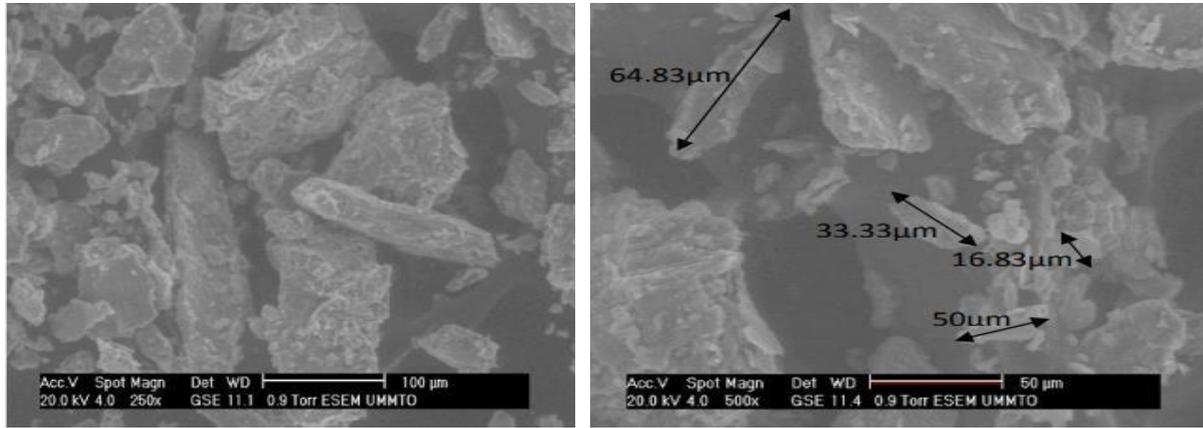


Figure V-3: FRX de la bentonite brute.

### V.1.3. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB) :

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage de la bentonite brute, avec des agrandissements différents sont présentées sur les figures ci-dessous :

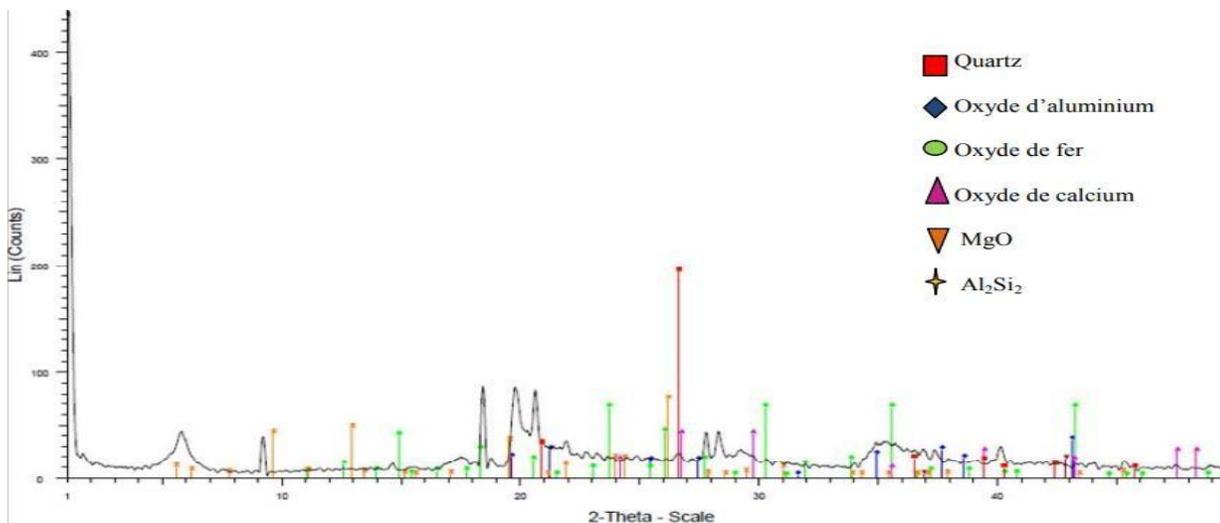


**Figure V-4:** image MEB grossissement de 100 et 50 µm de l'argile brute.

La figure V-4 montre que la bentonite brute présente une large distribution de tailles des grains allant approximativement d'un diamètre de 16.83 µm à 64.83 µm. on remarque aussi, la disposition sous forme de feuillet dans une particule observé dans l'image avec un agrandissement de 50 µm.

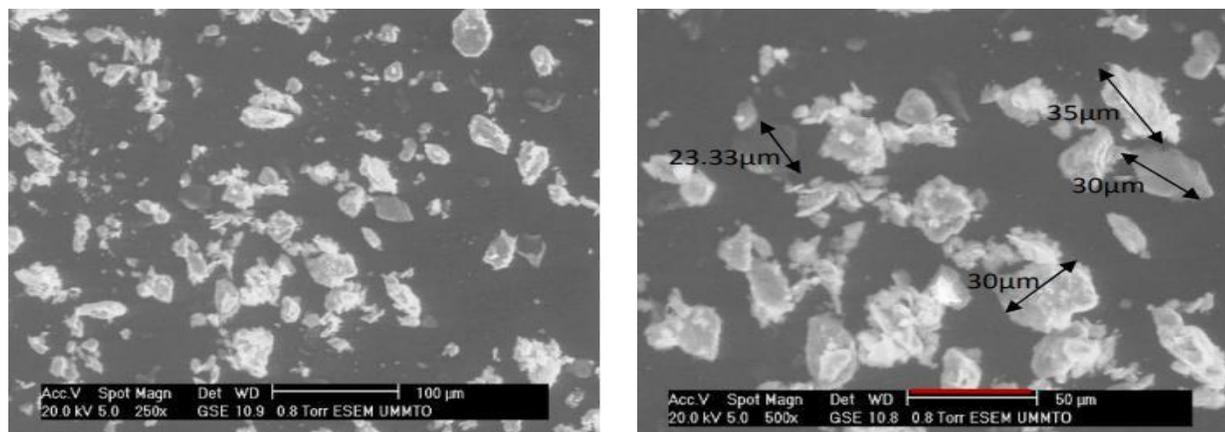
## V.2. Argile activée par $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

### V.2.1. Diffraction des rayons X :



**Figure V-5:** DRX de la bentonite activée par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### V.2.2. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB) :



**Figure V-6** : image MEB grossissement de 100 et 50µm de la bentonite activée par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Ces figures révèlent la présence d'une proportion plus importante de grains à faibles diamètres (23,33– 35µm), et ce comparativement à ce qui est observé dans le cas de l'échantillon brute.

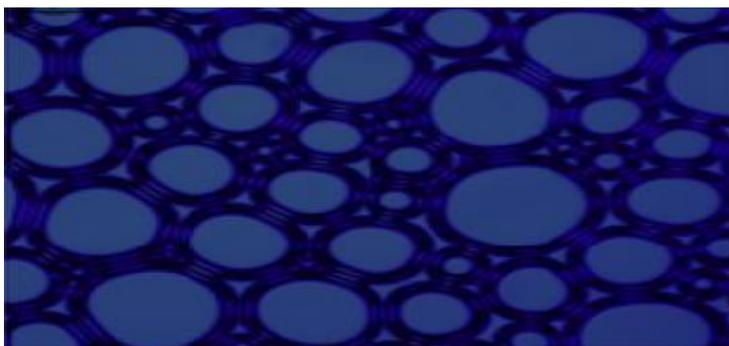
### V.3. Caractérisation de Tensioactif Cationique CTAC :

- Cetyl trimethyl ammonium chloride est utilisé dans cette étude proviennent de L'oued, l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques de ce tensioactif est récapitulé dans le tableau suivant puits en va étudier l'influence de température, PH et temps de contact avec argile activée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seulement

**Tableau V-2** : Les principales caractéristiques physico-chimiques de CTAC

Nom scientifique	Cetyltrimethyl ammonium chloride
Nom commercial	DEHYQUART® A-CA
Formule chimique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_3$
La chaine carbonique	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2-\overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{Cl}^-}{\text{N}}}-\text{CH}_3$
La masse molaire (g/mole)	320
PH à 25°C	6-7
Densité	0.968

<b>Point d'ébullition (° C)</b>	<b>100</b>
<b>Surface tension mN/m</b>	<b>36.1</b>
<b>CMC mol/l</b>	<b>0.012</b>
<b>Pureté(%)</b>	<b>50</b>



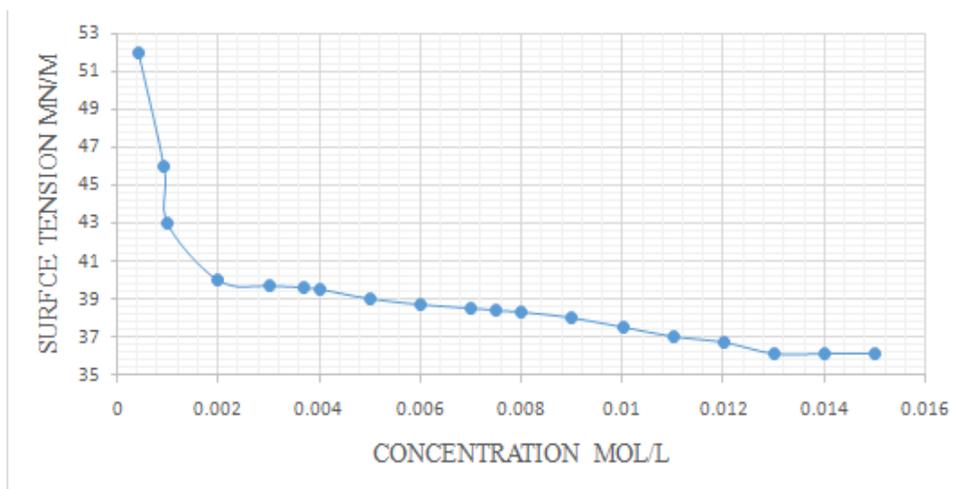
**Figure V-7:** Microscope morphologie de CTAC

### V.3.1. Courbe étalonnage :

Après l'application de la loi de Tate utilisant le stalagmométrie on trouve le tableau suivant qui represent les concentrations de tensioactifs CTAC en fonction de tension superficielle :

**Tableau V-3 :** concertations de CTAC en fonction de la tension superficielle

<b>concentration mol/l</b>	<b>surface tension mN/m</b>
<b>0.00046</b>	<b>41.2</b>
<b>0.00093</b>	<b>38.3</b>
<b>0.0037</b>	<b>36.1</b>
<b>0.0075</b>	<b>36.1</b>
<b>0.015</b>	<b>36.1</b>



**Figure V-8** : Courbe étalonnage de CTAC

On trouve la CMC égale à 1,3 mmol et sa tension superficielle de CTAC est 35,09 mN/m presque la même que la tension dans le tableau V-2.

### V.3.2. Confirmation de la charge positive de CTAC :

Ce test est réalisé à partir d'un tensioactif cationique et un tensioactif anionique. Cette méthode est appelée la méthode gravimétrique par la préparation d'un mélange des deux tensioactifs des différentes charges.



**Figure V-9** : Précipitation due à les différentes charges des tensioactifs anionique et cationique

### V.3.3. Effet de pH :

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de tensioactif par les argiles activées par  $H_2SO_4$  a été menée en utilisant des solutions initiales 50ml du CTAC ( $C_0 = 15.04 \text{ mmol. L}^{-1}$ ) mises en contact avec une masse d'argile de dose 1g et pour des pH variantes entre les valeurs 2 et 7, par ajout de  $H_2SO_4$  (0.01 M).

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau V-4 et la figure V-10 :

**Tableau V-4 :** Effet de pH sur l'adsorption de tensioactif CTAC sur l'argile activée par  $H_2SO_4$

PH	Ce (mmol/l)	Qe (mmol/g)
3	0.365350	0.03
4	0.36535	0.05
5	1.445	0.145
6	1.578	0.18
7	1.692	0.27
8	1.736	0.37



**Figure V-10 :** Influence du pH sur l'adsorption de surfactants CTAC par l'argile activée par  $H_2SO_4$

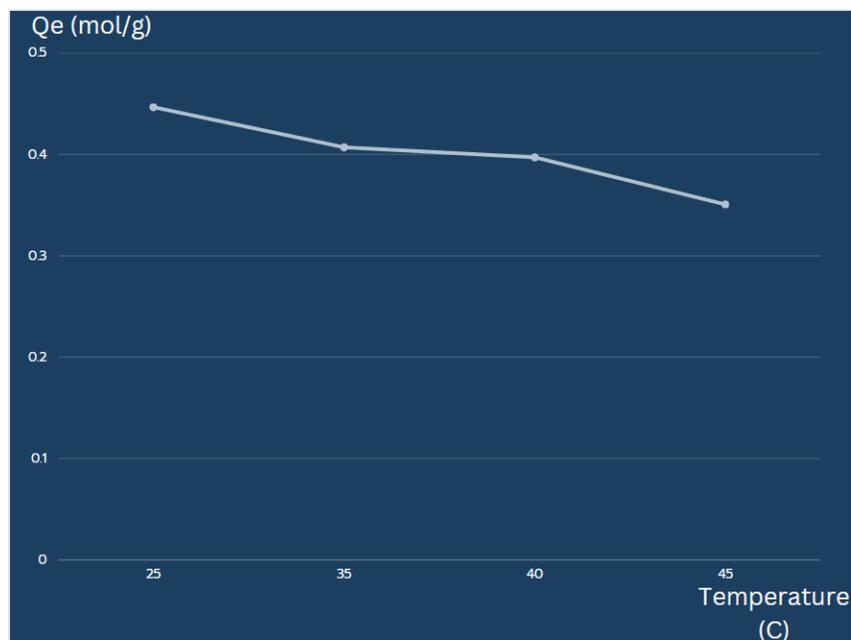
L'analyse de ces résultats montre que l'adsorption de CTAC sur l'argile activée par  $H_2SO_4$  augmente avec l'augmentation de Ph parce que le structure de tensioactifs CTAC est plus stable dans un PH = 3 et PH=8-9.

#### V.3.4. Effet de la température :

Le tableau V-5 et la figure V-11 représente la variation de la quantité adsorbée de tensioactif sur argile activée en fonction de la température de la solution.

**Tableau V-5** : Effet de la température sur l'adsorption de tensioactif CTAC par d'argile activée par  $H_2SO_4$ .

Température (C)	$C_e$ (mmol/l)	$Q_e$ (mmol/g)
25	0.910891	0.446554
35	0.990099	0.40695
40	1.009901	0.39705
45	1.029703	0.3506



**Figure V-11** : Variation des quantités adsorbées du tensioactif CTAC par l'argile activée par  $H_2SO_4$  en fonction de température

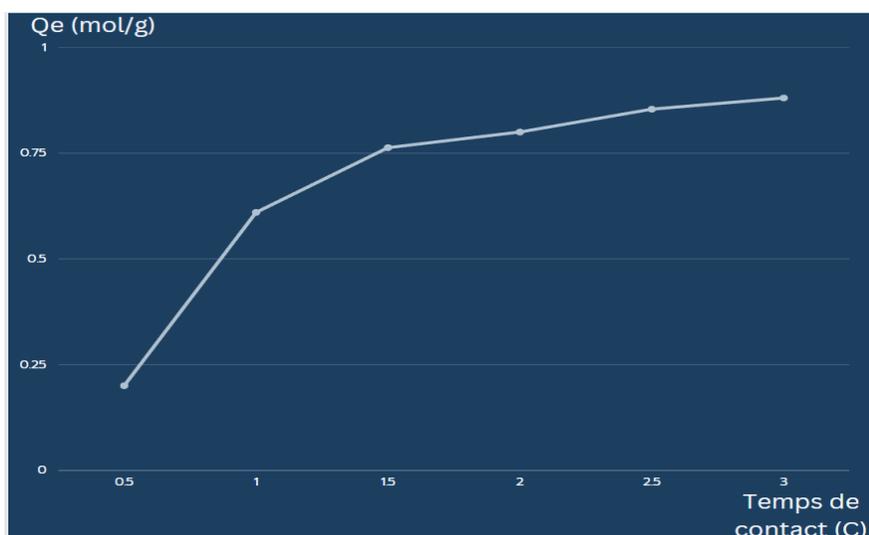
Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. Lorsque la température augmente la réaction tensioactive avec argile activée devient de plus en plus difficile et insupportable.

### V.3.5. Effet du temps de contact :

L'étude cinétique de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. La figure V-12 et le tableau V-6 représentent l'évolution des quantités adsorbées de surfactants CTAC par l'argile activée par  $H_2SO_4$  en fonction du temps.

**Tableau V-6** : Effet de la température sur l'adsorption de tensioactif CTAC par d'argile activée par  $H_2SO_4$

Temps (heures)	$C_e$ (mmol/l)	$q_e$ (mmol/g)
0.5	1.604	0.2003
1	0.604	0.610
1.5	0.404	0.763
2	0.024	0.80
2.5	0.004	0.854
3	0.000196	0.8805



**Figure V-12 :** Variation des quantités adsorbées du tensioactif CTAC par l'argile activée par  $H_2SO_4$  en fonction de temps

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que la fixation de tensioactif CTAC sur la bentonite activée peut atteindre l'équilibre après 2.5 heures d'agitation.

#### V.4. Résultats d'isotherme d'adsorption :

Les isothermes de rétention des surfactants cationiques CTAC par l'argile activée traduisant la quantité adsorbée  $q_e$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  sont représentées sur les figures et les tableaux suivant :

**Tableau V-7 :** Les données d'isothermes d'adsorption du CTAC sur l'argile naturelle.

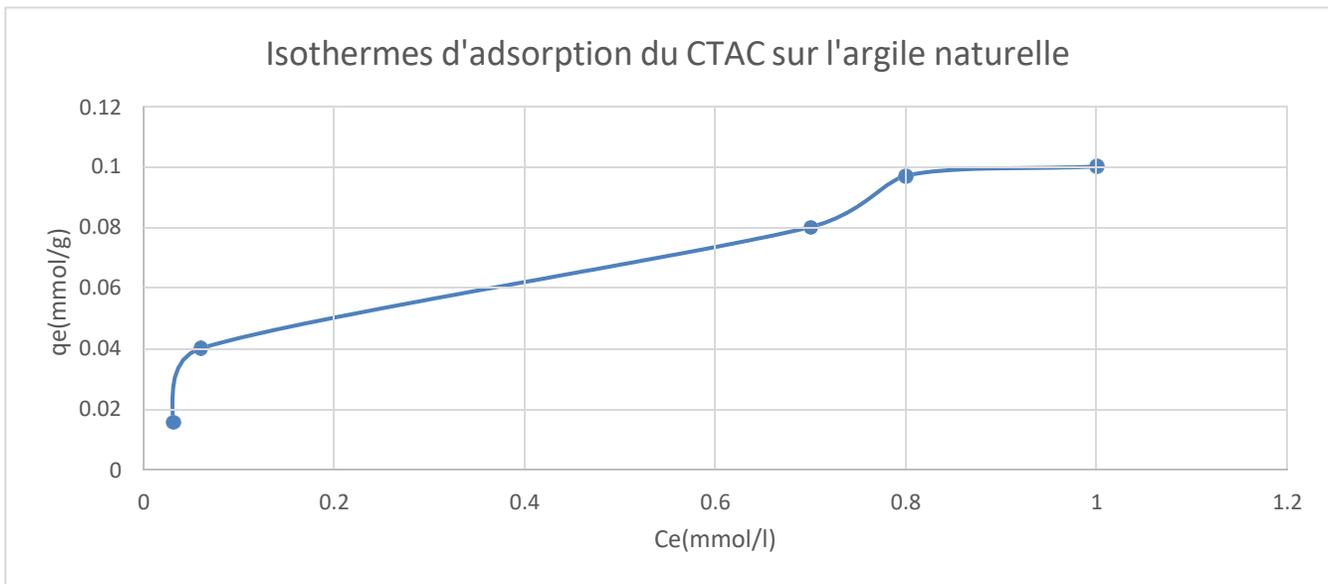
C (mol/l)	$C_e$ (mmol/l)	$Q_e$ (mmol/g)
0.00046	0.03	0.015
0.00091	0.06	0.04
0.0036	0.7	0.08
0.0075	0.8	0.097
0.015	1	0.1

**Tableau V-8** : Les données d'isothermes d'adsorption du CTAC sur l'argile activée par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 

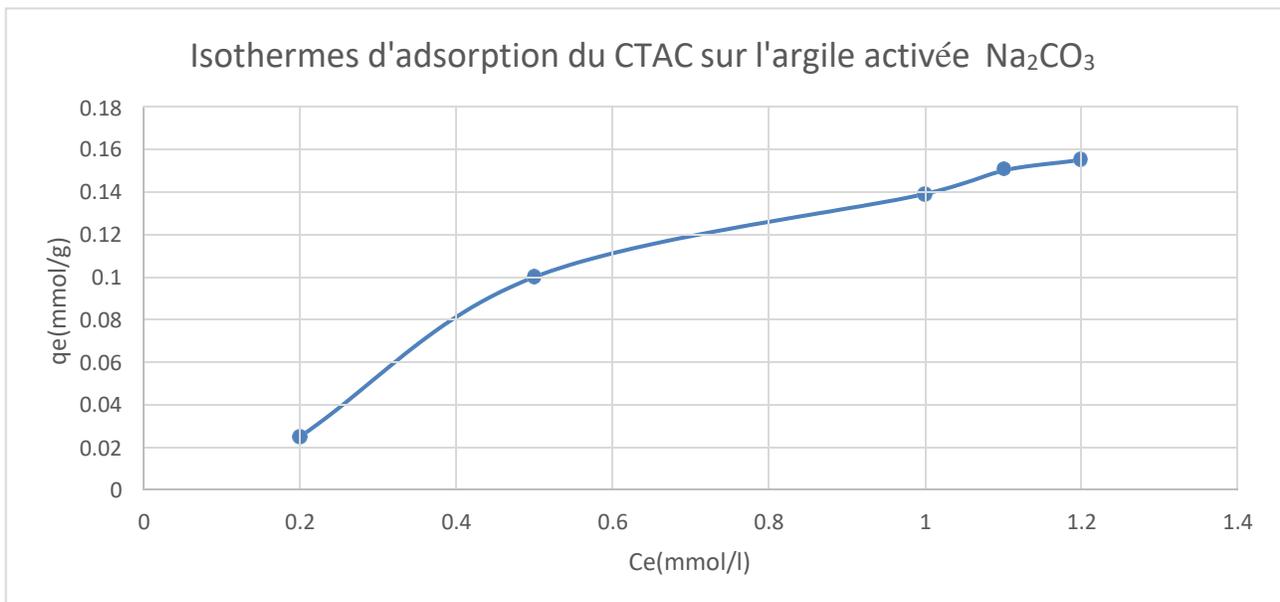
<b>C (mol/l)</b>	<b>Ce (mmol/l)</b>	<b>Qe (mmol/g)</b>
<b>0.00046</b>	0.2	0.025
<b>0.00091</b>	0.5	0.1
<b>0.0036</b>	1	0.139
<b>0.0075</b>	1.1	0.15
<b>0.015</b>	1.2	0.155

**Tableau V-9** : Les données d'isothermes d'adsorption du CTAC sur l'argile activée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 

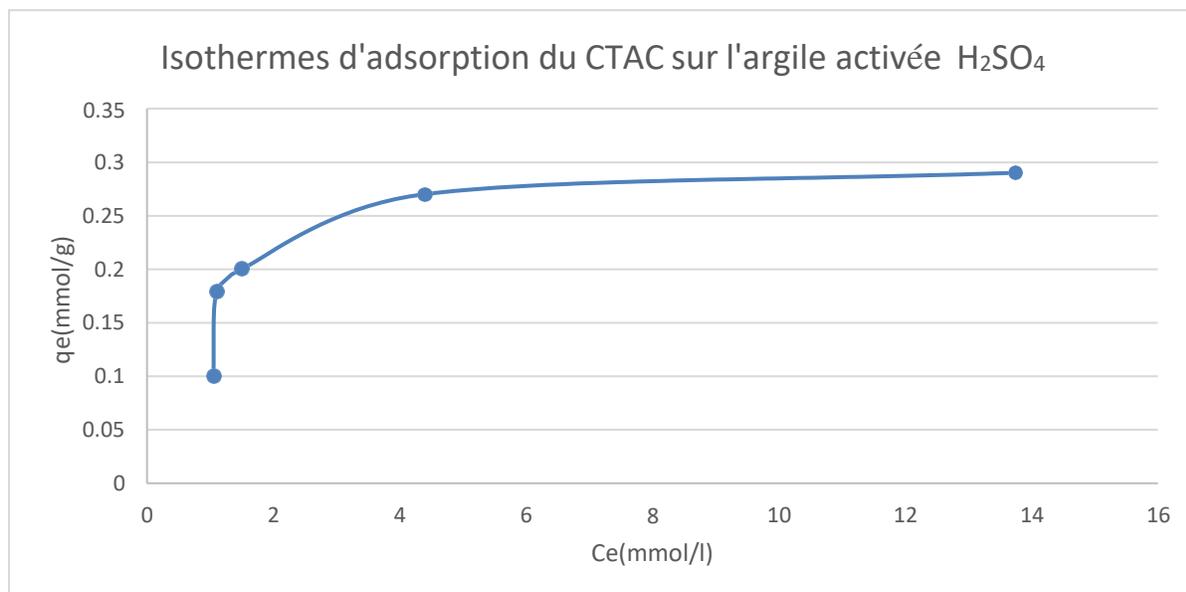
<b>C (mol/l)</b>	<b>Ce (mmol/l)</b>	<b>Qe (mmol/g)</b>
<b>0.00046</b>	1.05	0.1
<b>0.00091</b>	1.1	0.179
<b>0.0036</b>	1.5	0.2
<b>0.0075</b>	4.4	0.27
<b>0.015</b>	13.75	0.29



**Figure V-13** : isotherme d'adsorption du CTAC sur argile naturelle



**Figure V-14** : isothermes d'adsorption du CTAC sur l'argile activée par Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



**Figure V-15** : isothermes d'adsorption du CTAC sur l'argile activée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### INTERPRETATION :

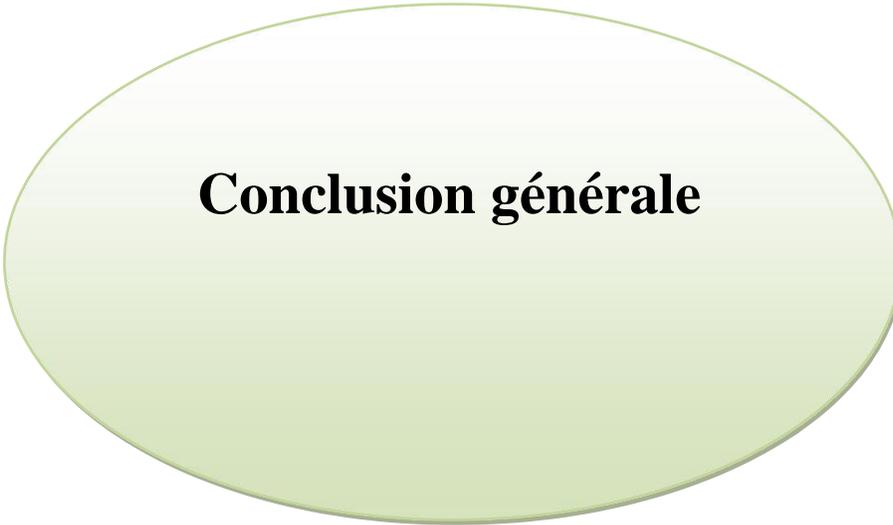
Après la comparaison entre les isothermes d'adsorption provenant des capacités d'adsorption maximale suivantes :

**Tableau V-10** : capacité d'adsorption maximale de chaque échantillon après l'équilibre

	Activation par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Activation par Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Argile Naturelle
Q <sub>e</sub> max (mmol/g)	0.29	0.155	0.1

#### V.5. Conclusion :

Enfin, nous concluons que l'échantillon qui a une capacité d'absorption élevée est l'échantillon activé par de l'acide sulfurique, ce qui indique qu'il a une plus grande surface spécifique par rapport à l'argile naturelle et à l'argile activée par Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et cela est dû à la présence de une réaction qui empêche le retour des cations échangés comme Ca<sup>2++</sup> entre les espaces interfoliaires d'argile due à la réaction entre Ca<sup>2++</sup> et SO<sup>4--</sup> qui forme CaSO<sub>4</sub> comme un précipité.



**Conclusion générale**

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale :

Cette étude avait pour objectif principal de préparer une argile organophile de type bentonite. En effet cette recherche nous a permis de ressortir quelques conclusions quant à l'importance du mode de préparation des argiles organophiles :

- Nous avons montré en premier lieu qu'il était possible de synthétiser, à partir d'une bentonite naturelle locale de Meghnia, un adsorbant organo-montmorillonite. Ce dernier est très hydrophobe et organophile peut être utilisé à la fabrication des boues de forage à émulsions inverse.
- L'analyse de la composition chimique a montré que la bentonite naturelle contient essentiellement de la silice, de l'alumine et de la chaux qui sont les principaux oxydes dans l'échantillon.
- Les principaux minéraux existants sont ceux de la montmorillonite, de l'illite, de quartz et de calcite, suite à l'analyse par DRX
- L'isotherme d'adsorption de tensioactif CTAC sur la bentonite activée obtenu montre que l'échantillon activés par l'acide sulfurique est le meilleur tel qu'il a une capacité d'adsorption plus grande que les autres échantillons  $Q_e \text{ max} = 0.28 \text{ (mmol/g)}$ .
- Nous avons confirmé par la suite à préparer des bentonites activées qu'elles ont de grands espacements basaux variant (surface spécifique).
- Les résultats de l'effet de température, PH et le temps de contact montrent que la capacité d'adsorption diminue légèrement avec la montée de la température, augmente avec l'augmentation de PH (tensioactif stable dans  $\text{Ph}=3-8$ ) et le temps de contact.
- Nous déduisons que lorsque la température augmente la réaction tensioactif/argile devient de plus en plus difficile et spontanée.
- Le temps suffisant tel qu'on a une adsorption maximale est 2.5 h lorsque la tension superficielle de la solution augmente à une valeur maximale selon le type d'agent activant.
- Le courbe d'étalonnage montre que la CMC de la tensioactifs CTAC égale à 1.3mmol/l avec une tension superficielle de solution égale à 36.1-37 mN/m.

## **Recommandations :**

Après avoir mené plusieurs expériences et mesures sur l'argile, nous recommandons des quelques notes sur le traitement de bentonite :

L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  et carbonate de sodium  $Na_2CO_3$  sont efficaces pour l'activation de la bentonite mais la première est rapide et a une surface spécifique plus grande donc elle a une capacité d'adsorption importante (nombre des sites actifs)

Nous recommandons de compléter l'étude par la détermination de :

- Potentiel Zeta par électrophorèse
- Mouillabilité par méthode Amote
- La rhéologie (viscosité plastique et les gels par rhéomètre fan)
- Gonflement d'argile activée

## Références bibliographiques

### Chapiter 1

- [1] GAOMBALET Jérôme. Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage .Ecole polytechnique.
- [2] Hitz HR, Huber W, and Reed RH: Publication sponsored by etad the adsorption of dyes on activated sludge. Journal of the Society of Dyers and Colourists 1978.
- [3] V.C. Farmer., «The infrared spectra of minerals, Mineralogical Society». Monograph 4, London, (1974).
- [4]O. Cuisinier, «Compertement hydrodynamiques des sols gonflants compactés,» 2002.
- [5] NEVILA Jozja. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. École doctorale Sciences et Technologies.
- [6] G. Aliprandi, Matériaux réfractaires et céramiques technique, 1 éd.,Paris:septima, 1979.
- [7] Jozja N. (2003), Etude de matériaux argileux Albanais : Caractérisation multiéchelle d'une bentonite magnésienne.Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.
- [8] R. Quadeer, J. Hanif., «Kinetics of Zirconium ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions', Carbon», (1994).
- [9] Mlle BELBACHIRIhssan«Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds»,THÈSE LMD
- [10]Nabil BABAHOUM ' 'Caractérisation, valorisation des bentonites Algériennes pour l'utilisation dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique : cas du gisement de Maghnia , Tlemcen-Algérie'' Thèse de Doctorat.
- [11] GUENOUN Narimane GADA Sadia Activation de la Bentonite de Maghnia pour usage pharmaceutique. MEMOIRE DE MASTER
- [12] Harvey, C.C., Lagaly, G., 2013. Industrial applications. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Developments in Clay Science Techniques and Applications 5B. Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam.
- [13] Murray, H.H., 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. Appl. Clay Sci. 17, 207–221

### Chapiter2

- [1] C. Rondel, Thèse de doctorat « Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives », *Université de Toulouse*,**2009**, 16-19.
- [2] A.M. Schwartz, J.W. Perry, J. Berch, « Surface Active Agents and Detergents », vol II, R. Krieger Pub. Co., New York, 1977 ; J.-L. Salager, Cahier FIRP 300-A – Surfactifs: types et usages, *Universidad de Los Andes – Venezuela*, **2002**,14-18.
- [3] V. Neto, Thèse de doctorat, « Nouvelles méthodes d'élaboration de tensioactifs glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition 1,3-dipolaire », *Université de limoges*, **2007**, 25-48.
- [4] F. Mangin, «Syntheses de nouveaux tensioactifs ecocompatibles.etude de syntheses catalytiques et radicalaires en milieu micellaire,» **2015**.

- [5] F. Krafft, H. Wiglow, Ber. Otsch. Chem. Ces., 28, **1895**, 2566-2573.
- [6] CHEBLAOUI Safae, Thèse de memoire « Synthèse de tensioactifs à base de PEG par addition radicalaire sur l'acide méthacrylique» *Université Sidi Mohammed Ben Abdellah Faculté des Sciences et Techniques* **2009/2010**
- [7] F. Benamraoui, «*Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture,*» Setif, **2014**.
- [8] B. Gouarir, «Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux,» Constantine, **2008**.
- [9].KRAZINI IMANE «Elimination d'un colorant anionique par adsorption MEMOIRE master »2014
- [10].A. MANCEAU, M. A. MARCUS, N. TAMURA, Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49, (**2002**)
- [11].L. SIGG, P. BEHRA, W. STUMM, Chimie des milieux aquatiques (3ème ed.). Dunod. France, (**2000**)

### Chapter 3

- [1] Guy Couarraze and Jean-Louis Grossiord. Initiation à la rhéologie. 1983
- [2] H.C.H. Darley and George R. Gray. {CHAPTER} 1 - {INTRODUCTION} {TO} {DRILLING} {FLUIDS}. In H.C.H. Darley, and George R. Gray, editors, Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids (Fifth Edition), pages 137. Gulf Professional Publishing, Boston, fth edition edition, 1988
- [3] MKhodja., Les fluides de forage : étude des performances et considérations environnementales(en ligne), thèse de doctorat, *Université de Toulouse*, 2-6, 2008.
- [4] R Akkal., Optimisation des fluides de forage et endommagement de la formation, thèse de doctorat, ENP Alger, 39-44, 2014
- eds[5]C Garcia.,ParigotP., Boues de forage, Edition Technip, France, 188 p, 1968.
- [6] N.Midouh « mécanique et rhéologie des fluides en génie chimie, Lavoisier 3eme édition.
- [7] RICARD G.- Introduction à la technique des boues de forage, p.12-15. Ecole Nationale du Pétrole et des Moteur ENPM, mai (1958).
- [8] Herzhaft, B., « Les fluides de forage : un exemple de fluides complexes industriels », 36ème colloque annuel duGroupeFrançaisdeRhéologie(GFR2001),Marne-la-ValléeFrance,10-12octobre (2001).

### Chapter 4

- [1] G. Derafa, «Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques,» 2014.
- [2] KADOUCHE S. 2013.Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Mém. Doctorat. Univ. Tizi-Ouzou.
- [3] H. Khalaf, O. Bouras et V. Perrichon, «Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite, » *Microporous Materials*, vol. 8, pp. 141-150, 1997.