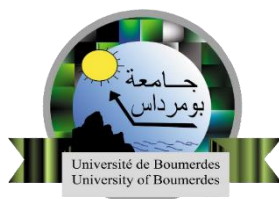
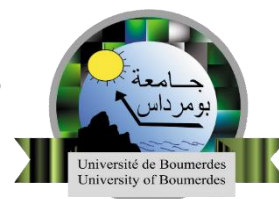


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES



FACULTE FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme

*De **MASTER** en Génie des procédés*

Spécialité : Génie des polymères

Thème :

**Etude de l'effet de l'ajout des polymères sur le comportement
rhéologique d'une suspension aqueuse de bentonite de forage**

Par :

- *GUENADIZ Abdesslam*
- *MAKSEN Abdou-el-djallil*

Jury de soutenance :

<i>A.BEN-BOUABDELLAH</i>	<i>UMBB</i>	<i>Promotrice</i>
<i>S.BENDOU</i>	<i>UMBB</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>W.AKSAS</i>	<i>UMBB</i>	<i>Président</i>

Année Universitaire : 2019 – 2020

Résumé :

Ce travail consiste à étudier les propriétés rhéologiques (viscosité et viscoélasticité) et le comportement rhéologique du fluide à base d'eau, on a dû connaître aussi les additifs adéquats à ajouter au fluide de forage et pour cela on a procédé à une étude physico-chimique des argiles et des polymères ce qui permet le bon déroulement du projet de forage.

La dernière partie de notre manuscrit consiste à l'étude des interactions interparticulaires dans une suspension aqueuse pour pouvoir simuler les forces d'interaction.

Liste des figures

Figure (I.1) : Cycle du fluide sur le site de forage.	10
Figure (II.1) : Évolution Typique de la viscosité.	17
Figure (II.2) : Viscosité d'un liquide newtonien.	18
Figure (II.3) : Loi de puissance	19
Figure (II.4) : Modèle de Sisko.	20
Figure (II.5) : Modèle de Carreau	21
Figure (II.6) : Modèle d'Ellis.	22
Figure (II.7) : Modèle de Cross.	22
Figure (III.1) : Domaines industriels d'utilisation des bentonites	26
Figure (III.2) : Représentation schématique de la microstructure d'une bentonite à différentes échelles	30
Figure (III.3) : Classification des architectures macromoléculaires selon Tomalia	35
Figure (III.4) : Représentation d'une molécule glucose	35
Figure (IV.1) : Double couche électrique Gouy (1910) et Chapman (1913)	42
Figure (IV.2) : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension	45
Figure (IV.3) : Schéma de la double couches électrique	46
Figure (IV.4) : Schéma illustrant les origines des forces d'attraction Van der Waals	47

Liste des tableaux

Tableau III.1 : <i>Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux [d'après MOREL]</i>	28
Tableau III.2 : <i>Représentation schématique des structures des polymères.</i>	37
Tableau III.3 : <i>Résumé des relations entre les fonctions d'un polymère dans un fluide de forage et ses structures générales.</i>	38

Nomenclature

Symboles	Significations	Unité de mesure
η	La viscosité dynamique	[PA.S]
K	La consistance du liquide	[N. sec ² /m ²]
N	Indice de pseudo-plasticité.	[kJ/kg]
η^∞	Viscosité apparente à cisaillement infini, lorsque les macromolécules sont complètement dispersées	[Pa. s]
$\dot{\gamma}$	La vitesse de cisaillement	[s ^{−1}]
k	Coefficient de consistance.	
n	Paramètre adimensionnel compris entre 0 et 1 et pouvant être considéré comme un indice d'écoulement.	
η_0	Viscosité à nul cisaillement.	
λ	λ : Constante de temps.	
n	Indice de la loi de puissance.	
m	exposant de la contrainte.	
τ	La contrainte de cisaillement	
Ψ_0	Le potentiel à la surface	
$\kappa - 1$	L'épaisseur de la double couche.	
ψ	une décroissance exponentielle du potentiel électrique	
H	la constante de Hamaker	
a	le rayon des particules	
r	la distance les séparant	
N_0	le nombre d'ions dans la solution	
G_0	g0 le potentiel à la surface	
T	T la température	
K	l'inverse de la longueur de Debye	
$\dot{K}$	la constante de Boltzman	
E	la vitesse de déplacement d'une particule soumise à un champ électrique	
Φ	le potentiel entre le noyau et la couche fixe	
Ξ	le potentiel Zêta.	

SOMMAIRE

Introduction générale :	7
CHAPITRE I : Généralité sur le forage et les fluides de forages	8
1.1 Historique de forage :	9
1.2 Définition de forage :	9
1.3 Principe de forage rotary :	9
1.4 Définition de fluide de forage :	10
1.5 Rôle du fluide de forage :	11
1.5.1 Nettoyage du puits :	11
1.5.2 Maintien des déblais en suspension :	11
1.5.3 Sédimentation des déblais fins en surface :	11
1.5.4 Refroidissement et lubrification de l'outil et du train de sonde:	11
1.5.5 Dépôt d'un cake imperméable :	12
1.5.6 Prévention des venues d'eau, de gaz, ou d'huile :	12
1.5.7 Augmentation de la vitesse d'avancement :	12
1.5.8 Prévention du cavage et des resserrements des parois du puits:	12
1.5.9 Diminution du poids apparent du matériel de sondage :	12
1.5.10 Apport de renseignements sur le sondage:	13
1.5.11 Contamination des formations productrices :	13
1.5.12 Corrosion et usure du matériel :	13
1.6.14. Toxicité et sécurité	13
1.6 Types des fluides de forage :	13
1.6.1 Boues à base d'eau (WBM) :	14
1.6.2 La boue à base huile (OBM) :	14
CHAPITRE II : LA RHEOLOGIE	15
2.1 Introduction :	16
2.2 Propriétés rhéologiques des polymères :	16
2.3 Différents modèles de viscosité	17
2.3.1 Modèle Newtonien :	17
2.3.2 Modèle Pseudo-plastique :	18
2.3.3 Modèle Pseudo-plastique thermo-dépendant :	23
2.3.1 Structure cristalline des argiles :	23
2.4 La viscoélasticité :	24
CHAPITRE III : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ARGILES ET DES POLYMERES	25
3.1 Physico-chimie des argiles :	26

3.1.1	Introduction :	26
3.1.2	Classification des minéraux argileux :	27
3.1.3	Propriétés des minéraux argileux :	27
3.1.4	Microstructure d'une bentonite :	30
3.1.5	Le système bentonite-eau :	31
3.1.6	Stabilité d'une suspension de bentonite :	32
3.1.7	Rhéologie des suspensions bentonite :	33
3.2	Physico-chimie des polymères :	34
3.2.1	Introduction :	34
3.2.2	Structure fondamentale des polymères	35
3.2.3	Hydratation des polymères :	36
3.2.4	Classification des polymères utilisés dans le forage :	37
3.2.5	Quelques additifs utilisés dans les fluides de forage :	38
3.2.6	Rhéologique des polymères utilisés dans la boue de forage :	39
CHAPITRE IV : Interactions interparticulaires		40
4.1	Introduction :	41
4.2	Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite :	41
4.2.1	Le modèle de Helmholtz :	42
4.2.2	Double couche électrique :	42
4.2.3	Modèle de complexation	43
4.2.4	La théorie DLVO :	44
4.2.5	Forces interparticulaires :	46
4.2.6	Forces physico-chimiques :	47
4.2.7	Potentiel Zeta :	47
Conclusion générale :		49

Introduction générale :

Dans une boue de forage à base d'eau, la bentonite n'est pas le seul élément viscosifiant. Des polymères sont souvent ajoutés au fluide de forage pour lui conférer les propriétés adéquates lui permettant de remplir de nombreuses fonctions et donc, de permettre un bon déroulement des opérations de forage. La boue de forage doit tout d'abord créer une pression hydrostatique permettant d'assurer la stabilité des parois forées et d'empêcher la venue de fluides provenant des nappes souterraines traversées. Elle doit également former un "cake" pour limiter la filtration vers la paroi poreuse, permettre de remonter à la surface les déblais de la roche broyée par le trépan et assurer leur maintien en suspension lors de l'arrêt des opérations de forage par sa capacité de former une structure tridimensionnelle au repos.

En effet, l'addition de polymères aux fluides de forage provoque une modification importante des propriétés rhéologiques. En général, les lois de comportement de ces matériaux s'avèrent complexes en raison, notamment, de leur caractère thixotrope, rhéofluidifiant à seuil et de leur rigidité qui leur confère un comportement viscoélastique. La bonne connaissance des propriétés rhéologiques du fluide, ainsi que la compréhension des interactions de nature physicochimique au sein de ces systèmes colloïdaux chargés sont des éléments précieux pour adapter la composition du fluide aux conditions de forage. La littérature actuelle est très riche de contributions traitant, d'une part, les propriétés rhéologiques et colloïdales des suspensions d'argile (sans et avec additif) et, d'autre part, la nature des interactions entre leurs composantes. Néanmoins, la relation entre les propriétés rhéologiques et la micro-structure de ces suspensions n'a pas été bien établie, notamment pour les mélanges "argile-additif anionique" utilisés souvent dans la formulation des fluides de forage.

CHAPITRE I : Généralité sur le forage et les fluides de forages

1.1 Historique de forage :

En aout 1859, le colonel DARKE fora son premier puits de pétrole, à vingt trois mètres de profondeur près de Titusville en Pennsylvanie (U.S.A), il employa le système de forage par battage au câble qui utilise, pour attaquer le terrain, l'impact d'un lourd trépan suspendu au bout d'un câble qui lui transmet, depuis la surface, un mouvement alternatif créé par un balancier, Lorsque les foreurs avaient affaire à d'autres régions ou ils découvrirent des terrains plus difficiles, le procédé de forage rotary a été utilisé les premiers essais de cette technique semblent avoir été faits sur le champ de Corsicana (Texas), en 1901 J.F.LUCAS, a fora au moyen d'un appareil de forage rotary le premier puits dans le champ de Spindletop près de Beaumont (Texas).

1.2 Définition de forage :

On appelle « forage » l'ensemble des opérations permettant d'atteindre les roches poreuses et perméables du sous-sol, susceptibles de contenir des hydrocarbures liquides ou gazeux, L'implantation d'un forage pétrolier est décidée à la suite des études géologiques et géophysiques effectuées sur un bassin sédimentaire. Ceci nous permet de nous faire une idée de la constitution de sous-sol et des possibilités de gisements, sans pour autant préciser la présence d'hydrocarbures. L'opération de forage peut alors confirmer les hypothèses faites et mettre en évidence la nature des fluides contenus dans les roches

1.3 Principe de forage rotary :

La méthode rotary consiste à utiliser des trépan à dents tricône ou des trépan monoblocs comme les outils à diamant, sur lesquels on applique une force procurée par un poids tout en les entraînant en rotation. L'avantage de cette technique est de pouvoir injecter en continu un fluide au niveau de l'outil destructif de la formation pour emporter les débris hors du trou grâce au courant ascensionnel de ce fluide vers la surface la sonde de forage rotary est l'appareillage nécessaire à la réalisation des trois fonctions suivantes :

- Poids sur l'outil
- Rotation de l'outil
- Injection d'un fluide

Ce sont les masses tiges qui vissées au-dessus de l'outil, appuient sur celui-ci ; ces masses tiges prolongées jusqu'en surface par des tiges, constituent la garniture de forage. La totalité de la garniture de forage est percée en son centre afin de canaliser le fluide de forage vers l'outil, un joint rotatif étanche "tête d'injection" doit couronner la tige d'entraînement et permettre la liaison entre la conduite de refoulement des pompes de forage et l'intérieure de la garniture. Un appareil de forage est nécessaire pour soutenir le poids de la garniture et manœuvrer celle-ci : c'est le rôle du derrick, du crochet de forage et du treuil.

1.4 Définition de fluide de forage :

Le fluide de forage, appelé aussi boue 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, ...). Le fluide de forage était déjà présenté en 1933 lors du premier Congrès Mondial du Pétrole, où il a fait l'objet de cinq communications (Darley et Gray, 1988). 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 un fluide en circulation continue durant toute la durée du forage, aussi bien dans le sondage qu'en surface. Le fluide est préparé dans des bacs à boues, il est injecté à l'intérieur des tiges jusqu'à l'outil d'où il remonte dans l'annulaire, chargé des déblais formés au front de taille (Figure 2.1). A la sortie du puits, il subit différents traitements, tamisage, dilution, ajout de produits, de façon à éliminer les déblais transportés et à réajuster ses caractéristiques physicochimiques à leurs valeurs initiales. Il est ensuite réutilisé.

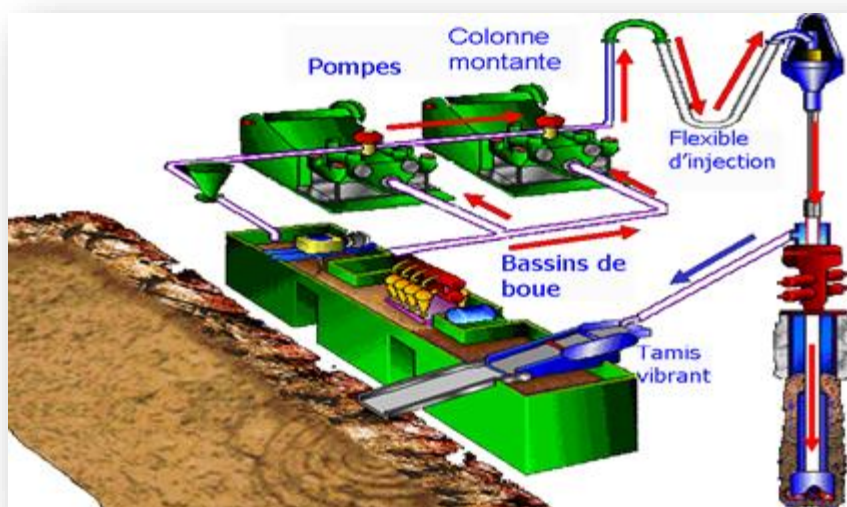


Figure (I.1) : Cycle du fluide sur le site de forage

1.5 Rôle du fluide de forage :

Les boues de forage doivent avoir des propriétés leur permettant d'optimiser les fonctions suivantes :

1.5.1 Nettoyage du puits :

La boue doit débarrasser le puits des particules de formation forées qui se présentent sous forme de débris de roche appelés « cuttings » ou « déblais ».

1.5.2 Maintien des déblais en suspension :

Le fluide de forage doit non seulement débarrasser le puits des déblais de forage. Durant les périodes de circulation, mais il doit également les maintenir en suspension pendant les arrêts de circulation.

1.5.3 Sédimentation des déblais fins en surface :

Alors que la boue doit permettre le maintien en suspension des déblais dans le puits. Durant les arrêts de circulation, ce même fluide doit laisser sédimenter les déblais fins en surface, afin de les éliminer. Bien qu'apparemment ces deux aptitudes semblent contradictoires, elles ne sont pas incompatibles.

1.5.4 Refroidissement et lubrification de l'outil et du train de sonde:

Du fait de son passage en surface, la boue en circulation se trouve à une température inférieure à celle des formations ce qui lui permet de réduire efficacement l'échauffement de la garniture de forage et de l'outil. Cet échauffement est dû à la transformation d'une partie de l'énergie mécanique en énergie calorifique.

1.5.5 Dépôt d'un cake imperméable :

La filtration dans les formations perméables d'une partie de la phase liquide de la boue crée un film sur les parois du sondage, ce film est appelé cake. Le dépôt du cake permet de consolider et de réduire la perméabilité des parois du puits.

1.5.6 Prévention des venues d'eau, de gaz, ou d'huile :

Afin d'éviter le débit dans le puits des fluides contenus dans les réservoirs rencontrés en cours de forage, la boue doit exercer une pression hydrostatique suffisante pour équilibrer les pressions de gisement. La pression hydrostatique souhaitée est maintenue en ajustant la densité entre des valeurs maximum et minimum.

1.5.7 Augmentation de la vitesse d'avancement :

Au même titre que le poids sur l'outil, la vitesse de rotation et le débit du fluide, le choix du type et les caractéristiques de la boue conditionnent les vitesses d'avancement instantanées, la durée de vie des outils, le temps de manoeuvre, en un mot, les performances du forage. Un filtrat élevé augmente la vitesse d'avancement. Les très faibles viscosités sont aussi un facteur favorable à la pénétration des outils

1.5.8 Prévention du cavage et des resserrements des parois du puits:

La boue doit posséder des caractéristiques physiques et chimiques telles, que le trou conserve un diamètre voisin du diamètre nominal de l'outil. Le cavage est causé par des éboulements, par la dissolution du sel, par la dispersion des argiles, par une érosion due à la circulation de la boue au droit des formations fragiles, etc. Les resserrements ont souvent pour cause une insuffisance de la pression hydrostatique de la Colonne de boue qui ne peut équilibrer la pression des roches.

1.5.9 Diminution du poids apparent du matériel de sondage :

Bien que ce soit beaucoup plus une conséquence qu'une fonction, la présence d'un fluide d'une certaine densité dans le puits permet de diminuer le poids apparent du matériel de sondage, garniture de forage et tubages, ceci permet de réduire la puissance exigée au levage.

1.5.10 Apport de renseignements sur le sondage:

La boue permet d'obtenir des renseignements permanents sur l'évolution des formations et fluides rencontrés. Ces renseignements sont obtenus :

- Par les déblais remontés avec la circulation du fluide,
- L'évolution des caractéristiques physiques et/ou chimiques de la boue
- La détection de gaz ou autres fluides mélangés à la boue.

1.5.11 Contamination des formations productrices :

La présence d'un fluide au droit de formations poreuses et perméables peut exercer une pression hydrostatique supérieure à la pression de gisement. Cela peut nuire à la future mise en production de cette zone.

1.5.12 Corrosion et usure du matériel :

Le fluide peut accélérer l'usure du matériel de sondage, par une action mécanique, si elle contient des matériaux abrasifs. Elle peut aussi être corrosive par une action électrolytique (présence d'ions) due à un déséquilibre chimique

1.6.14. Toxicité et sécurité

La boue de forage ne devra pas présenter de danger pour la santé du personnel. Elle ne devra pas non plus créer de risques d'incendie, tout particulièrement dans le cas d'utilisation des boues à base d'huile

1.6 Types des fluides de forage :

Plusieurs classifications des types de boue peuvent être adoptées. Il est cependant habituel de présenter les boues en fonction de la phase continue. Nous allons donc rencontrer :

- Fluide ou boue à base d'eau (Water Based Mud)
- Fluide ou boue à base d'huile (Oil Based Mud).

1.6.1 Boues à base d'eau (WBM) :

C'est un mélange spécial d'argile, d'eau et d'additifs chimiques injectés à l'intérieur du puits de forage à travers la tige de forage et le trépan pour refroidir le trépan rotatif rapide, lubrifier la tige de forage qui tourne dans le puits et dégager les déblais de roches vers la surface. La boue de forage peut être faite à base d'eau ou à base d'huile^[1]

1.6.2 La boue à base huile (OBM) :

La boue à l'huile (neuve) n'acquière sa caractéristique optimum qu'après un certain nombre de circulation dans le puits. Il est important de noter que l'apparition d'eau ou d'émulsion dans le filtrat de la boue neuve est généralement due au fait que la formation de savon calcique avec la chaux est fonction de la température et du cisaillement, et donc qu'elle est parfois incomplète. Le phénomène disparaît donc rapidement dans le puits^[2]

CHAPITRE II : LA RHEOLOGIE

2.1 Introduction :

La rhéologie est la science qui étudie la déformation des corps sous l'effet des contraintes appliquées en tenant compte du temps (ou vitesse d'application de contraintes). Plus généralement, elle étudie la relation entre la contrainte et la déformation en fonction du temps dans le matériau ^[3].

On peut classer la rhéologie en trois types ^[4] :

La rhéologie expérimentale : elle détermine expérimentalement la relation de comportement entre les contraintes et la vitesse de déformation.

La rhéologie structurale : elle explique le comportement du matériau à partir de sa structure.

La rhéologie théorique : elle fournit des modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique.

2.2 Propriétés rhéologiques des polymères :

Certains liquides n'obéissent pas à la loi de Newton. Il est connu expérimentalement que les polymères fondus ne sont pas newtoniens. Leur viscosité apparente est fonction décroissante du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$; cette propriété est appelée la pseudo-plasticité.

- L'écoulement du polymère dans un moule ; est généralement en fonction de la section de passage de ce dernier et le refroidissement au contact de la paroi de moule froid.
- La basse température du moule par rapport au polymère, augmente la viscosité de ce dernier, la matière aura du mal à se couler, on dit alors que le polymère est visqueux.
- La vitesse d'écoulement d'un polymère fondu entre deux bords varie (entre le cœur et la paroi), cette variation est due au caractère visqueux des polymères.
- La modélisation de l'écoulement du polymère nécessite de trouver des fonctions qui donnent la viscosité en fonction du taux de cisaillement et la température, ces deux derniers sont les paramètres les plus influents.

La figure (3.1) donne des courbes typiques de la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température.

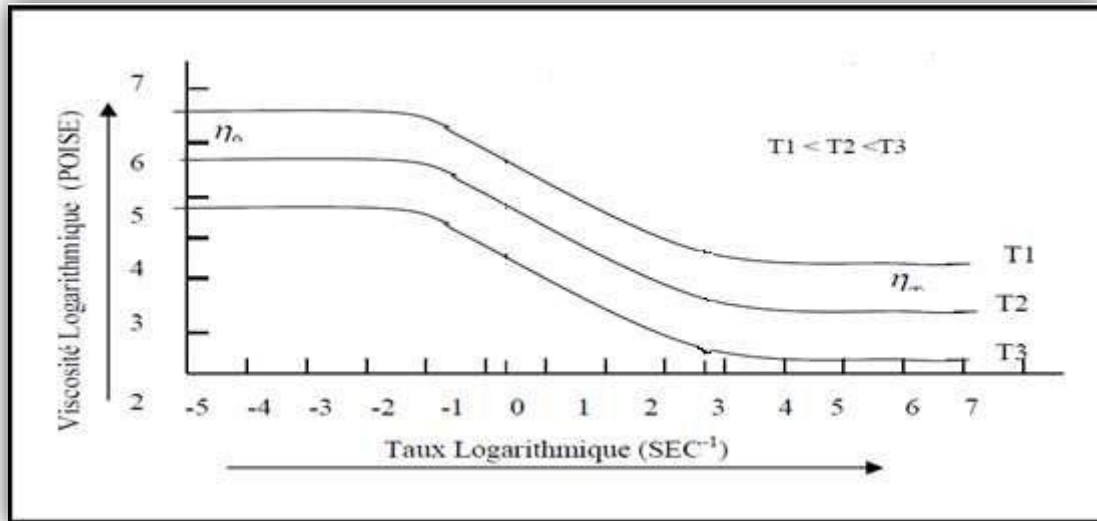


Figure 2.1 : Évolution Typique de la viscosité.

2.3 Différents modèles de viscosité

On distingue Trois types de modèle de viscosité :

2.3.1 Modèle Newtonien :

La viscosité a été définie par Newton comme le coefficient de proportionnalité entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement.

Reprenons le cas d'un fluide newtonien contenu entre deux plateaux selon la figure (2.1). Le plateau inférieur est fixe. La force F nécessaire pour animer le plateau supérieur d'une vitesse u est proportionnelle à cette vitesse. $F = kn$

Les composantes du vecteur vitesse sont les suivantes $\vec{u} \begin{cases} u = \dot{\gamma} \cdot y \\ v = 0 \\ w = 0 \end{cases}$

Cette force rapportée à la surface sur laquelle elle s'exerce est la contrainte de cisaillement $\tau = \frac{F}{S}$ proportionnellement à la vitesse de cisaillement : $\dot{\gamma} = \frac{u}{h}$

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{II.1})$$

Le coefficient de proportionnalité entre τ et $\dot{\gamma}$ s'appelle la viscosité dynamique η

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ (Loi de NEWTON)}$$

Si, pour une substance newtonienne quelconque, on trace le graphe représentant la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse, on obtient une droite qui passe par l'origine. Ce graphique est un rhéogramme (figure 2.2a)

La viscosité représentée en fonction du gradient de vitesse donne une droite parallèle à l'axe des abscisses (figure 2.2.b)^[5]

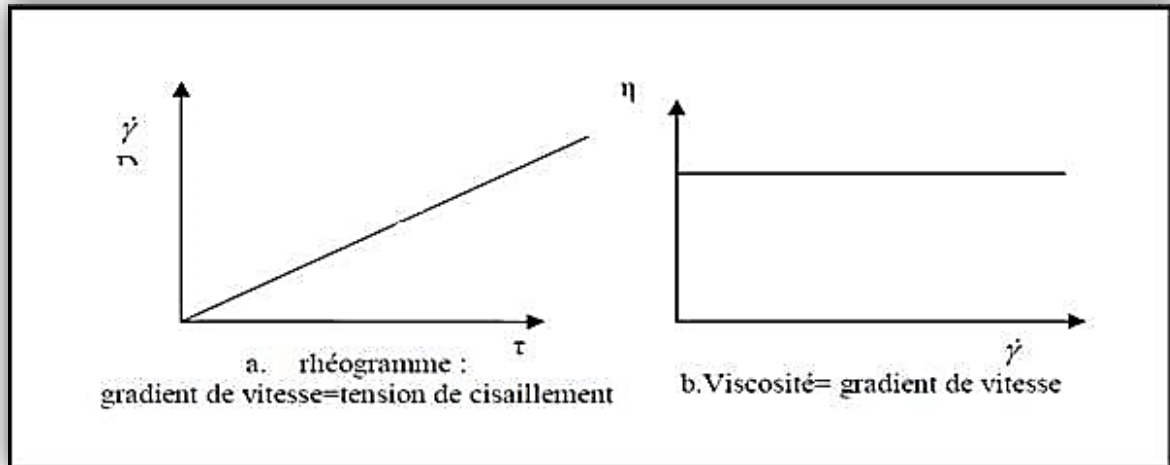


Figure 2.2 : Viscosité d'un liquide newtonien.

2.3.2 Modèle Pseudo-plastique :

La plupart des polymères n'ont pas un comportement newtonien. Cela signifie que leur viscosité n'est pas indépendante de la vitesse de cisaillement mais décroît en fonction de la vitesse de cisaillement.

La pseudo-plastique est la propriété d'un matériau qui exprime le fait que la viscosité soit une fonction décroissante du taux de cisaillement ^[5]

Les modèles rhéologiques proposés sont :

2.3.2.1 Loi de puissance

Le premier modèle de comportement pour un fluide non gazéifié a été développé par Ostwald et de Waele.

Le modèle est basé sur l'observation d'une plage linéaire de la viscosité en fonction du taux de cisaillement sur un graphique log-log (Figure 2.3).

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \left[\frac{\dot{\gamma}}{2} \right]^{\frac{n-1}{2}} \quad (\text{II.2})$$

En cisaillement pur ($\dot{\gamma} = 2 \cdot \dot{\gamma}^2$) ce qui conduit au modèle suivant :

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{II.3})$$

K : est la consistance du liquide [$\text{N} \cdot \text{sec}^2/\text{m}^2$].

n : indice de pseudo-plasticité.

La relation entre η et $\dot{\gamma}$ est en général représenté en échelles logarithmiques, la loi de puissance se traduit alors par une droite de pente $n-1$

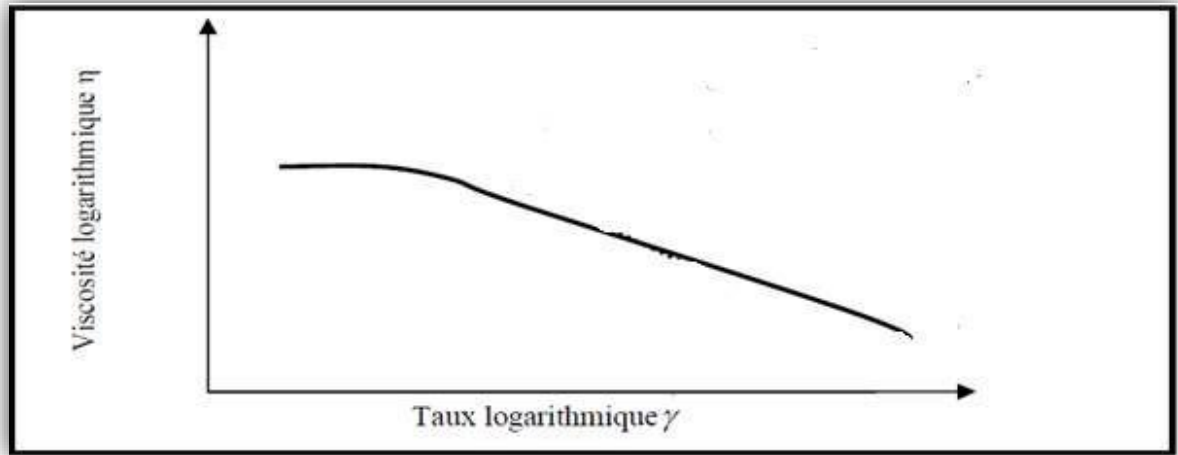


Figure 2.3 : Loi de puissance

2.3.2.2 Modèle de Sisko

Le modèle de Sisko est un autre modèle rhéologique, il est utile dans la description du flux dans la loi de Pouvoir (Puissance) et les régions Newtoniennes supérieures. Il s'écrit comme suit :

$$H = \eta_{\infty} + K_1 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{II.4})$$

Avec :

η : viscosité apparente (Pa.s).

η_{∞} : viscosité apparente à cisaillement infini, lorsque les macromolécules sont complètement dispersées (Pa.s).

$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement (s^{-1}).

K : Coefficient de consistance.

n : Paramètre adimensionnel compris entre 0 et 1 et pouvant être considéré comme un indice d'écoulement.

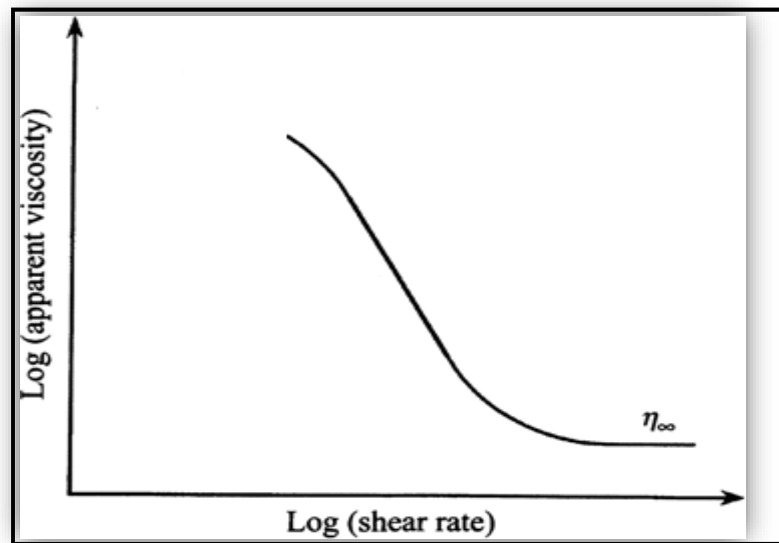


Figure 2.4 : Modèle de Sisko.

2.3.2.3 Loi de Carreau :

Le modèle de la loi de puissance s'applique sur une plage limitée de la courbe de viscosité. En réalité à des faibles taux de cisaillement les polymères ont un comportement newtonien, c'est-à-dire que la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Carreau a développé un modèle qui représente complètement la courbe de viscosité et qui prend en charge ce plateau[5] son modèle s'écrit :

$$\eta = \eta_0 [1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{n-1}{2}} \quad (\text{II.5})$$

avec:

η_0 : viscosité à nul cisaillement.

λ : Constante de temps.

n : indice de la loi de puissance.

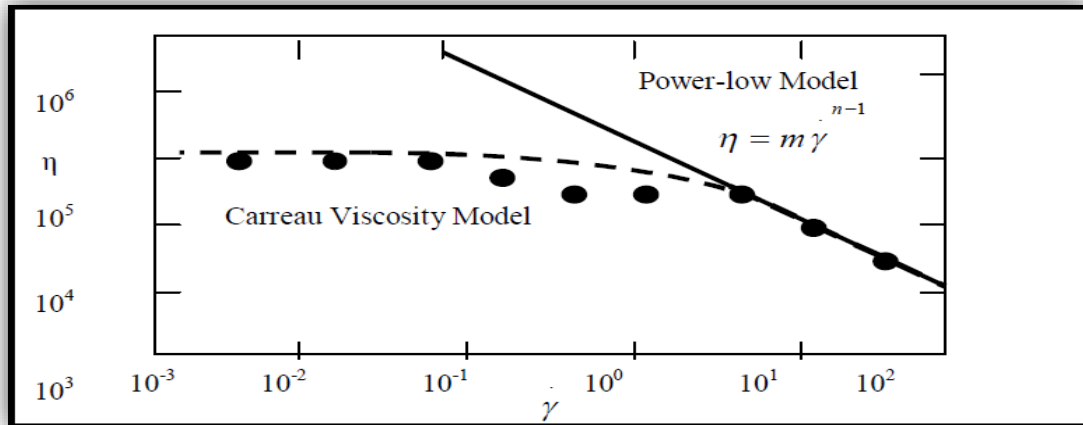


Figure 2.5 : Modèle de Carreau.

2.3.2.4 Le modèle d'Ellis :

Le modèle d'Ellis exprime la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Son équation de comportement est plus difficile à utiliser que celle de la loi de puissance, mais elle y est supérieure, car elle prédit un plateau Newtonien à faible cisaillement ^[4]

$$\frac{\eta_0}{\eta(\tau)} = 1 + \left[\frac{\tau}{\tau_{1/2}} \right]^{(\alpha-1)} \quad (\text{II.6})$$

η_0 : viscosité à cisaillement nul.

$\tau_{1/2}$: taux de cisaillement à $\eta_0/2$

$\alpha - 1$: Pente de $\log [\eta_0/2 - 1]$ versus $\log \left(\tau / \tau_{1/2} \right)$

$$\tau = \eta(\tau) \cdot \dot{\gamma}$$

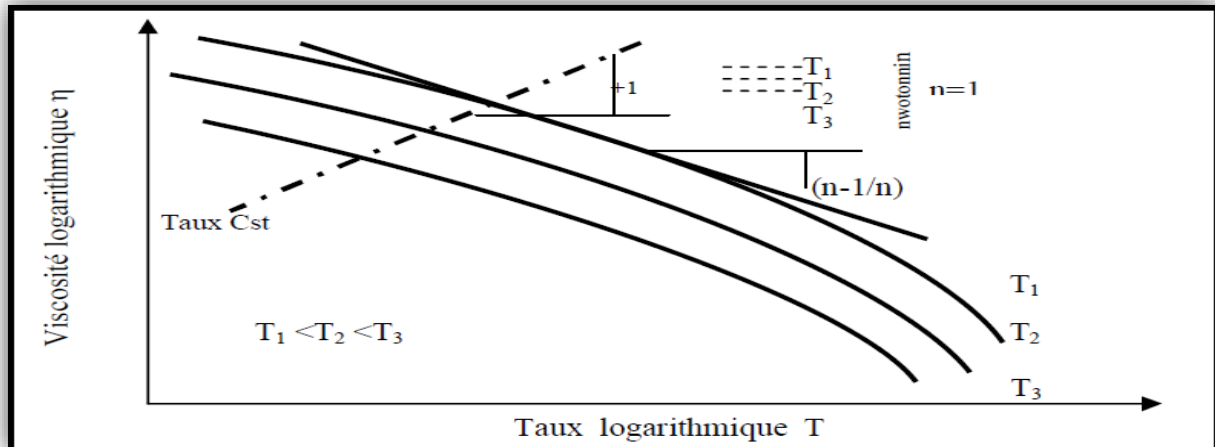


Figure 2.6 : Modèle d'Ellis.

2.3.2.5 Modèle de Cross :

Le modèle de cross est une variante du modèle carreau, il s'écrit :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + |\lambda \dot{\gamma}|^{1-n}} \quad (\text{II.7})$$

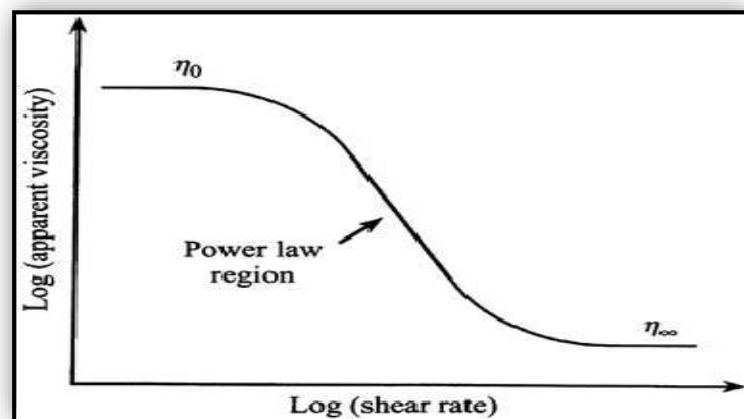


Figure 3.7 : Modèle de Cross.

2.3.3 Modèle Pseudo-plastique thermo-dépendant :

Le modèle pseudo-plastique thermo-dépendant tient compte de la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température.

Une augmentation de température résulte en une diminution de la viscosité du à l'augmentation de mobilité des chaînes de polymères. En règle générale la viscosité des polymères amorphes est plus sensible aux variations de la température que la viscosité des polymères semi-cristallins ^[4]

2.3.1 Structure cristalline des argiles :

La plupart des argiles se présentent à l'échelle microscopique sous la forme d'agrégats de particules élémentaires. Celles-ci sont des objets anisotropes qui ressemblent à des disques ou à des plaques de plusieurs centaines de nanomètres de long sur quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Ces derniers sont caractérisés par une structure en couche de feuillets successifs.

Leurs structure est composée de deux unités : la couche tétraédrique $[\text{SiO}_4]^{4-}$ notée (T) et la couche octaédrique $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ notée (O). Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches. L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages O (O^{2-} et OH^-) et T (O^{2-}). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent pleinement pour constituer des couches O et T dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet.

Les T (SiO_4)⁴⁻ sont disposés en couches selon un motif hexagonal par mise en commun de trois oxygènes. La base de la couche tétraédrique est électriquement neutre. Les oxygènes apicaux sont reliés à une couche O. Lorsque la couche O est liée de part et d'autre à 2 couches T, on obtient le groupe des phyllosilicates TOT ou 2 : 1. L'épaisseur d'un feuillet est alors de $10 \text{ \AA}$, ce groupe réunit de nombreux minéraux (talc, mica, illite, smectite).

Cependant, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions au sein du réseau cristallin est la principale origine de cette charge de surface. Elles entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs. Dans d'autres cas, comme par exemple la famille des chlorites, la charge négative du feuillet est compensée par une couche d'octaèdres à base d'hydroxyde de

magnésium (brucite) ou d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) dans l'espace inter foliaire. L'épaisseur du feuillet est alors de 14Å.

La bentonite est un matériau cristallin monoclinique, son espace inter foliaire est ouvert avec une grande distance entre les feuillets. Tandis que la kaolinite est un matériau cristallin triclinique et a un espace inter foliaire fermé avec des liaisons hydrogène. La kaolinite présente une charge électrique neutre. L'espace inter foliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant les minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements

Hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillets. Les particules se présentent comme des plaquettes rigides dont l'extension latérale est de l'ordre de quelques centaines de nm et l'épaisseur de quelques dizaines de nm.

Les différentes porosités sont classées en fonction de leur taille. On distingue ainsi pour une argile compactée :

1. l'espace inter foliaire, ou nano porosité ($d_{int} = 1 \text{ nm}$),
2. la microporosité ($\varnothing = 2-10 \text{ nm}$), associée à la porosité inter particulaire,
3. la méso porosité ($\varnothing = 10-50 \text{ nm}$), associée aux porosités inter particulaires et intergranulaire,
4. la macroporosité ($\varnothing > 50 \text{ nm}$), associée à la porosité intergranulaire.

Les derniers types sont quantifiables par porosimétrie au mercure ou adsorption d'eau ou d'azote. Seule l'adsorption d'eau (ou d'azote) permet de quantifier la porosité inter foliaire et la microporosité.

2.4 La viscoélasticité :

Tous les liquides présentent des propriétés visqueuses, certains possédant une structure complexe peuvent également présenter des propriétés élastiques. Ce comportement se manifeste notamment lorsqu'on applique ou lorsqu'on supprime brutalement un cisaillement par l'apparition d'un régime transitoire pendant lequel la structure de l'échantillon évolue avant de se stabiliser. La détermination des propriétés viscoélastiques de certains matériaux passe par la mise en place d'une analyse oscillatoire. Ce type de test consiste à imposer à l'échantillon un cisaillement oscillatoire de pulsation ^[6]

Donnée ω . Lors de ces tests, la contrainte $\tau(t)$ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ évoluent Sinusoïdalement au cours du temps ^[6].

***CHAPITRE III : CARACTERISATION
PHYSICO-CHIMIQUE DES ARGILES
ET DES POLYMERES***

3.1 Physico-chimie des argiles :

3.1.1 Introduction :

Le mot argile désigne en principe les matériaux naturels qui sont essentiellement des minéraux finement divisés, plastiques après hydratation avec une eau appropriée, et qui durcissent au séchage ou à la cuisson. Cette définition correspond en pratique à des sols ou des roches d'origine sédimentaire contenant essentiellement des minéraux tels que des phyllosilicates, des silices et des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium. Les minéraux argileux sont les principaux constituants de ces roches ^[7]. Et se présentent sous la forme de feuillets dont la taille est inférieure à 3,9 μm selon le critère de Wentworth et font partie de la famille des phyllosilicates, appelés plus simplement silicates lamellaires. Les argiles sont donc des colloïdes ^[8].

Les bentonites sont utilisées sous de nombreuses formes depuis le simple concassage du matériau jusqu'à son extraction et son traitement approfondi (Fig.3.1).

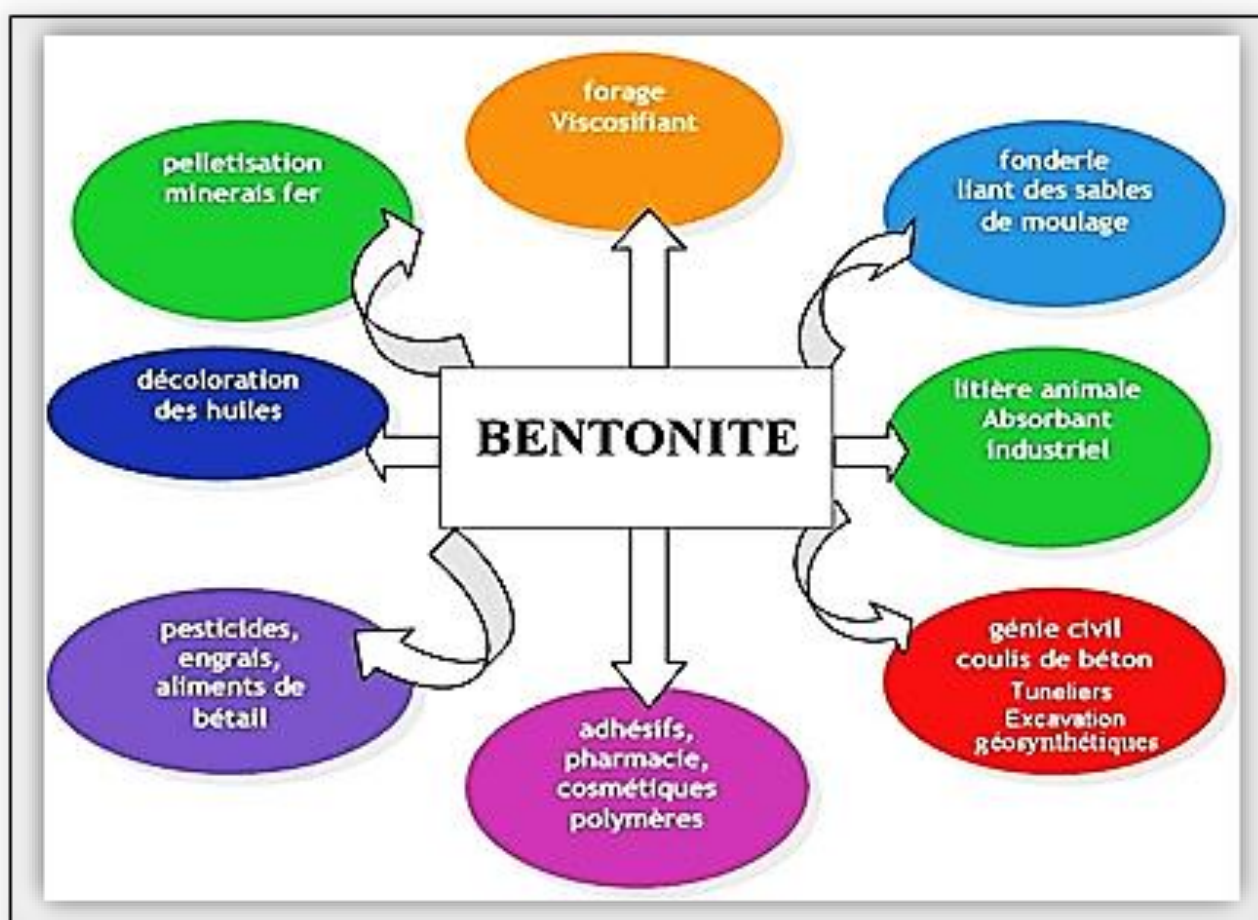


Figure 3.1 : Domaines industriels d'utilisation des bentonites

En particulier, les smectites contenues dans les bentonites confèrent des propriétés absorbantes, d'étanchéité, de transport ou de liant largement utilisées dans la construction, l'industrie chimique et l'ingénierie environnementale [9].

3.1.2 Classification des minéraux argileux :

Le type d'argile peut être déterminé par le calcul du rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$. Pour la bentonite de Maghnia, ce rapport est de 3.78 ; et cette valeur est l'indice d'une montmorillonite. Au vu de la prépondérance du pourcentage de sodium sur celui du calcium, ceci suggère qu'une bentonite est de type montmorillonite sodique. Il existe différentes classifications des argiles. Elles sont classées principalement selon trois critères :

- L'empilement des couches O et T.
- La quantité des sites octaédriques occupés par des Al^{3+} .
- La quantité de substitution d' Al^{3+} par des ions bivalents (souvent Mg^{2+}) dans la CO ou de Si^{4+} par des ions trivalent dans la CT.

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

- Minéraux à 7 Å « *Kaolinite* » : 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.
- Minéraux à 10 Å « *Smectites et illites* » : 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.
- Minéraux à 14 Å « *Chlorites* » : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques.
- Minéraux interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable.

3.1.3 Propriétés des minéraux argileux :

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. La surface spécifique des smectites varie entre 400 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et 1000 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, les montmorillonites possédant une valeur moyenne comprise entre 600 et 800 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

On distingue tout d'abord les charges négatives relativement délocalisées sur les surfaces basales qui sont pour origine les déficits de charges positives dus aux substitutions ioniques au sein de la maille cristalline, ce qui justifie l'appellation de charge permanente de l'argile. Ensuite, les sites en bordure de feuillet sont des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH pouvant s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution ; certains auteurs parlent alors de charge dépendant du pH.

3.1.3.1 Forme et surface spécifique

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure par rapport à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface.

Les argiles se présentent sous trois formes :

- En flocons, caractérisés par même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20ème de la longueur.
- En latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20ème de la longueur.
- En aiguilles, deux dimensions identiques et la 3ème beaucoup plus grande.

Le Tableau I.3 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses et leurs capacités d'échange cationique (C.E.C). Les smectites ont les surfaces totales maximales : surface Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites = Chlorites. Dans ce cas, elles présentent une C.E.C très élevée.

MINERAL	SURFACE INTERNE (M ² /G)	SURFACE EXTERNE (M ² /G)	SURFACE TOTALE (M ² /G)	C.E.C. (MEQ/100G)
KAOLINITE	0	10-30	10-30	5-15
ILLITE	20-55	80-120	100-175	10-40
SMECTITES	600-700	80	700-800	80-150
VERMICULITE	700	40-70	760	100-150
CHLORITE	-	100-175	100-175	10-40

Tableau III.1: Surface spécifique et C.E.C. de quelques minéraux argileux [d'après MOREL]

3.1.3.2 Gonflement

La structure de certaines argiles peut être modifiée par la présence d'eau. En effet les smectites ont une capacité à gonfler, c'est-à-dire que les molécules d'eau vont venir s'intercaler dans l'espace interfoliaire dû aux cations compensateurs qui y sont présents. La distance entre les feuillets augmente donc en fonction du nombre de molécules d'eau s'intercalant. Cette sensibilité est liée :

- A des liaisons particulièrement lâches entre les feuillets constitutifs, ce qui facilite l'acquisition ou le départ d'eau. Cette particularité permet à l'eau de pénétrer dans l'espace situé entre les feuillets, autorisant ainsi de fortes variations de volume (on parle de gonflement interfoliaire ou intercrystallin).
- Au fait que ces argiles possèdent une surface spécifique particulièrement importante (800 m² / g pour la montmorillonite qui appartient aux smectites, 20 m²/g pour la kaolinite).

3.1.3.3 Capacité d'échange cationique :

Une autre propriété des argiles est la possibilité de substituer un cation par autre de nature différente. L'échange cationique peut avoir lieu entre ions de même valence (Cs⁺ par Na⁺). Ou de valences différentes (Ca²⁺ par Na⁺). La quantité d'ions échangeables pour une argile est appelée capacité d'échange cationique (CEC) et se mesure en milli-équivalents (mmol de charge) par 100 grammes d'argile (meq/100g). Elle dépend à la fois du rayon des cations hydratés, de leur charge et de leur masse atomique. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

Une montmorillonite sodique a une CEC d'environ 100 meq/100g, soit environ 1mole de Na⁺ par Kg d'argile. La bentonite de Wyoming a une CEC d'environ 85 meq/100g. Le tableau III.1 prend en considération l'influence de la surface spécifique sur la capacité d'échange cationique. Les smectites présentent une CEC très élevée, ce qui explique son caractère gonflant.

Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe :

i)- La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) : Il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si⁴⁺→Al³⁺, Fe³⁺) et /ou octaédrique (Al³⁺→Mg²⁺, Fe²⁺, ou Mg²⁺→Li⁺). Ces substitutions entraînent un déficit de charge positif qui est compensé, dans l'espace interfoliaire, par des cations compensateurs.

ii)- Les phénomènes de bordure (CEC externe) : Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations.

3.1.3.4 Réactivité

Une dernière propriété importante est la présence de groupes silanols SiOH et aluminols AlOH et AlOH₂ en bordure de feuillets provenant de la coupure des feuillets et de la saturation des liaisons rompues par dissociation de molécules d'eau. Selon le pH de la solution au contact de l'argile, ces sites sont susceptibles de perdre ou accepter des protons, ce qui confère une charge positive ou négative aux bords des feuillets. Les sites de bordures peuvent complexer des cations (éléments de transitions). Contrairement à l'échange ionique, la complexation des cations par les sites de bordures dépend de l'état de protonation des surfaces latérales des particules, donc du pH.

3.1.4 Microstructure d'une bentonite :

Trois unités structurales composent la phase solide : le feuillet (15-25 Å), la particule (200- 1500Å), l'agrégat (1,5-16 µm). L'organisation à l'échelle atomique peut être considérée comme un premier niveau de structure.

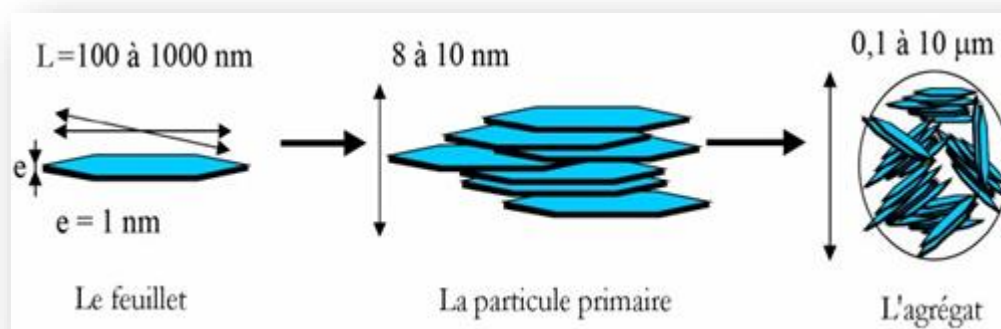


Figure 3.2 : Représentation schématique de la microstructure d'une bentonite à différentes échelles

- **Le feuillet :** Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Séparés les uns des autres par une quantité d'eau variable, ils sont regroupés parallèlement au sein d'édifices que nous appellerons particules.
- **La particule primaire :** La particule constitue le premier niveau d'organisation. Elle est composée de cinq à dix feuillets, identiques parallèles à leur plan de base, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. La structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets montre qu'elle peut être ordonnée (distance interfeuillets constante) ou désordonnées (distance interfeuillets variable).

La stabilité de ces structures vient des interactions de van der Waals, favorisées par la très grande surface de contact entre feuillets, et surtout le cas échéant par les interactions coulombiennes avec les cations situés dans l'espace interfoliaire émergeant de l'empilement des feuillets.

- **L'agrégat :** L'agrégat est un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'agrégats, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci.

3.1.5 Le système bentonite-eau :

Les minéraux argileux présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime par la quantité retenue et par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. En présence d'eau, elle forme des solides hydratés, des gels et/ou des suspensions plus ou moins stables. La pénétration des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires détermine une augmentation du volume. Il peut y avoir d'une à quatre couches d'eau en fonction de la quantité d'eau entre les feuillets. Par rapport aux autres argiles, la bentonite a la propriété de gonfler au contact de l'eau en donnant un gel plus ou moins épais.

La finesse des particules leur confère les propriétés des substances dites colloïdales. C'est cette propriété qui permet aux autres caractéristiques (charge, structure,...) de se manifester. Lorsqu'elles sont mises en suspension dans l'eau, les particules argileuses développent des charges électriques de surface. Ces charges peuvent avoir plusieurs origines et se localisent sur les faces et les bords de la structure de l'argile.

La présence de charges à la surface des feuillets est un paramètre supplémentaire qui contribue à accentuer les interactions argile-eau. Il existe trois types de sites (Si-O, Al-OH, Al-O) correspondant aux liaisons rompues. Ces sites sont caractérisés par la présence d'hydroxydes amphotères résultant de la conversion des liaisons rompues par hydratation de la surface lors de l'immersion du minéral dans l'eau.

3.1.6 Stabilité d'une suspension de bentonite :

La présence des charges électriques sur la surface des particules d'argiles attire les ions de charges opposées, présents dans le milieu, de manière à conserver la neutralité électrique de l'ensemble. Ceci provoque la formation d'une couche électrochimique au voisinage des particules, qui est à l'origine des forces de répulsion électrostatiques. Lorsque ces forces sont suffisamment grandes par rapport aux forces attractives de Van Der Waals, les particules auront tendance à se repousser et la suspension sera stable (défloculée).

La stabilité des suspensions colloïdales est donc en étroite relation avec la structure de la double couche qui dépend elle-même de la nature du cation compensateur et de la force ionique du fluide suspensif.

Les argiles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Ce phénomène est réversible : les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement.

L'état de dispersion (ou défloculation) des particules d'argile dans l'eau, résulte de l'interaction des mécanismes électrostatique et / ou stérique. Dans la littérature, on parle de la stabilisation électrostatique, et stérique :

- Le mécanisme de la stabilisation électrostatique des particules colloïdales repose sur la théorie développée par Derjaguin– Landau–Verwey et Overbeek appelée théorie DLVO. Cette théorie considère que les forces interparticules attractives sont les forces de Van Der Waals et que les forces répulsives de nature électrostatique, sont créées par des charges de surface.

- La stabilisation stérique des particules colloïdales est assurée par l'adsorption de macromolécules organiques non ioniques sur les surfaces des particules. Cette adsorption permet d'empêcher les particules de s'agglomérer et favorise la stabilité du système.

La stabilisation stérique, à la différence de la stabilisation électrostatique, offre un certain nombre d'avantages. Elle est en particulier peu sensible à l'addition des électrolytes : la surface de la particule est protégée par l'adsorption d'un film de polymère.

3.1.7 Rhéologie des suspensions bentonite :

Il est généralement connu que les suspensions de bentonite sont des fluides non newtoniens, plastiques binghamiens. Les modèles rhéologiques utilisés sont : les modèles de Casson, Bingham, Hershel-Bulkley et G.Morad^[11] On constate que le modèle de Bingham n'est valable que pour les taux de cisaillement élevés. De même, l'application d'autres modèles rhéologiques tels que Casson et Hershel-Bulkley pour ces suspensions sont aussi limités à des domaines de cisaillements restreints.

Le comportement sous cisaillement des suspensions d'argile dépend évidemment de la concentration en solide. En plus d'un caractère rhéofluidifiant, ces fluides ont classiquement un seuil de contrainte sous lequel ils ne peuvent s'écouler. Ce seuil est fonction de la concentration en particules. Les suspensions d'argile ont la particularité d'être également thixotropes, ce qui implique des phénomènes temporels.

Le comportement rhéologique de suspensions de smectite est dépendant de la concentration, de la nature de la poudre et de la composition chimique du fluide suspensif. Il varie d'un comportement newtonien à un comportement visco-plastique thixotrope à cause de l'organisation des feuillets en particules, agrégats ou floes. Les suspensions très concentrées en bentonite sodique présentent un comportement binghamien. Tandis qu'à concentration intermédiaire, on dénote un comportement selon le modèle de Hershel-Bulkley.

Le travail effectué par G.Mourad et al montre que le modèle de Papanastasiou décrit de manière assez satisfaisante la courbe d'écoulement des différentes suspensions de bentonite de concentrations entre 5,5 à 10 %, dans la gamme de vitesse allant de 1.5 à 300 s⁻¹. La formule du modèle de Papanastasiou est :

$$\tau = \tau_c [1 - \exp(-m\gamma)] + \mu_\infty \gamma$$

ou K : indice de consistance et m : exposant de la contrainte. Ce modèle peut reproduire le rhéogramme sur une gamme de vitesse de cisaillement plus étendue.

3.2 Physico-chimie des polymères :

3.2.1 Introduction :

L'introduction des polymères dans les fluides de forage à l'eau date de 1930, où l'amidon de maïs est ajouté à la boue bentonitique pour contrôler les caractéristiques de filtration. Cet ajout est suivi par l'introduction de carboxyméthylcellulose (CMC), de tanins (Ex : québracho) et de lignosulfonates, tous régulièrement utilisés depuis 1945.

Une macromolécule est constituée d'une chaîne principale, appelé squelette, sur laquelle des atomes d'une nature chimique différente ou des molécules peuvent se substituer, latéralement et de façon plus ou moins régulière, à certains atomes appartenant au monomère d'origine ^[10]. Un polymère est un ensemble de macromolécules qui sont issues d'un assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives appelées aussi motifs.

D'après Muller, 1990, les paramètres qui gouvernent l'efficacité des polymères sont de deux types :

- Les paramètres imposés par l'environnement tels que pH, salinité (nature et concentration en sels), température, oxygène.
- Les paramètres ajustables liés à la structure même du polymère (nature et longueur des chaînes principales et latérales, nature des groupes fonctionnels chargés et/ou neutres, et densité de charge).

Les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et, plus récemment, les polymères dendritiques.

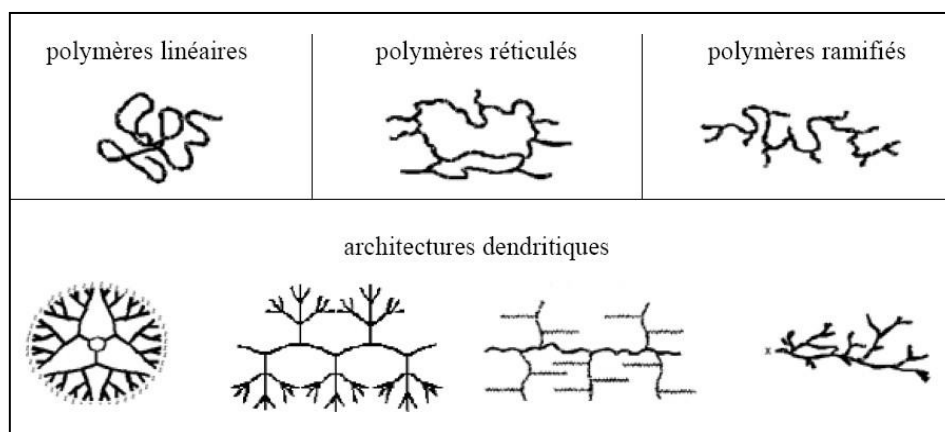


Figure 3.3 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tomalia

Les polymères d'architecture linéaire sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne ou des réactions de polymérisation par étapes par condensation. Les architectures ramifiées découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables.

3.2.2 Structure fondamentale des polymères

La cellulose est la macromolécule de base pour la plupart des polymères utilisés dans le domaine de forage. Elle est constituée par unité glucose qui contient trois groupes hydroxyles. Chaque groupe peut se lier avec une autre molécule. La cellulose est un polysaccharide linéaire insoluble dans l'eau composé uniquement de D-glucose (liaison B- 1,4, glycosidique) (Fig. III.4).

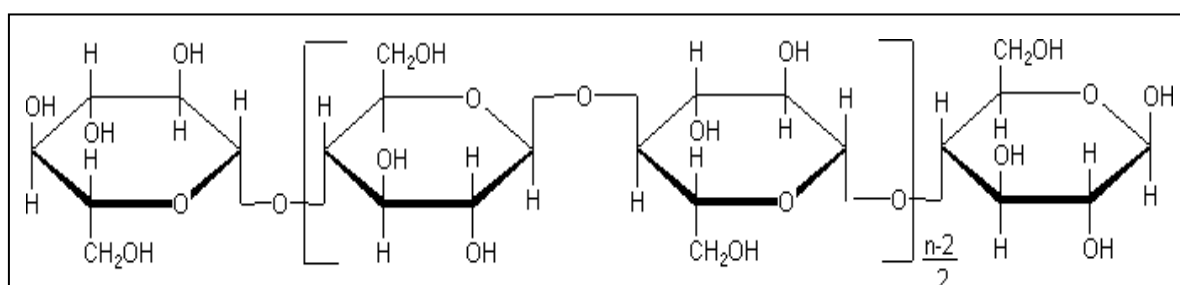


Figure III.4 : Représentation d'une molécule glucose

La cellulose est insoluble dans l'eau. Néanmoins, il est possible de l'extraire, mais aussi de lui faire des modifications chimiques pour la solubiliser. Les différentes familles de dérivées sont :

- **La cellulose microcristalline**
- **Les éthers de cellulose**

3.2.3 Hydratation des polymères :

La plupart des polymères utilisés dans le domaine du forage sont soluble dans l'eau. Les facteurs qui influent sur l'hydratation des polymères sont :

- Ramifications ou réticulations dans la structure.
- Concentration et type des groupes de molécules
- pH de la solution, changeant le caractère ionique des molécules, et par conséquent, les forces de répulsion et d'attraction entre les molécules.
- La teneur ionique. Et son effet sur la répulsion électrostatique entre les charges. L'effet sur un polymère chargé négativement est de changer la configuration d'un polymère étiré en eau douce (où les charges de répulsion étirent la molécule) en une structure semblable à une bobine compacte dans une solution saline où les forces de répulsion sont plus faibles. Le changement de la forme moléculaire modifie les propriétés physiques du polymère dans la solution. On peut voir que le polymère ainsi "torsade " présente une surface moindre à l'eau ou aux autres molécules de polymères. Ces réactions étant à l'origine du développement des propriétés visqueuses, on comprendra qu'une augmentation du sel réduira la viscosité d'un polymère chargé.

A l'inverse, les propriétés visqueuses d'un polymère non ionique doivent être essentiellement inaltérées par le sel.

Les ions multivalents peuvent agir comme des agents de liaison par réaction ou par complexification avec plus d'un groupe chargé de la molécule. La liaison peut réduire la solubilité et la viscosité. Le degré de la réaction dépend de la concentration des ions multivalents et du pH de la solution.

3.2.4 Classification des polymères utilisés dans le forage :

Dans le domaine des fluides de forage on peut classer les polymères selon leur charge ionique ou non-ionique ou selon leur fonction (viscosifiants, réducteurs de filtrat, inhibiteurs, etc.). La structure d'un polymère joue un rôle important dans sa fonction. Ces additifs ont souvent des fonctions principales et des fonctions secondaires. Ainsi, les polymères de charge négative et de masse molaire faible, sont des fluidifiants, alors que ceux de masse molaire plus élevée, peuvent former des liaisons entre particules et agir comme floculants.

3.2.4.1 Classification des polymères selon leurs structures (dimensionnalité) :

Les polymères peuvent être classés, selon la structure, en trois catégories

Type de structure	Schéma de la structure	Exemples
Linéaire ou monodimensionnel		CMC, PHPA, HEC
Branché ou bidimensionnel		Amidon, gomme de xanthane
Réticulé ou tridimensionnel		Gomme de xanthane réticulé

Tableau.III.2 : Représentation schématique des structures des polymères.

3.2.4.2 Classification des polymères selon leurs fonctions :

Le tableau suivant donne les principales fonctions des polymères utilisés dans le domaine du forage :

FONCTION	Caractéristiques principales
Viscosité	Poids moléculaire élevé
Viscosité et gélification	Poids moléculaire élevé et structure à haute ramification ou agent de réticulation.
Viscosité dans des solutions salées	Poids moléculaire élevé et types non ioniques ou anioniques à haute substitution.
Défloculation, dispersion, ou fluidification	Poids moléculaire faible, chargé négativement à des valeurs de pH alcalines.
Floculation	Poids moléculaire élevé avec groupes chargés pour adsorption aux argiles.
Surfactant	Groupe hydrophobe et groupes hydrophiles sur la même molécule.
Additif de filtrat	Particules à forme colloïdale.

Tableau. III.3 : Résumé des relations entre les fonctions d'un polymère dans un fluide de forage et ses structures générales.

3.2.5 Quelques additifs utilisés dans les fluides de forage :

Les polymères classés comme polysaccharides représentent le groupe de polymères le plus utilisé dans les fluides de forage, et comprennent les dérivés de cellulose, les amidons, les polysaccharides bactériens et les gommes.

3.2.5.1 Polymères viscosifiants :

- La gomme xanthane
- Hydroxyéthylcellulose (HEC)

3.2.5.2 Polymères réducteurs de filtrat :

- Carboxyméthylcellulose (CMC)
- Les celluloses polyanioniques (PAC)
- Amidon

3.2.5.3 Polymères inhibiteurs d'argile :

- Polymères synthétiques PHPA
- Les glycols

3.2.5.4 Emulsifiants :

- Emulsifiants d'huile dans l'eau
- Emulsifiants d'eau dans l'huile

3.2.5.5 Agents moussants et anti moussants :

- Agents moussants
- Agents anti moussants

3.2.5.6 Détergents de boue :

On a découvert que les détergents de boue réduisent la tendance des argiles. A adhérer à l'outil en cours de forage, ce qu'on appelle "bourrage de l'outil". Souvent des détergents non-ioniques du type surfactants d'huile dans l'eau, sont efficaces.

3.2.5.7 Lubrifiants

Un surfactant peut être ajouté dans le but de former une pellicule lubrifiante entre la tige de forage et le trou. Il peut être du type de ceux utilisés pour émulsifier l'eau dans l'huile ou être un additif spécifique comme un acide gras ou de l'ester.

3.2.6 Rhéologique des polymères utilisés dans la boue de forage :

De nombreuses solutions de polymères présentent un comportement rhéofluidifiant. Elles s'écoulent sous une contrainte faible mais ils ont une viscosité effective qui diminue lorsque la contrainte croît. A des températures supérieures à 60 °C, l'amidon fondu présente un comportement pseudoplastique. Du point de vue rhéologique, les solutions concentrées en polymères ont souvent un comportement pseudoplastique ou rhéofluidifiant.

D'après K. Benyounes et Al, les solutions de xanthane ont un comportement non newtonien avec une contrainte seuil. Pour des faibles vitesses de cisaillement, la viscosité apparente est remarquablement élevée. Ainsi, la viscosité et la contrainte seuil augmentent au fur et à mesure que la concentration de xanthane augmente. Tandis que les solutions de CMC ont un caractère rhéofluidifiant avec une absence de contrainte seuil.

Le xanthane présente une viscosité élevée à faible cisaillement, même à faible concentration. La viscosité constante et indépendante du pH (pour des pH compris entre 1 et 11) jusque à des températures inférieure à 120 °C. Il présente un comportement pseudoplastique et thixotropique.

CHAPITRE IV : Interactions interparticulaires

4.1 Introduction :

Pour bien comprendre le comportement de la bentonite en suspension aqueuse ainsi que l'interaction entre les particules argileuses, il est intéressant d'étudier les interactions entre les feuillets et les différents paramètres influant la stabilité colloïdale du système bentonite-eau. La stabilité des dispersions des suspensions colloïdales dépend fortement de la charge électrique existant à l'interface entre la particule et le milieu liquide. Les particules argileuses présentant une charge négative sur leurs surfaces extérieures. Dans ce cas, les particules se repoussent entre elles à cause des forces électrostatiques. Cependant, la réalité est beaucoup plus complexe, la stabilité des suspensions aqueuses de bentonite étant lié à la nature des cations compensateurs et aux dimensions et interactions entre les "doubles couches électriques" existant autour de chaque particule.

4.2 Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite :

La stabilité colloïdale des particules chargées est liée à l'étude de la distribution des charges électriques sur les surfaces des particules argileuses hydratées (la double couche électrique) et à l'étude des différentes conditions de stabilité ou d'agrégation à travers la combinaison entre toutes les forces d'attraction et de répulsion dans le système (la théorie DLVO). Ces deux modèles sont nécessaires à la compréhension des interactions entre feuillets qui vont permettre, à leur tour, la compréhension de la rhéologie des suspensions aqueuses de bentonite.

Si les substitutions ont lieu dans un tétraèdre (l'illite), le déficit de charges dû aux substitutions isomorphiques est situé principalement sur les trois oxygènes basaux du tétraèdre. La fraction de charges par oxygène est ainsi élevée, et favorise les interactions fortes entre les cations de l'eau porale et les sites de surface (formation de complexes cationiques de sphère interne). Si les substitutions ont lieu dans la couche octaédrique, comme dans le cas de la smectite, alors la fraction de charges par oxygène est faible, et favorise les interactions faibles (interactions électrostatiques, ponts hydrogènes). Les molécules d'eau associées aux cations alcalins et alcalino-terreux (formation de complexes cationiques de sphère externe) s'insèrent dans l'espace interfoliaire, et peuvent augmenter significativement l'épaisseur de la particule.

4.2.1 Le modèle de Helmholtz :

La double couche électrique consiste en deux régions de charge opposée.. Le modèle d'interface correspond à un condensateur moléculaire constitué par deux plans parallèles de charge contraire. Les ions en solution non hydratés et adsorbés forment une monocouche pour compenser l'excès de charges à la surface de la matrice solide. La variation de potentiel électrique est linéaire entre ces deux plans. Le modèle de Helmholtz n'est pas suffisant pour représenter l'interface minéral/solution. A cet effet, Gouy (1910) et Chapman (1913) élaborèrent la théorie de la double couche diffuse (modèle de Gouy-Chapman).

4.2.2 Double couche électrique :

La théorie de Gouy- Chapman prévoit une décroissance exponentielle du potentiel électrique Ψ en fonction de la distance x selon l'équation suivante :

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-KX)$$

Où Ψ_0 est le potentiel à la surface et κ^{-1} l'épaisseur de la double couche.

On note que l'expression (I.19) est valable uniquement pour une certaine distance de la surface chargée

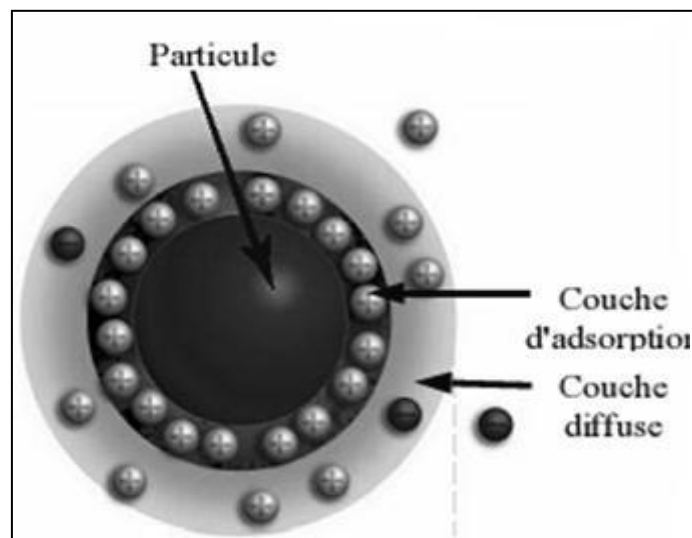


Figure IV.1 : Double couche électrique Gouy (1910) et Chapman (1913)

Stern (1924) associe le modèle de Helmholtz et celui de la couche diffuse. Il suppose une couche compacte d'ions hydratés immobiles d'épaisseur minimale équivalente à leur rayon ionique (couche de Stern) et une couche diffuse. Le lieu des centres des ions de la couche de Stern correspond au plan externe de Helmholtz. Ce modèle est nommé modèle de Gouy-Chapman-Stern.

L'ensemble de la couche de Stern et la couche diffuse constitue la double couche électrique de la particule en suspension. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions, repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations va créer un potentiel électrique.

4.2.3 Modèle de complexation

Tous les cations sont par ailleurs susceptibles d'être, complexés par les surfaces basales des particules d'argile, très semblable aux surfaces internes. Cette fixation en surfaces est analogue à l'échange ionique avec les contre-ions interfoliaires, car elle s'accompagne généralement du départ d'un contre-ion complexé sur les surfaces basales. Deux modes de complexation sont possibles :

- Complexes de sphère externe (CSE) : La première sphère de coordination est entièrement constituée de molécules d'eau ;
- Complexes de sphère interne (CSI): Une partie des molécules d'eau est remplacée par des atomes d'oxygène de surface.

La formation d'un type de complexe pour un ion donné dépend de son énergie libre d'hydratation et de ces interactions avec la surface. On observe ainsi majoritairement des CSE pour l'ion Na^+ , et majoritairement CSI pour l'ion Cs^+ .

4.2.4 La théorie DLVO :

La théorie DLVO a été développée pour les systèmes dilués, les interactions totales sont uniquement représentées par une paire de potentiel (VR et VA). Les forces d'attraction, de répulsion et de friction interparticulaires en milieu aqueux sont les composantes de base du comportement mécanique, macroscopique, des suspensions colloïdales. Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions en solution avec les argiles ont été relevés dans la littérature. Ces deux modèles, complexation de surface et échangeur d'ions, ont été très largement utilisés dans la littérature pour interpréter les mécanismes d'adsorption des cations, alcalins ou autres éléments métalliques, sur les minéraux argileux :

- **Complexation de surface** : Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau.
- **Echangeur d'ions** : Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique.

Une analyse théorique des interactions entre particules colloïdales a été développée décrivant les interactions entre colloïdes comme une compétition des forces répulsives développées par les doubles couches électriques et les forces attractives de Van der Waals.

L'hydratation des cations compensateurs sur la surface du feuillet provoque un affaiblissement de l'interaction électrostatique les retenant à l'argile. Ils vont avoir tendance à diffuser dans le milieu et à former une double couche électronique à la surface des feuillets. Les forces entre les feuillets peuvent être décrites par la théorie DLVO qui met en jeu la compétition entre les forces attractives de Van der Waals, exprimé sous la forme du potentiel V_a , pour des particules sphériques et les forces de répulsion électrostatique, potentiel V_r . Les expressions de ces potentiels sont les suivantes :

$$V_a = \frac{H_a}{12(r - 2a)}$$

$$V_r = \frac{64n_0KT\gamma_0^2}{K} \exp(-Kr)$$

où H est la constante de Hamaker, a le rayon des particules, r la distance les séparant, n_0 est le nombre d'ions dans la solution, γ_0 le potentiel à la surface, T la température, k la constante de Boltzman et K l'inverse de la longueur de Debye.

En supposant que les surfaces argileuses sont chargées négativement, les interactions entre cations minéraux et ces surfaces dépendent de trois facteurs :

- Le rayon des cations non hydratés,
- La charge des cations,
- Leur énergie d'hydratation.

On note que cette théorie considère que les particules ne sont pas hydratées et qu'il n'y a donc pas de force répulsive additionnelle quand deux particules s'approchent en milieu aqueux.

Dans la littérature, on considère deux paramètres décisifs pour définir le type et la force d'association et, par conséquent, la formation du gel. Ces paramètres sont la concentration des particules argileuses et la salinité du milieu. Les particules, avec une charge négative, interagissent entre elles par des forces coulombiennes et van der Waals. Comme résultats de ces interactions, des combinaisons entre BB (bord/bord), BF (bord/face) et FF (face/face) peuvent être obtenues. Selon Norrish (1954), les bords de feuillets sont des zones qui présentent un potentiel électrostatique minimal, ce qui favorise la floculation.

Van Olphen a distingué quatre différents modes d'association de particules argileuses :

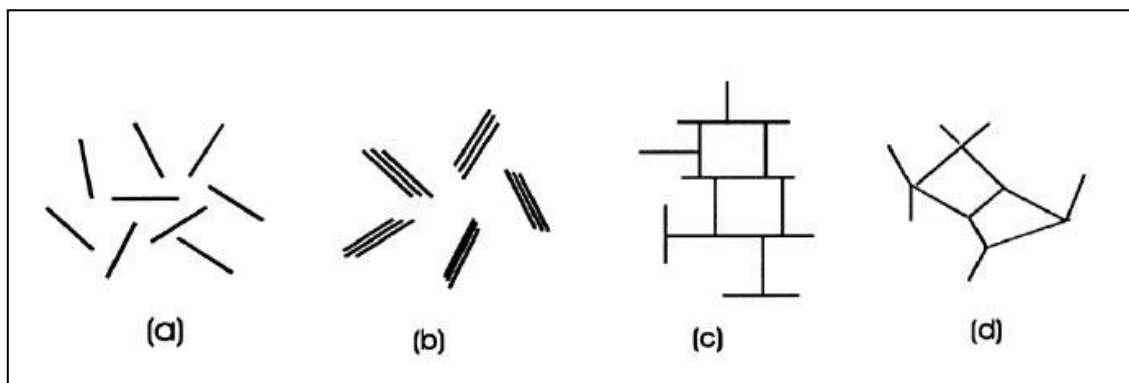


Figure IV.2: Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension

Représenter comme suit :

(a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord

- **État dispersé (a)** : c'est le cas d'une argile très diluée.
- **Organisation face à face (b)** : Elle est due aux interactions des doubles couches électriques de deux feuillets.
- **Organisations bord-face (c) et bord-bord (d)** : Les bords des feuillets de montmorillonite sont des liaisons rompues de silice et d'alumine.

4.2.5 Forces interparticulaires :

Les particules sont décrites comme de petits cristaux possédant une surface à charge négative. Une charge compensatrice provient des ions en solution qui sont attirés électrostatiquement à la surface. En même temps, les ions doivent s'éloigner de la surface tout en se diffusant vers le reste de la solution. L'action de ces deux tendances opposées produit une surface qui diminue progressivement à la mesure qu'on s'en éloigne. Le volume à proximité de la surface de la particule est appelé couche diffuse ou couche GOUY.

4.2.5.1 Répulsion électrique à double couche

Quand deux particules, chacune avec son milieu diffus d'ions opposés, s'approchent l'une de l'autre ; une interférence se produit en provoquant des modifications dans la distribution des ions dans les couches doubles des deux particules

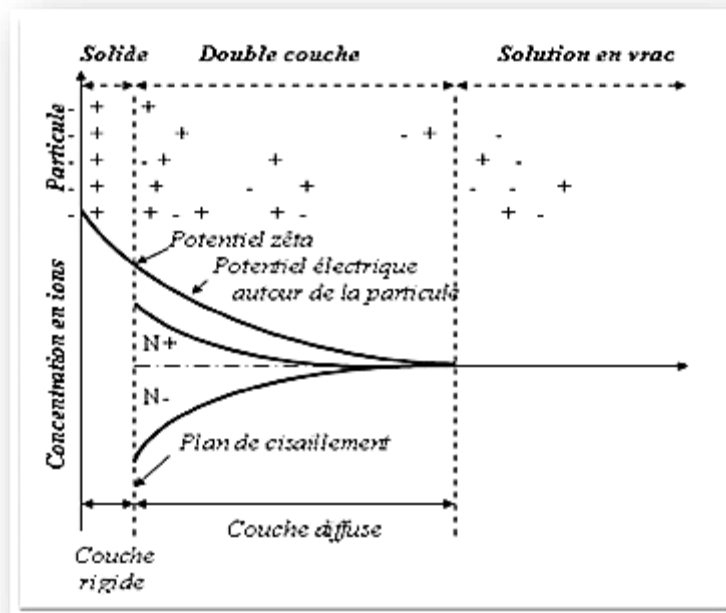


Figure IV.3: Schéma de la double couche électrique

4.2.5.2 Force d'attraction de Van Der Waals :

Les forces de Van der Waals apparaissent lors de l'attraction de dipôles spontanés provenant de la déformation du nuage d'électrons autour de chaque atome.

Les phénomènes de surface et d'interface sont dus aux attractions moléculaires qui sont de nature électrique.

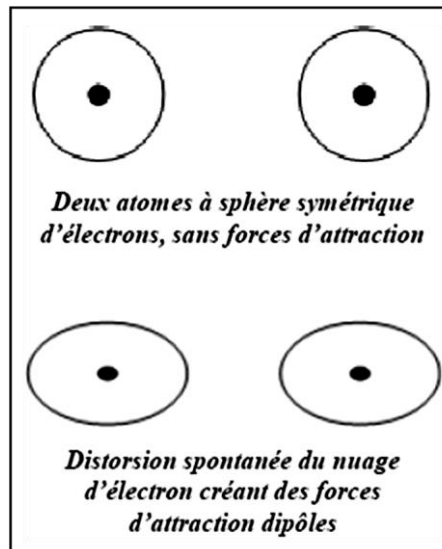


Figure IV.4 : Schéma illustrant les origines des forces d'attraction Van der Waals

4.2.6 Forces physico-chimiques :

- **Interaction argile-eau :** Les surfaces des argiles contiennent des groupes d'hydroxyles et d'oxygène qui forment des liaisons d'hydrogène avec des molécules d'eau. Les cations échangeables adsorbés à la surface de l'argile auront également une enveloppe de molécules d'eau en association étroite.
- **Interaction polymère-eau :** De même que pour les argiles, les polymères à poids moléculaire élevé soluble dans l'eau, créent une gaine d'eau en association étroite autour de chaque molécule.
- **Interaction argile-argile :** Elle existe une interaction entre les particules d'argile en termes d'attraction nette ou répulsion entre les particules dans des états soit de floculation soit de défloculation respectivement.
- **Interaction argile-polymère :** Les réactions entre argiles et polymères dépendent d'un certain nombre de facteurs :
 - Poids moléculaire du polymère
 - Adsorption de polymère sur l'argile
 - Interaction polymère-polymère

4.2.7 Potentiel Zeta :

Le potentiel zêta est surtout utilisé pour les colloïdes. Autour de chaque particule en suspension, il y a adsorption d'ions (le plus généralement négatifs : anions, car ils sont moins

solvatés par l'eau que les cations. De ce fait, ils sont plus libres de s'adsorber. Le potentiel zêta d'une particule colloïdale correspond alors à la charge de surface.

En général, la particule est chargée négativement. Une couche fixe constituée par des ions positifs l'entoure (la particule se déplace avec cette couche). Puis en s'éloignant, dans une couche diffuse, le potentiel varie pour atteindre la neutralité dans la masse de la solution. Le potentiel zêta est la différence de potentiel entre les frontières de la couche diffuse. Pour bien comprendre le potentiel zêta, il est primordial de définir la particule colloïdale.

4.2.7.1 Particule colloïdale :

Les colloïdes sont des particules dont le diamètre est : $0,001 \mu\text{m} < d < 1 \mu\text{m}$. Ils peuvent être hydrophiles (protéines) ou hydrophobes (argile). Une particule colloïdale est caractérisée par :

- Le rapport surface/volume est élevé.
- Les phénomènes de surface sont importants.
- La stabilité d'une suspension colloïdale repose sur l'existence de forces répulsives de nature électrostatique.
- Les particules ne peuvent s'agglomérer.

4.2.7.2 Potentiel Zeta :

Le potentiel zêta représente la charge qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution. Il peut être positif (cationique) ou négatif (anionique). C'est un bon indicateur des interactions entre particules et donc de la stabilité des colloïdes. La mesure du potentiel zêta permet donc de prévoir le comportement des suspensions d'argiles, et donc de résoudre certains problèmes de formulation. On mesure le potentiel zêta en mesurant la vitesse de déplacement d'une particule soumise à un champ électrique.

$$E = \phi + \xi$$

ou ϕ est le potentiel entre le noyau et la couche fixe et ξ est le potentiel Zêta. Plus l'épaisseur de la couche diffuse augmente, plus ξ croît, et par conséquent les forces de répulsions électriques agissent entre les particules augmentent.

De nombreuses expérimentations montrent que le potentiel zêta est plus important en milieu acide et qu'il diminue lorsque la concentration en ions dans le liquide augmente. Un ion divalent aura tendance à provoquer un potentiel zêta beaucoup plus faible qu'un ion monovalent, l'attraction électrostatique avec le solide étant plus importante. Le potentiel zêta des montmorillonites est couramment mesuré autour de $-40 \text{ mV} \pm 5$

Conclusion générale :

L'objectif principal de cette thèse était d'aboutir à une caractérisation des propriétés rhéologiques de complexe argile-polymère, et de contribuer à comprendre la relation entre les propriétés rhéologique mesurées et la structure microscopique de ces suspensions.

Nous avons commencé par une synthèse bibliographique sur le forage ainsi que le fluide de forage et ses types, tout en évoquant le rôle important que détient ce dernier dans la procédure de forage.

Nous avons aussi cité les propriétés rhéologiques des polymères qui sont des paramètres importants dans chaque projet de forage et qui doivent être pris en considérations à chaque étude.

Comme pour les propriétés rhéologiques, la nature du sol est un paramètre tout aussi important, l'argile étant l'élément présent dans l'endroit pris pour exemple, nous avons dû faire une étude physico chimique de cet élément d'où nous avons pu déterminer la classification des minéraux argileux, étant donné que les minéraux argileux présentent une grande affinité pour l'eau d'où notre étude sur le système bentonite eau

Nos études sur tous les paramètres « rhéologique et physicochimique » nous avons pu déterminer les additifs à ajouter au fluide de forage pour le cas pris pour exemple.

L'étude bibliographique a montrer ces forces d'interaction sont en principe dérivées des forces intervenants à l'échelle moléculaire parmi les forces sans lien matériel, celles de Van Der Waals sont à l'origine de l'adhésion et de la cohésion interparticulaires.

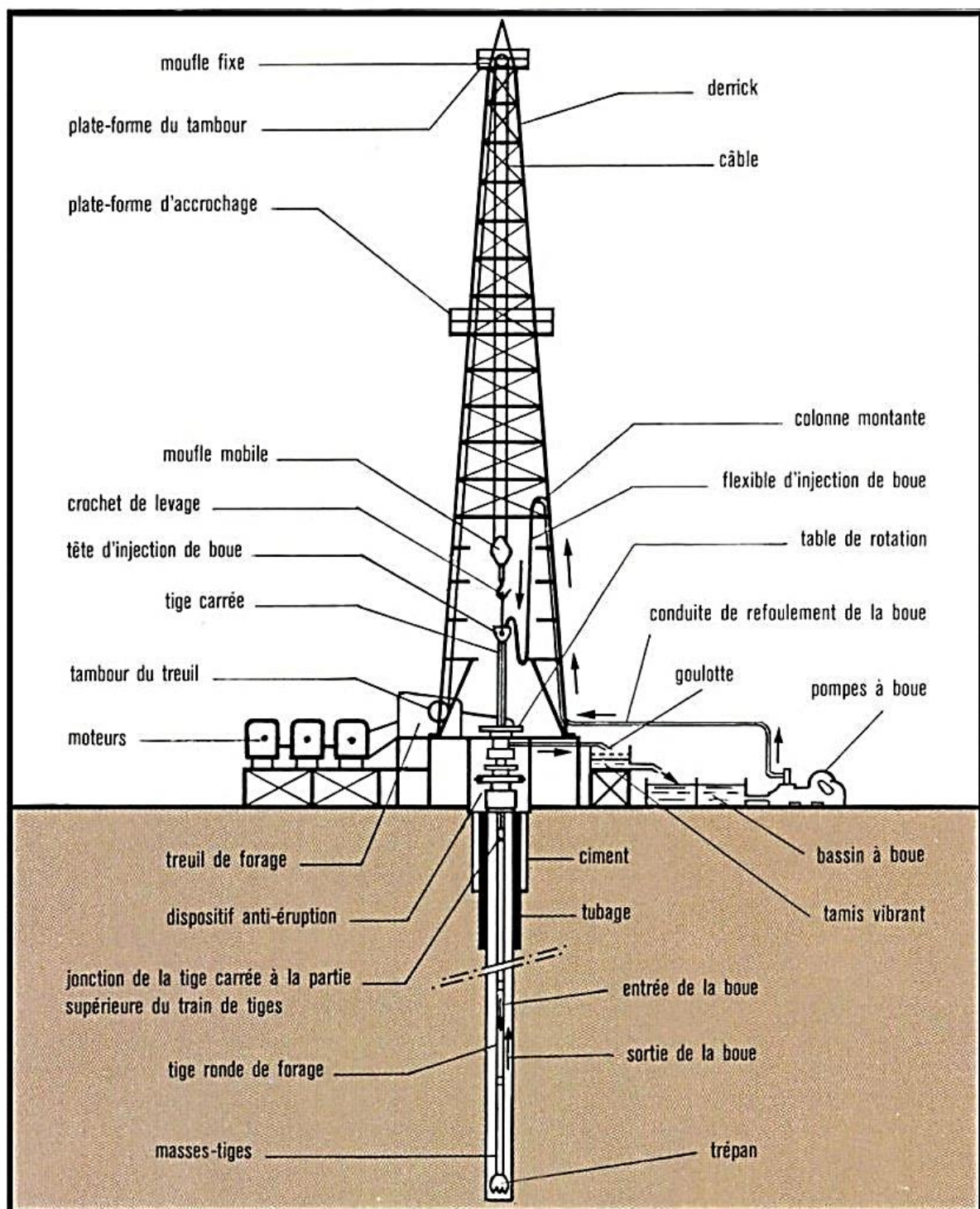
Références bibliographiques

- [1] : H.ASKRI << "Géologie de l'Algérie " contribution de SONATRACH Division exploration centre de recherche et de développement et division de petroleum Engineering and développement ,2003 >>
- [2] : M.KHODJA << étude des performances et considérations environnementales ; université Louis pasteur Strasbourg –France-2008 >>
- [3] : HECINI. M, « Etude de l'influence des modèles de viscosité sur la simulation du remplissage des moules », thèse de magister, 2012.
- [4] : CHABANE, F, « Contribution a la modélisation de transfert de chaleur lors du remplissage d'un moule », mémoire de magister, 2009.
- [5] : MOHAMED. D, « Modélisations théorique et numérique des polymères fondus en conduites cylindriques déformables », mémoire de doctorat, 2012.
- [6] : TIXIER, N., « Approche des propriétés rhéologiques de suspensions biologiques floculees », thèse de magister, 2003.
- [7] : Benjamin ROTENBERG ; Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles. Thèse de Doctorat, Université Paris 6, Spécialité : Matière condensée : Chimie et Organisation, ED 388 (2007).
- [8] : Ragouilliaux Alexandre ; Etude rhéophysique de systèmes émulsions inverses / argile organophile. Applications aux boues de forage pétrolier. Thèse de doctorat, de l'Université pierre et Marie Curie, Spécialité Physique des liquides (2007).
- [9] : Sandrine PAUMIER ; facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de smectites. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (2006).
- [10] : Gottfried N. Ehrentein. Fabienne Montagne ; Matériaux polymères. Structure, propriétés et application. Livre.
- [11] : M. GARECHE, N. ZERAIBI & M. AMOURA ; Etude rhéologique et comparative de fluide de forage par les modèles classiques et structuraux. 16ème Congrès Français de Mécanique Nice, (1-5 septembre 2003).

ANNEXES



ANNEXE 1 : Forage Rotary



ANNEXE 2 : Potentiel ZETA

