

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Thèse de Doctorat

Présentée par

BACHIR BELMEHDI Ilyes

Filière : Hydrocarbures

Option : Génie Mécanique

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE ET RHEOLOGIQUE DES SYSTEMES ARGILES- POLYMERES : APPLICATION AUX FLUIDES DE FORAGE DANS LE CHAMP DE HASSI MESSAOUD

Devant le jury :

| | | | | |
|--------------|--------------|------------|------|--------------------|
| M. GACEB | Mohamed | Professeur | UMBB | Président |
| M. RECHAK | Said | Professeur | ENP | Examineur |
| M. BENYOUNES | Khaled | Professeur | UMBB | Examineur |
| M. MELLAK | Abderrahmane | Professeur | UMBB | Directeur de Thèse |
| M. HAMMADI | Larbi | Professeur | USTO | Co-Directeur |

Année Universitaire : 2021/2022

Résumé

La maîtrise de la rhéologie des fluides de forage est un paramètre très important pour la réussite d'une opération de forage pétrolier et gazier. Par conséquent, concevoir des fluides de forage stables avec des propriétés rhéologiques appropriées est un grand défi pendant les opérations de forage des puits d'hydrocarbures. Les facteurs clés qui affectent la stabilité et la rhéologie des boues à base d'eau sont la nature chimique des différents composants, la nature et la concentration des polymères et des électrolytes utilisés, la vitesse et le temps d'agitation ainsi que le pH et la température de ces suspensions. Cette thèse contribue à comprendre le comportement rhéologique des fluides de forage bentonitique, dont la bentonite est un matériau local (provenant des gisements Algériens de Maghnia), seule et en présence d'additifs tels que : un polymère non ionique (Poly-salt), un polymère anionique (le carboxyméthylcellulose), un alourdissant (la barytine) et des sels (Chlorure de sodium, Chlorure de potassium et le Chlorure de baryum). Les données expérimentales obtenues en régime stationnaire et dynamique ont été couplées avec d'autres analyses (granulométriques, DRX, FRX et IR) afin de mieux interpréter et comprendre le lien entre les propriétés rhéologiques macroscopiques et la microstructure des suspensions étudiées.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des suspensions de bentonite locale de Maghnia (Algérie) où on a noté que les propriétés rhéologiques de ces suspensions présentent une amélioration en fonction de l'augmentation de la concentration en bentonite. Le comportement rhéologique de ces suspensions est très sensible au pH et à la température. Par conséquent, la bentonite de Maghnia est appropriée aux applications de fluides de forage à base d'eau, car elles présentent des propriétés rhéologiques très intéressantes.

Les essais rhéologiques des solutions de polymères (CMC et Poly-salt), montrent que les solutions de CMC présentent un comportement rhéofluidifiant (pour des concentrations inférieures à 3 %), et une contrainte seuil qui apparaît avec l'augmentation de la concentration (plus de 2.5 %). Les solutions de Poly-salt montrent un comportement non newtonien avec une contrainte seuil, qui a été modélisée avec succès par le modèle de Bingham avec un caractère thixotrope qui s'accroît avec la concentration.

Enfin, il a été montré que l'ajout des polymères (CMC et Poly-salt) dans la suspension de bentonite de Maghnia affecte ses propriétés rhéologiques en augmentant la contrainte seuil d'écoulement et l'indice de consistance des systèmes argile-polymère. Le changement des propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite est gouverné principalement par la nature et la concentration des polymères utilisés. Il est à noter aussi que l'ajout des électrolytes aux systèmes (bentonite-Poly-salt) montre une dégradation des propriétés rhéologiques de ce fluide avec l'augmentation de la concentration (plus de 0.4 % de sel).

Mots clés : Fluide de forage, comportement rhéologique, bentonite Algérienne, Poly-salt, barytine, viscoélasticité, thixotropie.

Abstract

Controlling the drilling fluids rheology is a very important parameter for the success of an oil and gas drilling operation. Therefore, designing stable drilling fluids with appropriate rheological properties is a big challenge during hydrocarbon well drilling operations. The key factors that affect the stability and rheology of water-based muds are the chemical nature of the various components, the nature and concentration of polymers and electrolytes used, the speed and time of agitation as well as the pH and the temperature of these suspensions. This thesis contributes to the understanding of the rheological behavior of bentonite drilling fluids, in which the bentonite is a local material (coming from the Algerian deposits of Maghnia), alone and in the presence of additives such as: a non-ionic polymer (Poly-salt), an anionic polymer (carboxymethylcellulose), a weighting agent (barite) and salts (Sodium chloride, Potassium chloride and Barium chloride). The experimental data obtained in stationary and dynamic regimes were coupled with other analyzes (granulometric, DRX, XRF and IR) in order to better interpret and understand the link between the macroscopic rheological properties and the microstructure of the suspensions studied.

At first, we were interested in the characterization of local bentonite suspensions, where it was noted that the rheological properties of these suspensions increases with the increasing of bentonite concentration. The rheological behavior of these suspensions is very sensitive to pH and temperature. Therefore, Maghnia bentonite is suitable for water-based drilling fluid applications, as it exhibits very attractive rheological properties.

The rheological tests of the polymer solutions (CMC and Poly-salt), show that the CMC solutions exhibit a shear thinning behavior (for concentrations lower than 3%), and a yield stress which appears with the increase in the concentration (more than 2.5%). Poly-salt solutions exhibit non-Newtonian behavior with yield stress, which has been successfully modeled by Bingham's model with a thixotropic character that increases with concentration.

Finally, it has been showed that the addition of polymers (CMC and Poly-salt) in the bentonite suspension of Maghnia affects its rheological properties by increasing the yield stress and the flow index of clay-polymer systems. The change in the rheological properties of bentonite suspensions is governed mainly by the nature and concentration of the polymers used. It should also be noted that the addition of electrolytes to the systems (bentonite-Poly-salt) shows a degradation of the rheological properties of this fluid with increasing concentration (more than 0.4% of salt).

Keywords: Drilling fluid, rheological behavior, Algerian bentonite, Poly-salt, barite, viscoelasticity, and thixotropy.

الملخص

يعد التحكم في ريولوجيا سوائل الحفر معيارًا مهمًا للغاية لنجاح عملية التنقيب عن النفط والغاز. لذلك، فإن تصميم سوائل حفر مستقرة بخصائص ريولوجية مناسبة يمثل تحديًا كبيرًا أثناء عمليات حفر آبار النفط. العوامل الرئيسية التي تؤثر على استقرار ريولوجيا سوائل حفر المحضرة من الماء هي الطبيعة الكيميائية للمكونات المختلفة، وطبيعة وتركيز البوليمرات والأملاح المستخدمة، وسرعة ووقت التحريض بالإضافة إلى درجة الحموضة ودرجة حرارة هذه المعلمات. تساهم هذه الرسالة في فهم السلوك الريولوجي لسوائل البنتونيت، والتي تعتبر مادة محلية (قادمة من الرواسب الجزائرية لمغنية)، بمفردها وفي وجود إضافات مثل: بوليمر غير أيوني (Poly-salt)، بوليمر أيوني (كربوكسي ميثيل سلولوز)، عامل ترجيح (باريت) وأملاح (كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم وكلوريد الباريوم). تم مقارنة البيانات التجريبية التي تم الحصول عليها في الأنظمة الثابتة والديناميكية مع تحليلات أخرى (مقياس الحبيبات، DRX، XRF و IR) من أجل تفسير وفهم أفضل للعلاقة بين الخصائص الريولوجية العيانية والبنية الدقيقة للمعلقات المدروسة.

في البداية، كنا مهتمين بدراسة معلقات البنتونيت المحلية من مغنية (الجزائر) حيث لوحظ أن الخصائص الانسيابية لهذه المعلقات تزداد وفقًا لتركيز البنتونيت. السلوك الريولوجي لهذه المعلقات حساس للغاية لدرجة الحموضة ودرجة الحرارة. لذلك، فإن البنتونيت المحلية مناسب لتطبيقات مائع الحفر المائي، حيث يعرض خصائص ريولوجية جذابة للغاية.

تظهر الاختبارات لمحاليل البوليمر (CMC و Poly-salt) أن محاليل CMC تقدم سلوك ترقق القص (لتركيزات أقل من 3%)، وعتبة إجهاد تظهر مع زيادة التركيز (أكثر من 2.5%). تُظهر المحاليل الملحية المتعددة السلوك غير النيوتوني مع إجهاد العتبة، والذي تم تصميمه بنجاح بواسطة نموذج بينغهام مع طابع متغير الانسيابية يزداد مع التركيز.

أخيرًا، لقد تم الايضاح أن إضافة البوليمرات (CMC و Poly-salt) في تعليق البنتونيت لمغنية يؤثر على خصائصها الريولوجية من خلال زيادة إجهاد الخضوع ومؤشر التدفق لأنظمة البوليمر الطيني. يخضع التغيير في الخصائص الانسيابية لمعلقات البنتونيت أساسًا لطبيعة وتركيز البوليمرات المستخدمة. وتجدر الإشارة أيضًا إلى أن إضافة الإلكتروليتات إلى الأنظمة (ملح البنتونيت - بولي) يظهر تدهورًا في الخصائص الانسيابية لهذا السائل مع زيادة التركيز (أكثر من 0.4% ملح).

الكلمات المفتاحية: سوائل الحفر، السلوك الريولوجي، البنتونيت الجزائري، الملح المتعدد، الباريت، اللزوجة المرنة، الانسيابية.

Dédicaces

À mes chers parents
À ma famille
À mes amis.

Remerciements

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier en premier lieu, le bon Dieu, le tout puissant, de m'avoir donné autant de courage, de patience et de volonté pour atteindre ce but.

Je voudrais, en premier lieu, exprimer ma sincère gratitude à mon Directeur de thèse Monsieur le :

Professeur *MELLAK ABDERRAHMANE*

Pour avoir accepté, malgré ses lourdes charges pédagogiques et de recherche, en tant que Directeur de laboratoire, de suivre mes travaux de recherche, mais aussi pour sa disponibilité, son sérieux, pour ses conseils judicieux, sa rigueur dans le travail et le partage de ses connaissances scientifiques.

Je remercie également mon co-directeur de thèse, Monsieur le :

Professeur *HAMMADI LARBI*

De m'avoir proposé ce travail de recherche. Merci pour m'avoir supporté tout ce temps et d'en avoir fait de cette période, une période très utile et agréable pour moi.

Je tiens à remercier vivement le président du jury, Monsieur le ***Professeur Gaceb Mohamed***, de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance de cette thèse et d'avoir examiné ce travail de recherche. Je remercie également les membres du jury, Monsieur le ***Professeur Rechak Said*** et Monsieur le ***Professeur Benyounes Khaled***, d'avoir accepté de faire partie du jury d'évaluation de cette thèse ainsi que pour le temps consacré à l'étude de ce travail de recherche.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel de tous les laboratoires où j'ai effectué mes analyses de caractérisation physico-chimique, minéralogique et microscopique.

Je remercie également mes amis et mes enseignants de la faculté des hydrocarbures et de la chimie (ex INH).

Enfin, je voudrais remercier ma famille pour m'avoir soutenu spirituellement tout au long de ma vie.

Ilyes

Table des matières

Table des matières

| | |
|---|----|
| Introduction | 01 |
| Chapitre I : Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions | |
| I.1. Les argiles..... | 04 |
| I.1.1. Structure d'une argile..... | 04 |
| I.1.2. Classification des argiles..... | 05 |
| I.1.3. Principaux types d'argiles..... | 06 |
| I.1.4. La bentonite | 09 |
| I.1.4.1 Formation et utilisation..... | 09 |
| I.1.4.2 Microstructure de la bentonite..... | 10 |
| I.1.4.2.1 Le feuillet..... | 10 |
| I.1.4.2.2 La particule..... | 11 |
| I.1.4.2.3 L'agrégat..... | 11 |
| I.1.4.3 Types d'espaces poreux..... | 12 |
| I.1.4.4 Les différents types d'eau..... | 13 |
| I.1.4.5 Propriétés de surface des particules..... | 13 |
| I.1.5. Le système bentonite-eau..... | 15 |
| I.1.5.1. Dispersions de bentonite..... | 15 |
| I.1.5.2. Modes d'organisation des particules argileuses on suspension..... | 17 |
| I.2. Les polymères..... | 19 |
| I.2.1. Généralités..... | 19 |
| I.2.2. Le CMC..... | 21 |
| I.2.3. Le Poly-salt..... | 22 |
| I.2.4. Les Polymères en solution..... | 23 |
| I.3. Interactions dans le système argile-polymère..... | 25 |
| I.3.1 Mécanisme d'adsorption des polymères..... | 25 |
| I.3.1.1 Polymère cationique..... | 27 |
| I.3.1.2 Polymère anionique..... | 28 |
| I.3.1.3 Polymère non ionique..... | 29 |
| Références..... | 30 |
| Chapitre II : Rhéologie des fluides complexes | |
| II.1. La Rhéologie..... | 37 |
| II.1.1. Comportement rhéologique des fluides..... | 37 |
| II.1.1.1. Les fluides newtoniens..... | 37 |
| II.1.1.1. Les fluides non newtoniens..... | 37 |
| II.1.2. Modèles rhéologiques..... | 40 |
| II.1.3. La thixotropie..... | 42 |
| II.1.3.1. Définition..... | 42 |
| II.1.3.2. Description..... | 43 |
| II.1.3.2.1. Sous cisaillement..... | 43 |
| II.1.3.2.2. Au repos..... | 43 |
| II.1.3.3. Méthodes d'évaluation de la thixotropie..... | 43 |
| II.1.4. La viscoélasticité..... | 44 |
| II.1.4.1. Essai de fluage..... | 44 |
| II.1.4.2. Essai oscillatoire..... | 46 |

Table des matières

| | |
|---|----|
| II.2. Rhéologie des suspensions de bentonite..... | 49 |
| II.2.1. Facteurs affectant la rhéologie des suspensions de bentonite..... | 49 |
| II.2.1.1 Effet de la concentration..... | 49 |
| II.2.1.2. Effet du PH..... | 51 |
| II.2.1.3 Effet de la concentration en électrolyte | 53 |
| II.2.1.4 Effet d'autres paramètres..... | 55 |
| II.3. Rhéologie des solutions de polymères | 56 |
| II.4. Rhéologie des systèmes argile-polymère | 58 |
| Références..... | 62 |

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

| | |
|--|----|
| III.1. Caractérisation physico-chimique et minéralogique de la bentonite de Maghnia..... | 68 |
| III.1.1. Analyse chimique par Fluorescence des Rayons X (FRX)..... | 68 |
| III.1.2. Analyse granulométrique..... | 69 |
| III.1.3. Caractérisation minéralogique de la bentonite de Maghnia..... | 70 |
| III.1.3.1. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)..... | 70 |
| III.1.3.2. Analyse par spectroscopie InfraRouge (IR)..... | 71 |
| III.2. Caractérisation rhéologique de la bentonite de Maghnia..... | 72 |
| III.2.1. Formulation des suspensions de bentonite de Maghnia..... | 72 |
| III.2.2. Mesures rhéologiques..... | 73 |
| III.2.2.1. Effet de la concentration sur le comportement des suspensions de bentonite..... | 74 |
| III.2.2.1.1. Essais d'écoulement des suspensions de bentonite..... | 74 |
| III.2.2.1.2. Essais dynamique des suspensions de bentonite..... | 77 |
| III.2.2.1.3. Courbes d'hystérésis des suspensions de bentonite | 79 |
| III.2.2.2. Effet de la vitesse de cisaillement..... | 82 |
| III.2.2.2.1. Evolution de la viscosité apparente sous vitesse de cisaillement constante | 82 |
| III.2.2.2.2. Evolution des paramètres de structure sous cisaillement constant..... | 83 |
| III.2.2.3. Effet de la température sur la rhéologie des suspensions de bentonite..... | 88 |
| III.2.2.4. Effet de PH sur le comportement des suspensions de bentonite..... | 91 |
| Conclusion | 94 |
| Références..... | 95 |

Chapitre IV : Caractérisation des solutions de polymères

| | |
|---|-----|
| IV.1. Caractérisation des solutions de Poly-salt..... | 99 |
| IV.1.1 Analyse granulométrique du Poly-salt | 99 |
| IV.1.2. Caractérisation rhéologique des solutions de Poly-salt..... | 99 |
| IV.1.2.1. Formulation des solutions aqueuses de Poly-salt..... | 99 |
| IV.1.2.2. Protocole expérimentale..... | 100 |
| IV.1.2.3. Essais en écoulement des solutions de Poly-salt..... | 100 |
| IV.1.2.4. Etude de la thixotropie des solutions de Poly-salt..... | 103 |
| IV.1.2.5. Effet de la concentration sur la viscoélasticité de Poly-salt | 105 |
| IV.1.2.6. Effet des électrolytes sur le comportement rhéologique de Poly-salt | 107 |
| IV.1.2.6.1. Formulation des solutions de Poly-salt + électrolyte..... | 107 |
| IV.1.2.6.2. Effet du NaCl sur la rhéologie des solutions de Poly-salt..... | 108 |
| IV.1.2.6.3. Effet du BaCl ₂ sur la rhéologie des solutions de Poly-salt..... | 109 |

Table des matières

| | |
|--|-----|
| IV.1.2.6.4. Effet du KCl sur la rhéologie des solutions de Poly-salt..... | 111 |
| IV.2. Caractérisation rhéologique des solutions de carboxymethylcellulose..... | 114 |
| IV.2.1. Formulation des solutions aqueuses de CMC..... | 114 |
| IV.2.2. Protocole expérimentale..... | 114 |
| IV.2.3. Essais en écoulement des solutions de CMC..... | 114 |
| IV.2.4. Essais en oscillation des solutions de CMC..... | 118 |
| IV.2.5. Modélisation du comportement thixotrope des solutions de carboxymethylcellulose | 120 |
| IV.2.6. Effet de la température sur le comportement thixotropique de CMC..... | 125 |
| Conclusion..... | 127 |
| Références..... | 129 |

Chapitre V : Caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-aditif

| | |
|---|-----|
| V.1 Caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-CMC..... | 135 |
| V.1.1 Formulation des systèmes bentonite-CMC..... | 135 |
| V.1.2 Effet de l'ajout de CMC sur l'écoulement de bentonite..... | 135 |
| V.1.3 Etude de la viscoélasticité du système bentonite-CMC..... | 139 |
| V.1.3.1 Essais d'oscillation..... | 139 |
| V.1.3.2 Essais de fluage..... | 141 |
| V.2 Caractérisation physico-chimique et rhéologique des systèmes bentonite-Poly-salt..... | 143 |
| V.2.1 Analyse granulométrique..... | 143 |
| V.2.2 Caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-Poly-salt..... | 144 |
| V.2.2.1 Formulation des systèmes bentonite- Poly-salt..... | 144 |
| V.2.2.2 Effet de l'ajout de Poly-salt sur l'écoulement de bentonite..... | 144 |
| V.2.2.3 Boucle d'hystérésis de suspension de bentonite – Poly-salt..... | 147 |
| V.2.2.4 Évolution de la viscosité apparente sous cisaillement constant et détermination du paramètre structural du système Poly-salt – eau-bentonite..... | 148 |
| V.2.2.5 Effet des électrolytes sur le comportement rhéologique des mélanges Poly-salt-bentonite..... | 151 |
| V.2.2.5.1 Effet du CaCl ₂ | 151 |
| V.2.2.5.2 Effet du BaCl ₂ | 153 |
| V.2.3 Effet du poly-salt sur la stabilité des boues de forage..... | 153 |
| V.2.4 Analyse par spectroscopie Infra-Rouge (IR)..... | 154 |
| V.3 rhéologie des systèmes bentonite- barytine..... | 155 |
| V.3.1 Analyse granulométrique du barytine..... | 156 |
| V.3.2 Formulation des systèmes bentonite- barytine | 156 |
| V.3.3 Effet de la barytine sur les propriétés viscoélastiques de la bentonite..... | 157 |
| V.3.4 Evolution de la viscosité apparente sous cisaillement constant des mélanges barytine-bentonite..... | 159 |
| Conclusion..... | 162 |
| Références..... | 164 |

| | |
|--------------------------|-----|
| Conclusion générale..... | 168 |
|--------------------------|-----|

| | |
|----------------------------|-----|
| Travaux scientifiques..... | 171 |
|----------------------------|-----|

Liste des symboles

| | |
|--------------|--|
| \AA | Angström (unité de mesure de longueur) |
| AIPEA | Association Internationale Pour l'Etude des Argiles |
| C_e | Concentration en polymère du surnageant (mg/l) |
| c^* | Concentration de recouvrement géométrique |
| c^{**} | Deuxième concentration critique |
| C_i | Concentration initiale en polymère |
| CEC | Capacité d'Echange Cationique |
| CMC | Carboxyméthyl cellulose |
| CMVFV | Carboxyméthyl cellulose de faible masse molaire |
| CMCMV | Carboxyméthyl cellulose de moyenne masse molaire |
| CMCGV | Carboxyméthyl cellulose de grande masse molaire |
| C_{eq} | Concentration en polymère à l'équilibre |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| E_c | Energie de cohésion |
| E | Epaisseur |
| f_c | Fréquence caractéristique (Hz) |
| FRX | Fluorescence aux rayons X |
| G | Module élastique de rigidité (Pa) |
| G' | Module de conservation (Pa) |
| G'' | Module de perte (Pa) |
| G^* | Module complexe d'élasticité. |
| H-B | Herschel-Bulkley |
| HEC | Hydroxyéthylcellulose |
| IR | Infrarouge |
| J | Complaisance élastique (Pa^{-1}) |
| J_0 | Complaisance instantanée (Pa^{-1}) |
| J_1 | Complaisance du premier élément (Pa^{-1}) |
| JF | Complaisance de fluage |
| JR | Complaisance de recouvrance |
| ΔJ | Taux de recouvrance |
| k | Indice de consistance |
| M | Masse molaire moyenne. |
| Mn | Masse molaire moyenne en nombre. |
| M_w | Masse molaire moyenne en masse. |
| Mt | Montmorillonite. |
| n | Indice d'écoulement |
| nm | Nanomètre |
| p | Fractions des segments de polymère adsorbé ou "trains" |
| Pia | Pore inter-agrégat |
| Pip | Pore inter-particules |
| PVA | Polyvinyl Alcohol |
| PV | Viscosité plastique (Pa.s) |
| PN | Poly-salt-NaCl |
| PB | Poly-salt-BaCl ₂ |
| PK | Poly-salt-KCl |
| R^2 | Coefficient de détermination |

Liste des symboles

| | |
|-----------------------|--|
| SKM | Modèle cinétique structurel |
| T | Température absolue |
| t_r | Temps de relaxation (s) |
| V | Volume total de l'échantillon (l) |
| V_a | Potentiel attractif |
| V_r | Potentiel répulsif |
| V_t | Potentiel total d'interaction |
| w | Pulsation (rad/s). |
| W | Fréquence d'oscillation |
| δ | Déphasage |
| η | Viscosité de cisaillement en (Pa.s). |
| η^0 | Viscosité à cisaillement nulle (Pa.s) |
| η^∞ | Viscosité à cisaillement infini (Pa.s) |
| η_e | Viscosité apparente à l'équilibre (Pa.s) |
| η_{pl} | Viscosité plastique (Pa.s) |
| μ | Viscosité de cisaillement en (Pa.s) |
| μm | Micromètre |
| φ | Concentration |
| φ_c | Deuxième concentration critique |
| φ^* | Concentration de recouvrement géométrique |
| Γ | Quantité de produit adsorbé |
| Γ_{max} | Quantité de produit maximale adsorbé |
| τ | Contrainte de cisaillement (Pa) |
| τ_0 | Contrainte seuil (Pa). |
| τ_{odyn} | Contrainte seuil dynamique (Pa). |
| $\dot{\gamma}$ | Vitesse de cisaillement (s ⁻¹) |
| λ | Constante caractéristique du temps |
| θ | Temps de retard |
| γ_c | Déformation critique (%) |
| λ_e | Paramètre structurel à l'équilibre |
| ω | Fréquence de cisaillement |
| 2θ | Angle de diffusion |
| WBM | la boue à base d'eau (Water Based Mud) |
| OBM | la boue à base d'huile (Oil Based Mud) |

Liste des tableaux

CHAPITRE I :

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1.

Tableau I.2 : Description du polymère (CMC) utilisé.

Tableau I.3 : Description du polymère (CMC) utilisé.

CHAPITRE II :

Tableau II.1 : Effet de la concentration de bentonite (A111) sur les propriétés rhéologiques de la suspension de bentonite (A111).

CHAPITRE III :

Tableau III.1 : Composition chimique de la bentonite de Maghnia.

Tableau III.2 : Différents minéraux constituant la bentonite de Maghnia.

Tableau III.3 : Formulation des suspensions de bentonite de Maghnia.

Tableau III.4 : Evolution du seuil d'écoulement dynamique, de la déformation critique et de l'énergie cohésion en fonction de la concentration massique en bentonite de Maghnia.

CHAPITRE IV :

Tableau IV.1 : Les propriétés physiques du Poly-salt utilisé dans ce travail.

Tableau IV.2 : Formulation des solutions aqueuses de Poly-salt.

Tableau IV.3 : Taux de recouvrance en fonction de la concentration en Poly-salt.

Tableau IV.4 : Formulation des solutions de Poly-salt + NaCl.

Tableau IV.5 : Formulation des solutions de Poly-salt + BaCl₂.

Tableau IV.6 : Formulation des solutions de Poly-salt + KCl.

Tableau IV.7 : Formulation des solutions aqueuses de carboxyméthylcellulose de sodium.

Tableau IV.7 : Valeurs de k et λe en fonction du taux de cisaillement appliqué pour les deux concentrations de CMC (2 % et 4 %).

CHAPITRE V :

Tableau V.1 : Formulation des systèmes bentonite-eau-CMC.

Tableau V.2 : Paramètres du modèle de Kelvin-Voigt en fonction de la concentration massique en polymère ajoutée à la bentonite de base.

Tableau V.3 : Formulation des systèmes bentonite-eau- Poly-salt.

Tableau V.4 : Paramètres d'ajustement des données de fluage-recouvrement de la Figure V.23, avec $N=1$ dans (Eq.V.6) et (Eq.V.8).

Liste des figures

CHAPITRE I:

- Figure I.1 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium.
- Figure I.2 : Représentation schématique de la structure du Mt. (A) Vue latérale : unités de tétraèdres de Mt. (B) Vue de dessus du Mt, structure hexagonale de l'oxygène et des ligands hydroxyyles de couche octaédrique.
- Figure I.3: Structure de la montmorillonite à différentes échelles.
- Figure I.4 : Différents types de pores et unités structurelles d'une argile.
- Figure I.5 : Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite.
- Figure I.6 : Modes d'association des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) : dispersion, (b) : agrégation face-face, (c) : association bord-face, (d) : association bord-bord.
- Figure I.7 : Exemple d'une courbe de distribution de masse moléculaire classiquement rencontrée au sein d'un polymère.
- Figure I.8 : Structures de la cellulose et de la coboxyméthylcellulose de sodium.
- Figure I.9 : Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*) et la concentration critique (c^{**}).
- Figure I.10 : Représentation d'une macromolécule adsorbée sur une surface solide.
- Figure I.11 : Modes de fixation et de configuration des chaînes de polymère sur une surface solide.
- Figure I.12: Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption.
- Figure I.13 : Représentation schématique d'un polymère adsorbé en "brosse" par liaisons électrostatiques d'une de ses extrémités sur une surface solide.
- Figure I.14 : Cinétique d'adsorption du système CMC-montmorillonite.

CHAPITRE II:

- Figure II.1 : Courbe d'écoulement pour les fluides newtonien, (la contrainte (τ) en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$)).
- Figure II.2 : Représentation des principaux types de comportement rhéologiques.
- Figure II.3: Changements microstructuraux d'une dispersion colloïdale à l'origine de la rhéofluidification (shear thinning) ou du rhéo-épaississement (shear thickening).
- Figure II.4 : Evolution de la viscosité d'un matériau thixotrope en fonction du temps. Les traits en pointillé représentent les limites d'évolution de la viscosité.
- Figure II.5 : Exemple de boucle d'hystérésis. 1 et 2 représentent les courbes d'écoulement résultant respectivement d'une rampe croissante et d'une rampe décroissante.
- Figure II.6: Essai de fluage (contrainte imposée) suivi de recouvrance pour a) solide élastique, b) fluide newtonien, c) matériau viscoélastique.
- Figure II.7 : (a) : Modèle de solide viscoélastique de Kelvin-Voigt, (b) : Modèle de liquide de Maxwell.
- Figure II.8 : Essai oscillatoire pour : a) matériau élastique idéal, b) fluide visqueux idéal.
- Figure II.9 : La Viscosité apparente de la suspension de bentonite à différentes concentrations (3% en poids, 6% en poids, 12% en poids), traitée avec 4% de Na_2CO_3 , avec chauffage et agitation ($\tau = 24$ h).
- Figure II.10 : Rhéogrammes des suspensions de bentonite (de 3 à 7%) immédiatement après préparation.
- Figure II.11 : (1) : La fonction complaisance $J(t)$ en fonction du temps et pH. (2) : le Taux de recouvrance ΔJ en fonction du pH calculés.
- Figure II.12 : Module de conservation G' en fonction de la contrainte appliquée, avec une fréquence constante fixée à 1 Hz pour différentes valeurs de pH.

Liste des figures

- Figure II.13 : Courbe d'écoulement du système (BB) pour des valeurs de pH allant de 8 à 12.
- Figure II.14 : Effet de la concentration de NaCl et de BaCl₂ sur les courbes d'écoulement de la bentonite.
- Figure II.15 : Comparaison entre les effets des électrolytes, monovalents et divalents, sur les suspensions de bentonite.
- Figure II.16 : Effet du temps d'agitation sur les courbes d'écoulement des suspensions de bentonite à 6,0% en poids.
- Figure II.17 : 1) Rhéogrammes des suspensions de bentonite 7% à différentes températures. 2). Variation des paramètres rhéologiques de Herschel-Bulkley avec la température.
- Figure II.18 : La viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions de CMC.
- Figure II.19 : La viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions de HEC.
- Figure II.20: Courbes d'écoulement des systèmes bentonite 6% et PEO de différentes concentrations.
- Figure II.21 : (1). Variation de l'indice d'écoulement et de l'indice de consistance en fonction de la concentration du polymère. (2). les courbes d'écoulement des mélanges bentonite 4% et PEO (0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%)
- Figure II.22 : Les courbes d'écoulement des mélanges bentonite 5% et PEO (0%, 0.005%, 0.01%, 0.02%, 0.04%, 0.08%).

CHAPITRE III:

- Figure III.1 : Distribution granulométrique des particules de la bentonite de Maghnia.
- Figure III.2 : Diffraction des Rayons X (DRX) de la bentonite de Maghnia.
- Figure III.3 : Spectres InfraRouge (IR) de la bentonite de Maghnia.
- Figure III.4 : Rhéomètre à couple de rotation imposé RS600.
- Figure III.5 : Géométrie cône-plane du Rhéomètre RS600.
- Figure III.6 : Courbe d'écoulement de la bentonite de Maghnia pour différentes concentrations massique (4%, 5%, 6%, 8% et 10%).
- Figure III.7 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la concentration massique en bentonite de Maghnia.
- Figure III.8 : Evolution de l'indice de consistance et de l'indice d'écoulement en fonction de la concentration massique.
- Figure III.9 : Module élastique et visqueux en fonction de la contrainte et fréquence 1 Hz (concentration 4, 6, 8, et 10% de bentonite de Maghnia).
- Figure III.10 : Rhéogrammes obtenus suivant une montée – un palier – une descente de vitesse.
- Figure III.11 : Surface de la thixotropie en fonction de la concentration (4, 6, 8 et 10%) de la bentonite de Maghnia.
- Figure III.12 : Variation de la viscosité apparente en fonction du temps à taux de cisaillement constant (Concentration massique de 6% en bentonite) à 20°C
- Figure III.13: Evolution de la contrainte de cisaillement initiale en fonction du taux de cisaillement (Concentration massique en bentonite 6%) à 20°C.
- Figure III.14 : Variation de viscosité d'équilibre et initiale en fonction de la vitesse de cisaillement.
- Figure III.15: Partie linéaire de la courbe $\frac{1}{\eta - \eta_e}$ en fonction du temps de cisaillement t' , pour différentes vitesses de cisaillement appliquées pour une concentration massique de 6% en bentonite
- Figure III.16: Evolution des paramètres a_1 et K_2 en fonction de la vitesse de cisaillement (concentration massique de 6% en bentonite)
- Figure III.17: Variation de λ_e en fonction de la vitesse de cisaillement (Concentration massique de 6% en bentonite).
- Figure III.18: Évolution du paramètre structurel (λ) en fonction du temps de cisaillement pour différentes vitesses de cisaillement.

Liste des figures

- Figure III.19 : Courbe d'écoulement de bentonite (4 %) pour différentes températures (15, 25, 35, 40 et 45°C)
- Figure III.20 : Evolution du seuil d'écoulement des suspensions de bentonite de Maghnia (6%) en fonction de la température.
- Figure III.21 : Evolution des paramètres rhéologique (l'indice de consistance et l'indice d'écoulement) de la suspension de bentonite de Maghnia (6%) en fonction de la température.
- Figure III.22 : Courbes d'écoulement de suspension de bentonite (6%) pour différents pH (0.5, 6, 7.2, 8.3, 9.5, 11.4) à 20°C.
- Figure III.23 : Evolution des paramètres rhéologiques (η_0 , η_∞) du modèle de Cross modifié des suspensions de bentonite en fonction du PH.
- Figure III.24 : Evolution des paramètres rhéologiques (τ_0 , m) du modèle de Cross modifié des suspensions de bentonite en fonction du PH.

CHAPITRE IV:

- Figure IV.1 : Distribution granulométrique du Poly-salt.
- Figure IV.2 : Courbes d'écoulement des solutions de Poly-salt pour différentes concentrations massique (1,5 ; 2 ; 2,5 et 4 %).
- Figure IV.3 : Courbes d'écoulement des solutions de Poly-salt pour différentes concentrations massique (6 ; 8 et 10%)
- Figure IV.4 : Variation du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique en fonction de la concentration massique en Poly-salt.
- Figure IV.5 : Boucles d'hystérésis des solutions de Poly-salt (1.5 ; 2 ; 2.5 et 4%).
- Figure IV.6 : Boucles d'hystérésis des solutions de Poly-salt (6 ; 8 et 10%).
- Figure IV.7 : Surface de thixotropie en fonction de la concentration de Poly-Salt.
- Figure IV.8 : Essais de fluage à différentes concentration de Poly-salt (6, 8 et 10%).
- Figure IV.9 : Effet de NaCl sur le seuil d'écoulement et la viscosité plastique de Poly-salt.
- Figure IV.10 : Courbes d'écoulement des solutions de Poly-salt (2%) pour différentes quantité BaCl₂ après 24h de préparation.
- Figure IV.11 : Effet de BaCl₂ sur le seuil d'écoulement et la viscosité plastique de Poly-salt.
- Figure IV.12 : Courbe d'écoulement des solutions de Poly-salt (2%) pour différentes quantité **KCl** (0, 0.2, 0.4, .06, 0.8 et 1%), après 24 h de préparation.
- Figure IV.13 : Effet de NaCl sur le seuil d'écoulement et la viscosité plastique de Poly-salt.
- Figure IV.14 : Effet de KCl sur le seuil d'écoulement de Poly-salt.
- Figure IV.15 : Les chaînes de polymère en solution : (a), en absence de sel. (b), en présence de sel.
- Figure IV.16 : Courbe d'écoulement pour les solutions de CMC pour différentes concentrations massique (1 ; 1,5 ; 2 et 2,5) Données corrélées par le modèle d'Ostwald de Wael.
- Figure IV.17 : Courbe d'écoulement pour les solutions de CMC pour différentes concentrations massique (3 ; 3,5 ; 4 et 5%), Données corrélées par le modèle de Herschel-Bulkley.
- Figure IV.18 : Variation de l'indice d'écoulement (n) et de la consistance (k) en fonction de la concentration de CMC en solution aqueuse.
- Figure IV.19 : Variation du seuil d'écoulement en fonction de la concentration de CMC en solution aqueuse.
- Figure IV.20 : Variation du module élastique G' et visqueux G'' de carboxymethylcellulose de sodium (CMC) en fonction de la fréquence pour Cinq concertations massique (0,8; 1 ; 1.5 ; 2 et 2,5%) en CMC.
- Figure IV.21 : Variation de la fréquence caractéristique et du temps de relaxation en fonction de la concentration massique en CMC.

Liste des figures

- Figure IV.22 : Données de viscosité apparente de 2% w/v CMC en fonction du temps de cisaillement à 20°C pour un cisaillement constant différent (100 s-1, 150 s-1, 200 s-1, 250 s-1 et 300 s-1) . La ligne continue correspond à l'ajustement de la courbe à l'équation 5 où $n = 2$.
- Figure IV.23 : Données de viscosité apparente de 4% w/v CMC en fonction du temps de cisaillement à 20°C pour un cisaillement constant différent (150 s-1, 200 s-1, 250 s-1, 350 s-1 et 350 s-1). La ligne continue correspond à l'ajustement de la courbe à l'équation 5 où $n = 2$.
- Figure IV.24 : Test du modèle cinétique structurel de second ordre, (Eq.IV.14), pour une concentration de CMC de 2% wt.
- Figure IV.25 : Test du modèle cinétique structurel de second ordre, (Eq.IV.14), pour une concentration de CMC de 4% wt.
- Figure IV.26 : Rhéogrammes obtenus suivant une montée – un palier – une descente de vitesse de 5% CMC pour différentes températures (10, 20, 40, 60 et 80%) et 5% de CMC.
- Figure IV.27 : Surface de la thixotropie de 5% CMC en fonction de la température.

CHAPITRE V:

- Figure V.1 : Courbe d'écoulement des mélanges de bentonite de Maghnia (4%)-CMC (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2%).
- Figure V.2 : Variation du seuil d'écoulement de bentonite (4%)-CMC en fonction de la concentration massique en CMC (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2%).
- Figure V.3 : Schéma représentatif des particules de bentonite enrobées par le CMC.
- Figure V.4 : Variation de l'indice de consistance et d'écoulement de bentonite (4%)-CMC en fonction de la concentration massique en CMC (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2%).
- Figure V.5 : Evolution du module élastique et visqueux des mélanges bentonite de base-CMC en fonction de la contrainte à 1Hz (Concentration en CMC de 0,5 ; 1 ; 1,5 ; et 2%).
- Figure V.6 : Courbes de fluage-recouvrance bentonite de Maghnia-CMC (concentrations 0, 0.5, 1, 1.5 et 2%).
- Figure V.7 : Distribution granulométrique de la bentonite et du Poly-salt.
- Figure V.8 : Courbes d'écoulement du mélange bentonite-poly salt ajustées par le modèle Cross modifié.
- Figure V.9 : Variation de la contrainte seuil et du temps caractéristique du système Poly-salt - eau- bentonite à différentes concentrations de Poly-salt (0, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 %).
- Figure V.10 : Variation de la viscosité à taux de cisaillement nul (η_0) et de la viscosité à taux de cisaillement infini (η_∞) du système Poly-salt - eau-bentonite à différentes concentrations de Poly-salt (0,0.4, 0.6, 0.8 et 1%).
- Figure V.11 : Boucle d'hystérésis du système Poly-Salt - eau-bentonite à différentes concentrations de Poly-salt (0,0.4, 0.6 et 0.8%).
- Figure V.12 : La surface thixotropique du système Poly-salt-bentonite en fonction du Poly-Sel ajouté.
- Figure V.13 : La viscosité apparente des mélanges Poly-salt eau-bentonite en fonction du temps de cisaillement pour différentes concentrations de Poly-salt ajouté, et pour un cisaillement constant 25 s-1.
- Figure V.14 : La viscosité apparente des mélanges Poly-salt eau-bentonite en fonction du temps de cisaillement pour différentes concentrations de Poly-salt ajouté, et pour un cisaillement constant 50 s-1.
- Figure V.15 : Variation de la constante de vitesse (k) et du paramètre structurel d'équilibre (λ_e) en fonction de la quantité de Poly-salt ajoutée au système Poly salt-bentonite et pour les deux taux de cisaillement appliqués.
- Figure V.16 : Courbes d'écoulement des mélanges bentonite-Poly-salt- CaCl2
- Figure V.17 : Variation du seuil d'écoulement du mélange bentonite-Poly-salt en fonction de l'ajout de CaCl2.
- Figure V.18 : Variation de l'indice de consistance et d'écoulement du mélange bentonite-Poly-salt en fonction de l'ajout de CaCl2.

Liste des figures

- Figure V.19 : Variation du seuil d'écoulement, de l'indice de consistance et d'écoulement du mélange bentonite-Poly-salt en fonction de la dose de BaCl₂.
- Figure V.20 : Effet de Poly-salt sur la stabilité de la boue de forage
- Figure V.21 : Spectre IR de la bentonite et système Poly-salt-bentonite
- Figure V.22: Distribution granulométrique de la bentonite et du barite
- Figure V.23 : La complaisance en fonction du temps dans l'essai de fluage et de récupération à différents ratios de quantité ajoutée dans la bentonite de base (0, 1, 2, 3 et 4 g). Les lignes pleines correspondent à la courbe d'ajustement au modèle Kelvin-Voigt généralisé.
- Figure V.24 : La viscosité apparente des mélanges barytine-bentonite en fonction du temps de cisaillement, pour différentes quantités de barytine ajoutées dans la bentonite (4%) et pour un cisaillement de 0,5 s⁻¹.
- Figure V.25 : La viscosité apparente des mélanges barytine-bentonite en fonction du temps de cisaillement, pour différentes quantités de barytine ajoutées dans la bentonite (4%) et pour un cisaillement de 0,8 s⁻¹.
- Figure V.26 : Variation de la constante de vitesse k et du paramètre structurel d'équilibre λ_e en fonction de la quantité de barytine ajoutée dans la bentonite de base (4%) et pour les deux taux de cisaillement appliqués
- Figure V.27 : Evolution du Paramètre structurel en fonction du temps à 20°C pour différentes quantités de barytine ajoutée dans la bentonite pour un taux de cisaillement de 0,8s⁻¹.

INTRODUCTION

Introduction

L'extraction de pétrole brut des réservoirs devient de plus en plus difficile en raison de divers facteurs, notamment les problèmes rencontrés pendant le forage des puits et qui conduit parfois à l'abandon du puits ou à augmenter le prix du mètre foré de manière excessive à cause des charges nécessaires pour résoudre ces problèmes. Le processus de forage est réussi lorsque le fluide de forage utilisé dans ce processus est efficace.

La méthode de forage pour les puits de pétrole et de gaz consiste à forer un trou télescopique de la surface au réservoir, qui peut être à des milliers mètres de la surface et de profil vertical ou dévié. Le forage est réalisé à l'aide d'un trépan de forage connecté à un long train de tiges de forage. En appliquant un poids et une rotation sur le trépan, le trépan écrase la roche en petits fragments, les déblais (cuttings). Le fluide de forage, ou «boue de forage» dans l'usage courant des spécialistes, circule depuis la surface, à travers la tige de forage jusqu'à la face du trépan et remonte les déblais générés et les ramènent à la surface, où des équipements de séparation mécaniques (tamis vibrant, dessableur, dessilteur, mud cleaner) retire les déblais du fluide de forage qui sont rejetés dans le bournier et la boue propre est renvoyée, à l'aide de pompes puissantes, vers le puits de forage.

Les fluides de forage remplissent des fonctions supplémentaires ; principalement, ils contrôlent les pressions souterraines, stabilisent la roche exposée, empêchent la contamination des fluides d'hydrocarbures des formations souterraines, assurent le refroidissement et la lubrification du trépan. De tels fluides doivent être conçus de manière à pouvoir fonctionner efficacement dans des environnements difficiles, et il faut s'assurer qu'ils n'endommagent pas les formations forées.

Dans l'industrie du forage de puits de pétrole et de gaz, les fluides de forage sont très complexes et sont préparés à l'aide de certains additifs pour fournir les propriétés rhéologiques souhaitées pour des méthodes de forage et des conditions de réservoir spécifiques. Ils sont généralement classés en boue à base d'eau (WBM) ou boue à base d'huile (OBM). En plus d'assurer les exigences techniques pour la sélection d'un fluide de forage optimal, la sécurité environnementale dans les zones de forage doit être respectée, d'où la tendance actuelle à utiliser les boues à base d'eau (WBM).

Les fonctions assurées par les fluides de forage sont impactées différemment en modifiant les propriétés rhéologiques et de filtration de la boue. Par conséquent, les ingénieurs de boue ne peuvent pas concevoir un fluide magique avec des propriétés supérieures qui surmontent tous les problèmes simultanément. Cela signifie que d'autres fonctions sont affectées lorsque les ingénieurs conçoivent une boue pour une tâche spécifique. Par exemple, augmenter la densité de boue pour surmonter une éruption entraîne de graves dommages à la formation et une vitesse de pénétration lente. Par conséquent, la priorité basée sur le type de fonction, son importance et l'influence des propriétés de la boue sur d'autres fonctions sont les clés de la conception de la boue. Des conceptions médiocres des fluides de forage causent de nombreux problèmes pendant les opérations de forage, car elles constituent une partie essentielle de ces opérations. Par conséquent, l'étude de l'effet de chaque additif sur le comportement de ces fluides est nécessaire afin que ces fonctions puissent être remplies.

Dans les fluides de forage à base d'eau, on utilise généralement la bentonite pour donner du corps, des polymères comme viscosifiant et réducteur de filtrat, des électrolytes et des produits alourdisant pour augmenter la densité des fluides. Le mélange de ces composants forme une suspension colloïdale. La mise en œuvre de ces dernières nécessite le contrôle de leur métastabilité et leur écoulement, ce qui fait appel à l'étude des différents comportements rhéologiques.

Introduction

À ce sujet, notre travail de thèse a pour objectif de contribuer à la connaissance de la structure et à la compréhension du comportement rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia afin de valoriser les produits locaux en vue de favoriser leur utilisation dans le secteur de l'industrie des hydrocarbures. Ainsi, on a étudié l'effet d'un polymère non ionique (utilisé dans les formulations des fluides de forage comme un réducteur de filtrat) et d'un produit alourdissant sur le comportement rhéologique des boues à base d'eau. Des techniques d'investigations sont mises en œuvre pour la bonne compréhension des grandeurs rhéologiques et de la microstructure des mélanges.

Afin de satisfaire à cet objectif, cette thèse s'articule autour de cinq chapitres :

Les deux premiers chapitres présentent un état de connaissance d'un point de vue théorique et expérimental sur : la microstructure de la bentonite et leurs propriétés en suspension colloïdale, les polymères utilisés dans les fluides de forage, les interactions dans le système argile-eau-polymère et sur la rhéologie de ces fluides complexes.

Le troisième chapitre décrit la rhéologie des suspensions de bentonite de Maghnia, leurs comportements en écoulement, viscoélastique et thixotrope ainsi que les facteurs influençant la rhéologie de ces systèmes. L'étude et la compréhension des caractéristiques rhéologiques des suspensions de bentonite de Maghnia dans l'eau, facilitera par la suite l'étude des mélanges bentonite-polymère-eau.

Le quatrième chapitre est consacré à la rhéologie des solutions aqueuses de polymère. Il est composé de deux parties principales : La première est dédiée à l'étude expérimentale des solutions aqueuses de CMC utilisées souvent comme additif dans les boues de forage. La deuxième partie est pour la caractérisation d'un polymère non ionique (Poly-salt) utilisé comme réducteur de filtrat dans les formulations des boues dans les chantiers algériens.

Le chapitre cinq repose sur l'étude expérimentale de l'effet de l'ajout d'additifs sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia. Ce chapitre s'articule autour de trois parties principales:

- La première partie est une caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite (sans et avec CMC), afin de mettre en évidence l'effet de l'ajout d'additifs anionique sur la rhéologie des suspensions d'argile et de comprendre l'origine microscopique du comportement rhéologique observé.
- Dans la deuxième partie, un nouveau type de polymère est utilisé dans les formulations des fluides de forage à base de bentonite de Maghnia. Il s'agit d'étudier l'effet de l'ajout de Poly-salt (polymère neutre) sur la rhéologie des suspensions de bentonite de Maghnia en fonction des différentes concentrations d'additifs.
- Enfin, la troisième partie est consacrée à l'effet de l'addition de la barytine sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite. Elle permet la mise en évidence l'influence de l'ajout de la barytine sur les propriétés viscoélastiques des suspensions de bentonite suivi d'une étude sur le comportement thixotrope du mélange Bentonite-Barytine.

CHAPITRE : I

Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

Chapitre I

Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

Notre travail est principalement focalisé sur l'étude du comportement rhéologique des systèmes argile-polymère. En effet, la connaissance des différents matériaux s'avère indispensable. Dans ce chapitre, nous allons d'abord rappeler la description des différents matériaux argileux, leurs classification et leurs principaux types, suivis d'une présentation bibliographique sur la microstructure de la bentonite et de ses propriétés de surface. Ensuite, nous allons aborder : quelques définitions sur les polymères, les différents polymères utilisés dans ce travail et leurs utilisations dans les fluides de forage ainsi que les solutions de polymères. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux interactions dans le système eau – bentonite – polymère, notamment sur les mécanismes d'adsorption des différents types de polymères (anionique, cationique et neutre) sur la surface des particules argileuses.

I.1. Les argiles

L'argile est un matériau employé par l'homme depuis des millénaires dans la confection des poteries et pour l'habitation. De nos jours, Les argiles présentent un intérêt croissant car leurs applications industrielles ne cessent de se diversifier (pharmacie, cosmétique, chimie, traitements des eaux usées, génie civil, agroalimentaire...) [1]. Elles sont également utilisées dans l'industrie pétrolière et permettent, du fait de leurs propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences de forage tel que la stabilité de l'ouvrage et l'évacuation des déblais [2]. Elle représente le composant principal des fluides de forage à base d'eau [8].

I.1.1. Structure d'une argile

Les argiles sont des silicates simples ou complexes d'aluminium, de magnésium et/ou de fer [2]. Elles peuvent être de différentes couleurs, quel que soit leur type. Cela est dû à la présence soit du fer ou de différents contaminants ; en faible quantité ; ce qui n'interfère en rien les propriétés physico-chimiques de l'argile.

La plupart des minéraux argileux sont en forme de feuillets, d'où leur nom de phyllites ou phyllosilicates [3]. Il existe d'autres minéraux argileux (les pseudo-phyllites), dits fibreux, qui sont composés de rubans alternants en brique creuse [4]. Dans le cas des minéraux argileux appartenant à la famille des phyllosilicates, les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1[5]. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [6]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentées sur la Figure I.1 [7].

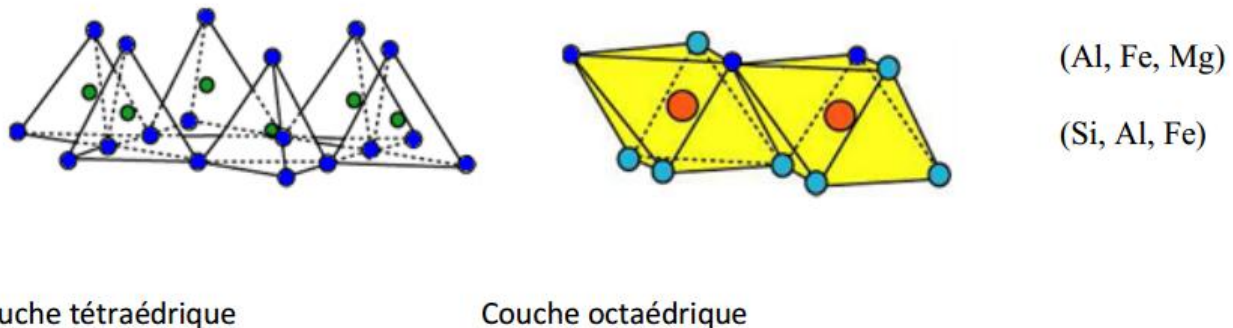


Figure I.1 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium [7].

La structure des phyllosilicates est composée de deux couches [2 ; 8] :

- ✓ **Couche tétraédrique** : cette couche est formée de tétraèdre SiO_4 dont les sommets sont des oxygènes (O^{2-}). Un ion de silicium (Si^{+4}) se trouve au centre, à égale distance des oxygènes, qu'il peut être remplacé par un ion d'aluminium (Al^{+3}). Les tétraèdres sont assemblés de façon à former un réseau hexagonal partageant trois atomes d'oxygène. Les sommets des tétraèdres pointent tous dans la même direction. l'épaisseur d'une couche tétraédrique est de l'ordre de trois (3) Å.
- ✓ **Couche octaédrique** : cette deuxième couche est formée d'octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$. Les octaèdres s'assemblent en partageant les atomes d'oxygène (O) ou les (OH). L'aluminium

peut être remplacé par le magnésium (Mg) ou le fer (Fe). L'épaisseur d'une couche octaédrique est de quatre (4) Å.

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle "espace interfoliaire" (Figure I.2). Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par (Al^{+3}) (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée "dioctaédrique". Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle "trioctaédrique".

La stabilité du feuillet est assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est Si^{4+} , mais de fréquentes substitutions ont lieu avec Al^{+3} et, plus rarement, avec (Fe^{+3}). Les sites octaédriques, quant à eux, sont généralement occupés par les cations (Al^{+3}), éventuellement substitués par le (Fe^{+3}), (Fe^{+2}), (Mg^{+2}) ou (Li^{+1}) dans les sites octaédriques. Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [2 ; 3].

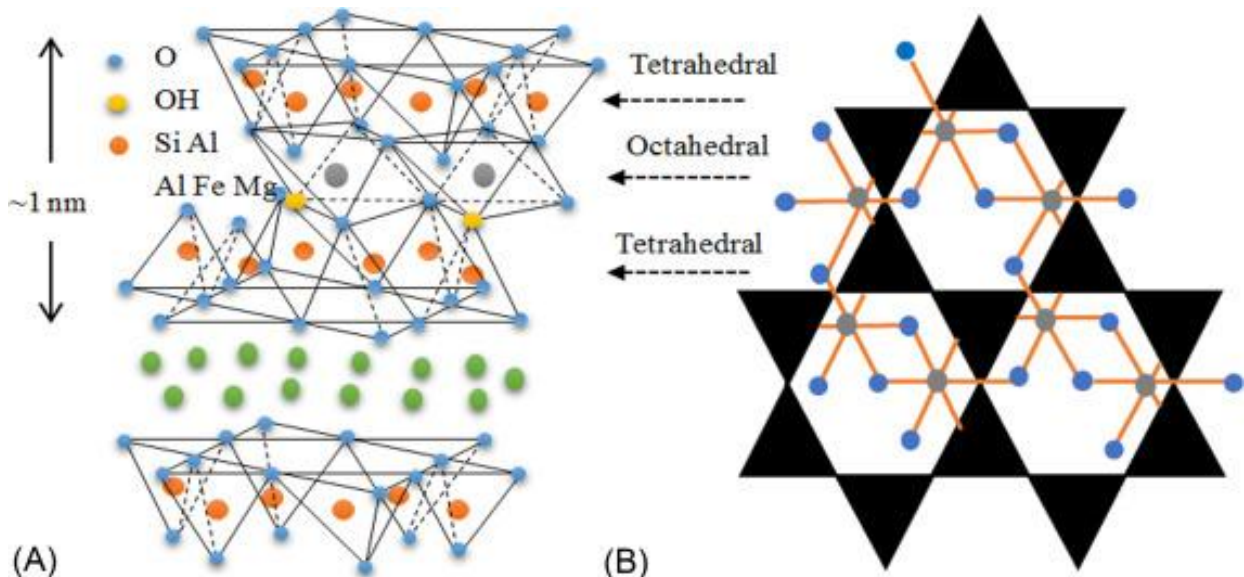


Figure I.2 : Représentation schématique de la structure du Mt. (A) Vue latérale : unités de tétraèdres de Mt. (B) Vue de dessus du Mt, structure hexagonale de l'oxygène et des hydroxyles de la couche octaédrique [45].

Les différentes argiles appartenant à la famille des phyllosilicates se distinguent par le taux d'occupation des sites octaédriques, le lieu des substitutions isomorphes, le caractère ordonné ou désordonné de ces substitutions, la charge de la maille et le type de cation compensateur [9]. C'est cette classification et la place occupée par la montmorillonite au sein de cette classification, que nous exposons par la suite.

I.1.2. Classification des argiles

Différents modèles de classification des phyllosilicates existent. Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) suivie par celle de Pédro en 1994 [10], ont conduit à une classification présentée dans le Tableau I.1 qui se base sur l'utilisation des critères suivants [3] :

Chapitre I : Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

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

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1[3].

Tableau I.1. Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1[3].

| <i>feuillet</i> | <i>Charge par maille</i> | <i>Diocatédrigue</i> | <i>Trioctatédrigue</i> |
|-----------------|--------------------------|------------------------|------------------------|
| 1 :1 | 0 | Kaolinite | Antigorite |
| | #0 | | Berthierines |
| | #0 | Pyrophyllites | Talc |
| 2 :1 | 0.4 à 1.2 | <i>Sméctites</i> | |
| | | <i>Montmorillonite</i> | Hectorite |
| | | Beidellite | Saponite |
| | 1.2 à 1.8 | Illites | Vermiculites |
| | 2 | Mica | |
| | | Muscovite | Phlogopite |
| | 4 | Margarite | Clintonite |

Une autre classification est déduite, on se basant sur l'épaisseur et la structure du feuillet, nous à permet de distinguer quatre 4 familles :

- ✓ **Minéraux à 7 Å**: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O (une couche tétraédrique de 3 Å et une couche octaédrique de 4 Å) ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- ✓ **Minéraux à 10 Å**: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T (deux couches tétraédriques et une couche octaédrique) ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- ✓ **Minéraux à 14 Å**: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T (deux couches tétraédriques et une couche octaédrique) et de couches octaédriques interfoliaire.
- ✓ **Minéraux interstratifiées** : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argile appartenant aux groupes ci-dessus.

I.1.3. Principaux types d'argiles

Parmi les minéraux argileux présentés dans le tableau précédent voici les minéraux les plus connus :

I.1.3.1. Les kaolinites

Il s'agit d'une argile de type 1:1 (une couche tétraédrique et une couche octaédrique), d'épaisseur de sept (7) Å avec une charge apparente souvent nulle [11]. Le feuillet est toujours neutre,

Chapitre I : Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

dioctaédrique et alumineux, de composition $[(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4]$ par demi-maille. De ce fait, il n'y a donc pas d'espace interfoliaire, les feuillets sont liés par des liaisons de type de Van der Waals ou hydrogène entre les groupes hydroxyle présents à la surface des couches octaédriques et les atomes d'oxygène des couches tétraédriques. Les kaolinites ne présentent donc pas de propriétés de gonflement [12]. 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 [3].

I.1.3.2. Les pyrophyllites-Talcs

Ces argiles de type 2 :1 (deux couches tétraédriques et une couche octaédrique), ils ont une charge de feuillet nulle, car ces argiles ne présentent pas de substitution des ions (+) (les cations). Les espèces les plus courantes sont les pyrophyllites [12].

I.1.3.3. Les smectites

C'est la famille la plus importante de toutes les familles des argiles, ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1) [13]. Cette famille englobe plusieurs minéraux, les plus importants sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [3]. Les smectites sont composées de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont-elles mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure du type "jeu de cartes". L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å [14].

Ces argiles ont une charge de feuillet élevée, cette dernière est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative [15] et dépendante du pH [16]. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme de "argiles gonflantes" [3]. Les cations compensateurs n'étant pas bloqués dans la structure du feuillet, mais fixées en surface dans l'espace interfoliaire et peuvent être échangées [12].

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédrique du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium qui occupe le site tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectites dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite).

Les autres smectites sont trioctaédriques, dans ce cas tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici.

Chapitre I : Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées [14]. Selon la nature des cations échangeables, les smectites peuvent être classifiées comme calciques ou sodiques [2].

I.1.3.4. Les illites

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium [17]. Pour cette famille d'argile, la charge provient principalement de substitutions dans les couches silicatées, donc plus proches de la surface, ce qui confère alors à ces argiles des propriétés d'adsorption d'ions relativement différentes de celles des smectites, notamment au niveau de la spécificité des sites [14].

La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassiums) ne sont que très faiblement échangeables, liant très étroitement les feuillets entre eux et empêchant ainsi le minéral de gonfler en présence d'eau. L'illite a une capacité d'échange cationique faible ce qui empêche l'hydratation des espaces interfoliaires [17]. Elle est comprise entre 10 et 40 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile, cette capacité est alors beaucoup plus faible que celle des smectites malgré sa charge structurale plus élevée [14].

I.1.3.5. Les micas

Ce sont des argiles de type 2 :1. Sa charge, qui est due à la substitution d'un (Si^{4+}) par (Al^{3+}) dans la couche tétraédrique, est voisine de 1 milliéquivalent. Elle est compensée par un cation potassium (K^+), sous forme anhydre, localisé à l'aplomb de deux cavités hexagonales, favorisant un empilement de feuillets [12]. Dans le cas des micas, la localisation des substitutions isomorphes dans la couche tétraédrique ainsi que le fort déficit de charges créent des liaisons très fortes entre les ions compensateurs et les feuillets, qui empêchent l'hydratation des cations. Cependant dans le cas des micas, la quantité d'ions adsorbée reste faible malgré une plus forte densité surfacique de charge. Ceci est dû aux fortes interactions entre feuillets, dus à la localisation des substitutions isomorphes dans la couche tétraédrique. Ce phénomène empêche l'hydratation des cations, l'ouverture des galeries interfoliaire, et donc l'aptitude à l'échange cationique des micas [9].

I.1.3.6. Les vermiculites

Cette argile fait partie de la famille des argiles de type 2 :1, mais présente une charge de feuillet plus élevée [12]. Dans le cas de cette famille, le plus faible déficit de charge permet l'hydratation des cations compensateurs mais les forces électrostatiques attractives, développées entre la couche ionique et deux feuillets maintenus face à face, ne peuvent pas être surpassés par l'adsorption d'eau libre dans la galerie interfoliaire. Les substitutions octaédriques favorisent le gonflement car l'interaction que les feuillets développent, alors, avec les cations compensateurs est réduite par un effet d'écran de la couche tétraédrique [9].

I.1.3.7. Les chlorites

Cette argile de type 2 :1 est formée de feuillets séparés d'une couche octaédrique d'hydroxyde d'aluminium. L'ensemble feuillet-couche interfoliaire a une épaisseur de 14 Å. Ce type de matériau n'est pas expansible. L'espèce dioctaédrique la plus fréquente est la donbassite et le clinochlore [12].

I.1.3.8. Les argiles fibreuses

Ces espèces sont de type 2 :1. Elles présentent des feuillets ayant une extension latérale limitée. Les feuillets forment donc des rubans de section rectangulaire liés à quatre rubans voisins par les arêtes. Elles forment ainsi une structure rigide de rubans et de canaux. Les principales espèces sont la sépiolite et l'attapulгите ou paligorskite [11].

Nous allons restreindre notre champ d'études à la montmorillonite, car c'est cette smectite que nous allons utiliser pour la préparation des systèmes argile /polymère.

I.1.4. La bentonite

L'argile qui fait l'objet de notre travail est connue sous le nom de "bentonite". Le terme bentonite a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. Ce terme a ensuite été étendu aux matériaux naturels dont la composition et les propriétés sont dominées par les sméctites [19].

La bentonite désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des sméctites) [13], avec des minéraux inorganiques [1; 21]. Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes. Cependant, il convient de souligner qu'une bentonite peut être composée de sméctites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [22]. Les bentonites de haute qualité peuvent contenir jusqu'à 80% de montmorillonite.

I.1.4.1. Formation et utilisation

Les bentonites sont issues de l'altération de produits du volcanisme soit par sédimentation de cendres en milieu lacustre ou lagunaire soit par altération des roches volcaniques sous forme de filons. À partir de la nature d'eau dans laquelle se dépose la roche volcanique, on distingue la bentonite sodique qui résulte à partir des cendres déposées dans l'eau de mer et la bentonite calcique qui est formée par des cendres déposées dans l'eau douce. Il peut y avoir aussi, une bentonite qui dérive de l'altération des roches siliceuses comme le basalte et le granite [9].

Théoriquement, les bentonites sont des roches constituées de plus de 50 % de sméctites. De nombreux autres minéraux, témoins des roches originelles, néoformées ou transportées peuvent y être associées. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels tels que : les boues de forage, pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire etc... [1 ; 2 ; 23]. Elle est utilisée sous de nombreuses formes depuis le simple concassage du matériau jusqu'à son extraction et son traitement approfondi [24].

Le prix relativement bas ainsi que les propriétés physiques de la bentonite lui ont donné la popularité d'avoir cette grande variété d'applications. À l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une suspension eau-argile. L'origine de l'usage de la boue est sans aucun doute les forages pétroliers. En particulier, les sméctites (contenues dans les bentonites) permettent, du fait de leurs propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences du forage, telles que l'évacuation des déblais (cuttings), la stabilité de l'ouvrage et le maintien des fluides indésirables des formations traversées (par imprégnation du terrain et par formation d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) [4 ; 25].

Les réserves actuelles de la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) sont estimées à 8,2 millions de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes.

Elles représentent les gisements de bentonite les plus importants en Algérie qui se trouvent dans la partie ouest du pays [26].

I.1.4.2. Microstructure de la bentonite

Il est bien documenté que le comportement macroscopique des argiles est principalement lié à sa microstructure [27]. Pour cette raison, beaucoup de recherches ont été menées sur la microstructure des matériaux à base de bentonite qui est constituée essentiellement de montmorillonite [5; 13]. Il a une structure de phyllosilicates 2: 1, ce qui signifie que sa couche octaédrique d'aluminium (Al) est comprise entre deux couches tétraédriques de silicium coordonnées avec l'oxygène. L'architecture moléculaire est également appelée structure (TOT) [13]. Le caractère hydrophile de la montmorillonite est attribué à la présence des cations hydratables dans l'intercalaire ou l'espacement des galeries de la structure tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (TOT) [5].

Selon plusieurs auteurs, trois unités structurales composent la phase solide des systèmes argileux et en particulier les montmorillonites. Le Pluart et al. (2004) [28], ont proposé une échelle d'observation des trois niveaux d'organisation ce qu'on a repris sur la Figure I.3. Le feuillet (15-25 Å), la particule (200- 1500Å) et l'agrégat (1,5-16 µm) [30].

I.1.4.2.1. 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 [3]. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi maille dans les directions x et y, Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante.

Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille [9]. Les feuillets sont composés essentiellement des atomes de silicium, oxygène, aluminium et de magnésium.

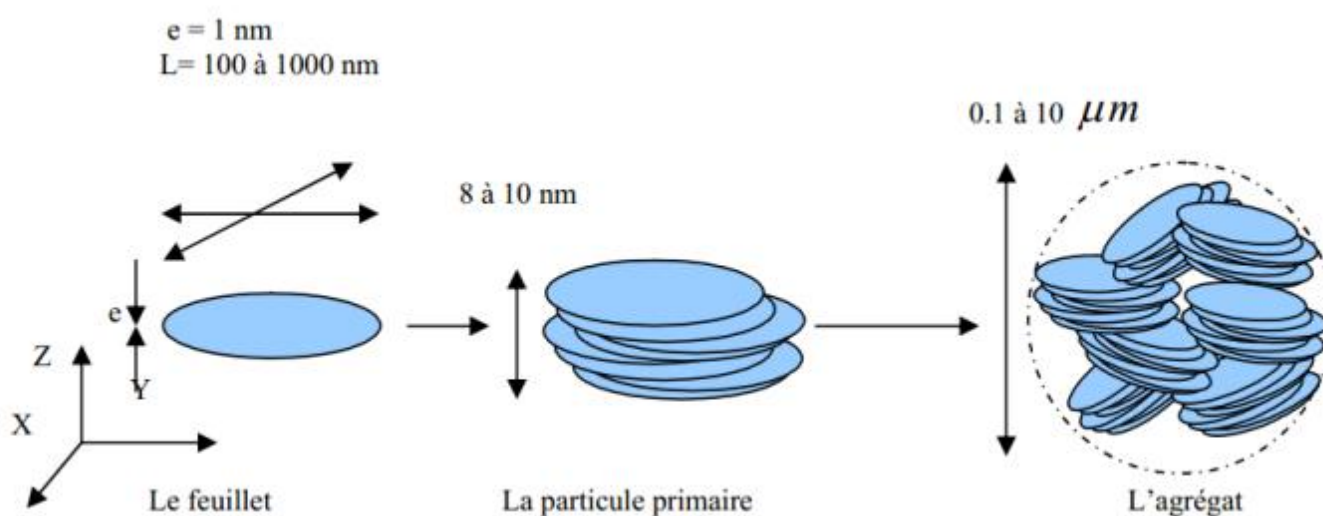


Figure I.3 : Structure de la montmorillonite à différentes échelles [28].

Macroscopiquement, la bentonite forme une structure atomique neutre. Mais à l'échelle microscopique, des substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets en remplaçant, par exemple, certains aluminiums par des atomes de charge inférieure comme par exemple le magnésium (Mg^{+2}). Un déficit de charge du feuillet apparaît et il est nécessaire d'insérer des cations compensateurs dans la structure, pour obtenir un composé neutre. Les cations compensateurs les plus communes pour la montmorillonite naturelle sont le sodium (Na^+) et le calcium (Ca^{+2}) [5]. Certaines impuretés, telles que du potassium, peuvent se trouver sous forme de traces dans ce composé [19]. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations [6].

I.1.4.2.2. La particule

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques et parallèles à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet [3].

Les particules font généralement de 8 à 10 nanomètres d'épaisseur (Figure I.3). Leur taille est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer [9].

La structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets montre qu'elle peut être ordonnée (distance interfeuillet constante) ou désordonnée (distance interfeuillet variable) [12]. Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules. Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé particule primaire. Il s'agit d'une particule monocristalline qui correspond au « domaine de cohérence interférentiel ». La particule plus grossière obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association de plusieurs particules primaires a été désignée comme particule libre [6]. L'argile de montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale dans le plan ab, est particulièrement importante [55]. Toujours dans le cas de la montmorillonite, Aylmore et al. (1971) [32] avaient introduit la formation, par chevauchement face à face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable : les « domaines ». Si nous restons limités à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique aux Rayons X des réflexions (d_{001}), à une dizaine de feuillets [6].

Dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées, l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission ont permis de définir la particule comme étant un empilement parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement [31]. Ces particules constituent les « parois » du réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon [3].

I.1.4.2.3. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la Figure I.3 [9]. Il s'agit d'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 ou moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci [6].

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée. Il en résulte différents types de structuration comme, par exemple, dans le cas de la montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, même si elles sont relativement limitées du fait que les particules possèdent une certaine rigidité [12].

La structure multi-échelle des agrégats développe différents niveaux de porosité, qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités inter particulaire et inter agrégats [9].

I.1.4.3. Types d'espaces poreux

Il est très clair que l'organisation de l'espace poral doit être prise en considération pour que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) puisse être interprétée. La forme, la dimension, et la distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. Touret et al. (1990) [30] ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (Figure I.4).

I.1.4.3.1. L'espace interfoliaire

Dans un empilement de feuillets, cet espace représente la séparation entre deux feuillets successifs. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables. L'épaisseur moyenne de l'espace interfoliaire est comprise entre 1,5 et 2,5 nm. Ces espaces peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides quand les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de type Van der Waals dans le cas des minéraux de type 2:1 comme le talc ou les pyrophyllites. Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques [12].

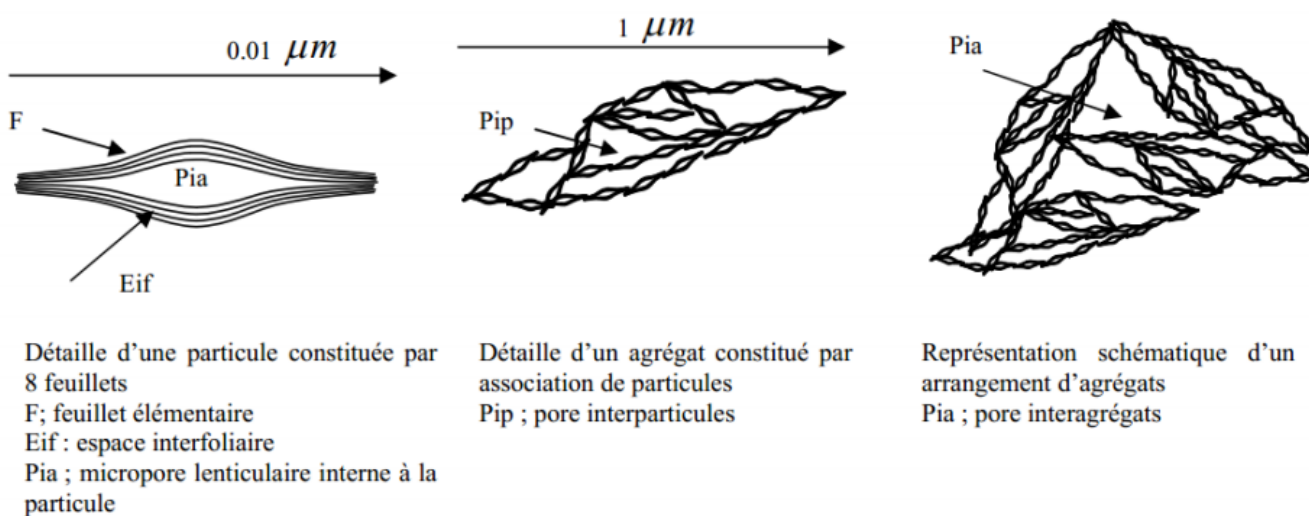


Figure I.4 : Différents types de pores et unités structurales d'une argile [30].

I.1.4.3.2. L'espace inter-particulaire

Séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [33].

I.1.4.3.3. L'espace inter-agrégat

Ce type d'espace à une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) (Figure I.4) [19].

I.1.4.4. Les différents types d'eau

Aux différents éléments de structure, il est possible d'associer différents types d'eau impliquée dans l'hydratation des argiles. Ces différents types d'eau peuvent être analysés en matière de structure de l'eau. On passe d'une eau fortement structurée et liée aux éléments chargés à une eau qui ressemble à l'eau liquide. Bien qu'il n'y ait pas réellement de limite entre les différents types d'eau existant dans la structure argileuse, on peut distinguer théoriquement 4 types d'eau :

- ✓ *L'eau interfoliaire fortement liée* au cation et aux surfaces entre les feuillets [34]. Elle correspond aux molécules d'eau formant la première et, s'il y a lieu, la seconde couche d'eau autour du cation ou sur les surfaces. Cette eau présente une forte structuration due à la présence de charges dans l'espace interfoliaire et possède donc des propriétés très différentes de l'eau libre. Fripiat et al. (1982) [35], ont montré que l'eau d'hydratation des surfaces interfoliaire ne peut pas dépasser deux couches. Cette eau est fortement influencée par la charge du matériau (feuillelet ou cation).
- ✓ *L'eau interfoliaire « restante »* qui doit avoir un comportement assez différent des molécules d'eau interfoliaire fortement fixée aux surfaces interfoliaires et aux cations, puisqu'elle se situe assez loin des charges cationiques ou anioniques. Cette eau correspond à l'eau qui rentre une fois que les surfaces et les cations ont été totalement saturées en eau. c'est le type qui produit le gonflement osmotique.
- ✓ *L'eau qui se trouve en surface des particules* et dans les pores de petite taille. Typiquement la taille des pores contenant cette eau est comprise entre 2 nm et 50 nm. Cette eau ne peut pas facilement être extraite de la sméctites : il faut la désaturer (par chauffage par exemple) pour pouvoir enlever cette eau. C'est donc une eau structurée (plus faiblement que les précédentes), mais qui est intimement liée à la sméctites.
- ✓ *L'eau qui se trouve dans la macroporosité* ou " l'eau libre ", Cette eau possède un comportement proche de l'eau liquide (normale) [35], et n'est pas affectée par les interactions avec la surface argileuse. Cette eau entre en mouvement sous l'effet des forces gravitaires. Pour cette eau, les effets capillaires, Van der Waals et de surface sont généralement négligés et l'on retrouve les propriétés de l'eau liquide (propriétés mécaniques,...). Cette eau est la première eau qui va partir lorsque l'on sèche l'argile [36].

I.1.4.5. Propriétés de surface des particules

Le comportement mécanique, chimique et rhéologique de tout matériau dépend principalement des caractéristiques et propriétés de ses particules. Parmi les propriétés des argiles les plus importantes, on cite:

I.1.4.5.1. La surface spécifique

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante couplée à une très grande anisotropie. Elle est de l'ordre de 600 à 800 m²/g, ce qui lui confère une capacité d'adsorption exceptionnelle [1]. Helmy et al. (1999) [37] ont mis en évidence la valeur de la surface mesurée, et qu'elle est dépendante du réactif chimique utilisé pour la mesure. Dans la littérature, plusieurs méthodes de mesure de la surface spécifique des argiles ont été définies.

I.1.4.5.2. Charge de surface des smectites

Les études zétamétriques effectuées sur les smectites indiquent que la charge de surface des particules argileuses est négative en permanence et que la charge des bords des feuillets dépend du pH du milieu environnant. Cette dernière est neutralisée par des cations dites compensateurs [16]. La principale origine de cette charge de surface provient des substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de $7.10^3 e/\text{Å}^2$. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau [14].

D'autres facteurs interviennent dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin et la présence de liaisons rompues en bordures des particules [12].

I.1.4.5.3. La capacité d'échange cationique

Chaque phyllosilicate est caractérisé par sa Capacité d'Échange Cationique (CEC), qui peut être défini comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qui est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g). La CEC typique de la montmorillonite (le principal minéral argileux de la bentonite) varie de 70 à 130 meq /100 g [20].

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

- ✓ **La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)** : La substitution la plus fréquente est celle de (Al³⁺) par (Mg²⁺) dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet correspond à des forces d'attraction faibles. Des substitutions des ions de (Si⁴⁺) par les ions de (Al³⁺) dans la couche tétraédrique sont également possibles [3].
- ✓ **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'une 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. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [12]. Langmuir. D., (1997) [38] a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectites [3].

En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des montmorillonites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. En général, cette capacité d'échange cationique ; dépendante du pH de la solution ; est mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales.

I.1.5. Le système bentonite-eau

Beaucoup d'études menées sur les minéraux argileux montrent qu'elles présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qui est susceptible de retenir une argile, et d'autre part, par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Cette propriété résulte d'un phénomène d'ordre capillaire qui est naturellement très important pour l'ensemble des matériaux argileux en raison de leur granulométrie excessivement fine. La présence de charges à la surface des feuillets est un paramètre supplémentaire qui contribue à accentuer les interactions bentonite - eau [9]. Afin de comprendre la nature et l'origine de ces interactions, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å [30]. Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite. Elles sont séparées les unes des autres par une quantité d'eau relativement importante, mais elles ne sont pas indépendantes. Du fait de la très grande étendue des feuillets dans leur plan et des forces d'attraction interfeuille, il se forme des connexions entre particules par rapprochement de deux zones de feuillets extérieurs à deux particules adjacentes, ou par interaction entre feuillet [18].

Suivant la densité des suspensions, les particules connectées peuvent former des agrégats ou des super-agrégats. Cette organisation est caractéristique de ce qu'on appelle «milieu granulaire». Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, on désigne l'état de la bentonite hydratée sous le nom de gel qui est caractérisé par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'angströms (Å). L'ensemble forme un réseau très souple aux propriétés importantes de viscosité et de thixotropie [19].

I.1.5.1. Dispersions de bentonite

Le caractère gonflant de la bentonite qui lui permet de former un solide hydraté, un gel et/ou une suspension plus ou moins stable ainsi que les principaux mécanismes contrôlant l'hydratation et le gonflement de la bentonite, était l'objet de plusieurs études antérieures [18 ; 39, 91].

Le gonflement de la bentonite se produit lorsqu'elle est mise en contact avec un solvant ou avec une atmosphère ayant une haute pression de vapeur. Les liaisons qui unissent les couches élémentaires sont faibles, facilement brisées, et en présence d'humidité, l'eau peut s'incorporer dans l'espace interfeuille. Lors de son hydratation, la montmorillonite gonfle en raison de l'incorporation de molécules d'eau entre les feuillets (T-O-T), en association avec les cations entre feuillets (Na^+) et (Ca^{+2}) [5]. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement. Plus les cations compensateurs sont petites et faiblement chargées, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent, grâce à leur complexion avec des molécules d'eau, la diminution des forces attractives entre feuillets.

Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$. Le potassium est un cas spécifique car cet ion possède exactement la dimension des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratable et moins facilement échangeable [9].

Dans la littérature, deux échelles différentes de phénomène de gonflement, sont définis au niveau de l'organisation structurale de la bentonite [41]: une hydratation inter-particulaire où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires, et une hydratation interfeuillet où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule.

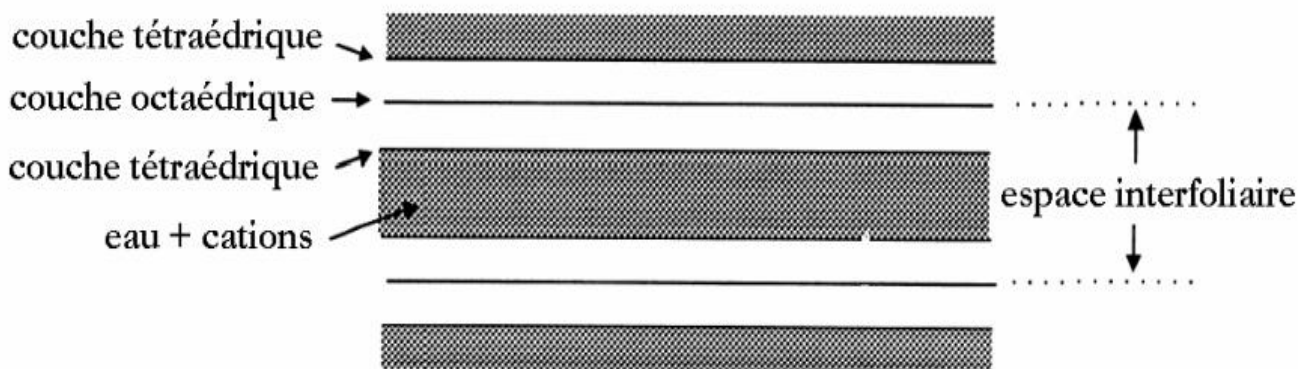


Figure I.5 : Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite [18].

Le phénomène d'hydratation interfeuillet augmente la distance entre les feuillets (distance basale) comme le montre la Figure I.5 [18]. Auparavant, des études par diffraction des rayons X réalisées sur des phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré que l'eau s'organise en couches moléculaires planes. Par ailleurs, d'autres auteurs ont étudié la montmorillonite et ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6 ; 15,6 ; 18,6 ; 21,6 Å respectivement [3]. A ce stade et à des faibles états d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaire, le minerai de montmorillonite reste dans un état qu'on qualifie de solide hydraté [41]. Le processus "de gonflement" ; pour un système de montmorillonite hydratée ; est présent lorsque l'insertion de l'eau se poursuit au-delà de 4 couches.

Dans la littérature, on trouve une nomenclature bien spécifique à deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation Il s'agit du gonflement "cristallin" et "osmotique:

I.1.5.1.1. Gonflement cristallin

Ce phénomène est connu aussi par le gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Å. Le gonflement cristallin est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Des études montrent qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs. Dans le cas d'une montmorillonite-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce type de mécanisme.

I.1.5.1.2. Gonflement osmotique

Appelé également "*gonflement macroscopique*" ou "*gonflement libre*". Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre.

Dans le cas de montmorillonite-Na, on parle du gonflement cristallin mais aussi du phénomène de gonflement osmotique. Ce dernier résulte de la formation d'une couche diffuse. L'épaisseur de celle-ci, qui dépend de l'ion considéré et des caractéristiques de la solution, peut atteindre 100 nm. La raison du gonflement osmotique est la différence de concentration entre la solution interne (Na⁺ dans l'espace interfeuillet) et externe, avec une concentration inférieure en Na⁺. À cause de la fixation électrostatique de Na⁺, cette différence ne peut être compensée que par une quantité supplémentaire d'eau entrant dans l'espace interfeuillet [42 ; 43].

Les phénomènes d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Cela a été établi à travers une succession de travaux antérieurs effectués sur les phyllosilicates en général et la montmorillonite en particulier [12].

I.1.5.2. Modes d'organisation des particules argileuses en suspension

L'organisation des particules argileuses dépend de plusieurs paramètres, dont deux paramètres sont considérés comme décisifs, qui sont la concentration des particules argileuses et la salinité du milieu [18]. Elle peut être expliquée par l'étude de la stabilité électrique des suspensions, qui sont gouvernés essentiellement par la combinaison des effets de deux types de force affectant les particules d'argile : les forces de répulsion électrostatique, et les forces d'attraction de Van der Waals. Ces forces sont expliquées par la théorie DLVO (développée par les auteurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek,).

La théorie DLVO considère l'interaction entre deux particules comme la somme d'une énergie attractive à courte portée et d'une énergie répulsive à plus longue portée mais sensible à la force ionique de la dispersion. Par la suite, le potentiel total d'interaction (V_t) entre deux particules est donc la somme d'un potentiel répulsif (V_r) et d'un potentiel attractif (V_a) :

$$V_t = V_r + V_a \quad (\text{Eq : I.1})$$

Si l'énergie répulsive est suffisamment importante par rapport à l'énergie attractive de Van der Waals, la suspension garde son état de stabilité. Dans le cas contraire, une agglomération de particules est développée.

Les différents modes d'association des particules, (Figure I.6), décrits par Van Olphen, H. (1964) [51] sont :

I.1.5.2.1. Etat dispersé

Si l'argile est très diluée, les particules se trouvent en état dispersé. Dans ce cas, les particules restent à l'état individuel, et la suspension est stable. Ce type d'association peut être expliqué par l'absence d'interaction entre les particules car les doubles couches électriques des feuillets se repoussent.

I.1.5.2.2. Organisation face-face

Elle résulte des interactions des doubles couches électriques de deux feuillets. Elle peut entraîner l'agrégation des feuillets lorsque les deux doubles couches coalescent et que les feuillets ne

sont plus séparés que par une couche médiane de cations positives. Ce type d'association peut conduire à l'obtention d'agrégats de feuillets parallèles distants de moins de 20 Angströms. Dans ce cas, les unités structurales pouvant s'associer pour former un gel sont moins nombreuses du fait que la surface d'interaction entre l'argile et la solution diminue [18].

I.1.5.2.3. Organisation bord-face

Elle est théoriquement possible entre les faces constamment chargées négativement et les bords chargés positivement pour des pH acide. Ceci développe des forces électrostatiques attractives et permet de construire une organisation de type "château de cartes". Ce mode d'organisation permet le piégeage de grandes quantités d'eau ce qui conduit à la gélification des suspensions d'argile.

I.1.5.2.4. Organisation bord-bord

Selon Norrish, K. [39], ce mode d'organisation peut se produire dans la mesure où les bords des feuillets présentent des zones où le potentiel électrostatique est minimal. La compaction du système par augmentation de la concentration privilégiera ces liaisons. Cette organisation retient beaucoup d'eau, ce qui permet d'expliquer l'origine du gonflement.

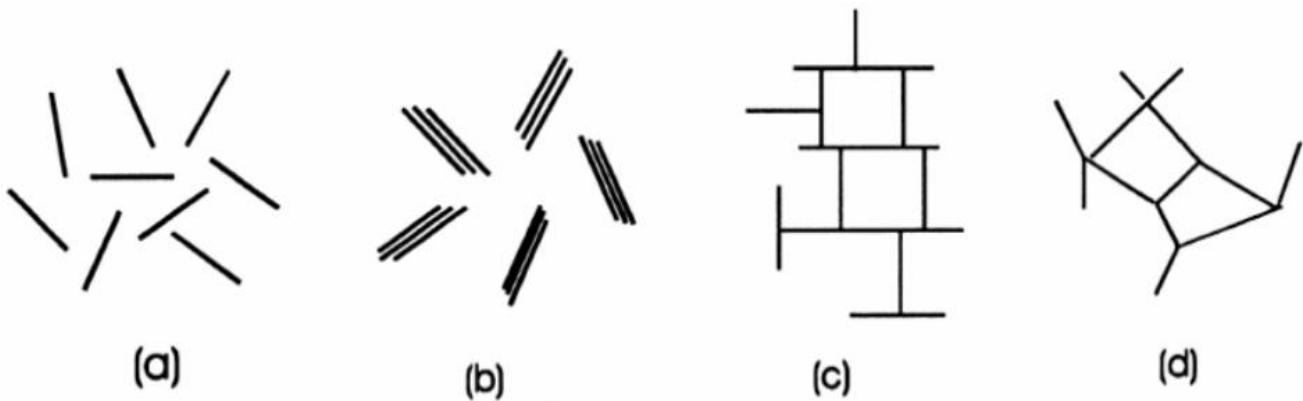


Figure I.6 : Modes d'association des feuillets de montmorillonite en suspension. (a) : dispersion, (b) : agrégation face-face, (c) : association bord-face, (d) : association bord-bord.

I.2. Les polymères

Les polymères sont présents de façon massive dans notre vie quotidienne, comme matériaux de base de nombreux produits industriels tels que les matières plastiques, ou matériaux naturels et biologiques. Ainsi, l'ADN ou les protéines sont des polymères présents entre autres dans le corps humain, la cellulose compose les parois de cellules végétales, le caoutchouc naturel est issu de la culture de l'hévéa... Ces quelques exemples illustrent aussi bien la diversité de composition des polymères que celle de leur état : solide ou liquide à température ambiante, caoutchoucs, gels de l'agroalimentaire... [44].

L'utilisation des polymères dans les fluides de forage a commencé environ dans les années 1930 où l'amidon de maïs a été ajouté à la boue bentonitique pour réduire les pertes de fluide dans les formations poreuses et perméables. Ils sont devenus très sophistiqués et leur utilisation a accru du fait qu'ils sont souvent conçus pour des situations de forage particulières dans certains cas, ils peuvent même remplacer totalement les argiles, particulièrement pour le forage des zones argileuses sensibles à l'eau ou des zones productrices d'eau et d'hydrocarbures.

En effet, la description de la structure interne de ces matériaux s'avère essentielle pour comprendre les phénomènes et les interactions microscopiques responsables aux comportements macroscopiques de ces matériaux. Dans les sous-paragraphes suivants, un aperçu sur la microstructure des polymères ainsi qu'une description brève des polymères utilisés dans ce travail de thèse, tels que le CMC et le Poly-salt, sont exposés. Ensuite, on passe à décrire leurs propriétés en solution aqueuse à travers la littérature.

I.2.1. Généralités

Les polymères sont des molécules géantes (macromolécules) constituées d'un grand nombre de sous-unités ou unités constitutives, appelées monomères, qui s'enchaînent dans l'espace de manière linéaire ou avec des ramifications et qui peuvent aller jusqu'à trois dimensions [46]. Les polymères ont de haut poids moléculaire, et peuvent être constitués d'un seul type d'unité de répétition (par exemple AAAAAAAAAA..., homopolymère) ou bien de motifs de compositions différentes (A et B), dont l'enchaînement peut être périodique (ABABABABAB...), aléatoire (AABABBBBAAB...), en blocs (...AAAABB...), ou encore par greffage de chaîne pendante (un squelette AAAAAAAAAA... portant des branches BBBB...).

Il existe des polymères naturels, comme par exemple la cellulose, qui est constituée d'un enchaînement linéaire de D-Glucose et d'autres synthétiques fabriqués par la réaction de polymérisation, qui consiste à relier les monomères les uns aux autres par des liaisons de covalence (simple ou double) [48]. L'ensemble de ces liaisons forme le squelette du polymère tandis que les autres liaisons sont dites « latérales ». Les polymères peuvent être aussi neutres ou chargés, flexibles ou rigides.

Pour une macromolécule linéaire, sa longueur est proportionnelle au degré de polymérisation (n) (correspond au nombre de fois ou le motif est répété). Ce nombre caractérise le polymère et conditionne une partie des propriétés d'écoulement (par exemple la viscosité) et il peut varier sur une large gamme, d'une centaine de monomères à plusieurs milliers voire millions. La longueur de chaînes moléculaires a un effet prépondérant sur les caractéristiques finales et de mise en œuvre des polymères. Généralement, une structure de longues chaînes est associée à une addition des forces intermoléculaires, des mouvements moléculaires lents et un enchevêtrement des chaînes (degré d'enchevêtrement plus élevé) [49].

Chapitre I : Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

Les polymères sont en général polydisperses : le degré de polymérisation varie d'une chaîne à l'autre au sein d'un même échantillon. Cette polydispersité est caractérisée par différentes moyennes de masses molaires : la masse molaire moyenne en nombre et la masse molaire moyenne en masse [46].

Les facteurs qui déterminent le comportement d'un polymère particulier sont assez complexes et souvent des modifications relativement simples dans la structure d'une molécule peuvent altérer considérablement ses propriétés, ceci confère au polymère une versatilité inhérente qui se reflète sur leur grande variété d'applications [50]. Les polymères sont identifiés par plusieurs caractéristiques : la masse molaire, le taux de cristallinité, la densité, l'arrangement entre les segments de chaînes, la température de fusion T_f et la température de transition vitreuse. Généralement, ces caractéristiques varient selon la composition chimique, le type de monomère et l'architecture moléculaire du polymère et de leur masse molaire (nombre d'unités monomères qui les constituent) [46]. Toutes ces propriétés confèrent pour donner au polymère un comportement et des propriétés mécaniques et physico-chimiques spécifiques [49].

La présence de groupes fonctionnels tels que les hydroxyles, l'acide carboxylique, les amides, les imides, les éthers, etc... dans une structure de chaîne polymérique a une influence significative sur les caractéristiques de sorption ainsi que sur la réactivité aux changements environnementaux. Il y a souvent plus d'un type de groupes réactifs. La distribution des groupes sur le polymère affecte aussi leurs réactivités et propriétés en solution [50]. Les groupes reliés aux polymères peuvent être anioniques (chargé négativement), cationiques (chargé positivement) ou bien non ioniques. La masse moléculaire et la distribution de masse molaire sont des propriétés propres aux polymères. Plusieurs caractéristiques mécaniques, rhéologiques et physiques dépendent de ces quantités.

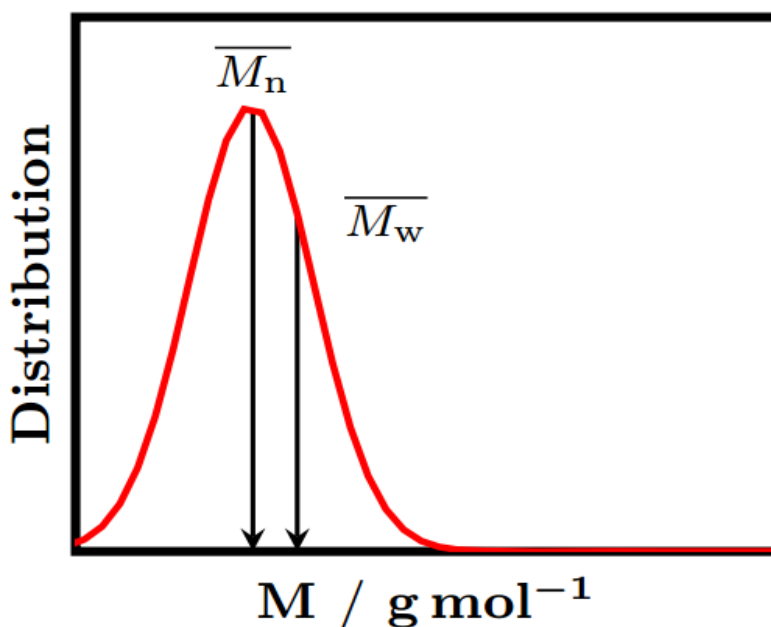


Figure I.7 : Exemple d'une courbe de distribution de masse moléculaire classiquement rencontrée au sein d'un polymère [52].

D'autre part, la masse molaire d'un polymère n'est pas unique. Un polymère est composé de molécules de différentes tailles qui sont caractérisées chacune par une distribution de masses molaires. Les échantillons de polymères synthétiques contiennent toujours des chaînes de polymères de différentes longueurs. Ceci conduit à une utilisation de la courbe de distribution de masse

Chapitre I : Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

moléculaire, la masse molaire moyenne en masse (poids) et la masse molaire moyenne en nombre (Figure I.7).

Le poids moléculaire des polymères ne se produit pas comme une valeur discrète mais comme une distribution. Cela signifie que pour évaluer avec précision la distribution du poids moléculaire d'un polymère, nous devons compter le nombre de particules à chaque masse dans la distribution. Puis, à partir de ces valeurs, on calcule une moyenne qui décrit l'échantillon entier.

Les polymères sont utilisés dans différentes branches de l'industrie, par exemple dans les fluides de forage en raison de leur capacité à modifier les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite (contrôler la viscosité et le seuil d'écoulement) et de leur faible impact sur l'environnement [53 ; 54]. Dans cette partie, on va décrire la structure des polymères utilisés dans la présente étude, à connaître, le carboxyméthylcellulose (CMC) et le Poly-salt.

I.2.2. Le CMC

Le carboxyméthylcellulose (CMC) est employé depuis 1947 dans divers domaines tels que: l'industrie textile, cosmétique, agroalimentaire, pharmaceutique... [55]. Le carboxyméthylcellulose (CMC) est un polymère anionique flexible hydrosoluble dérivé de la cellulose naturelle. C'est un produit très polyvalent, qui se présente sous différents types. Cela détermine ses propriétés physiques de base : solubilité (comportement de dissolution), rhéologie (viscosité) et adsorption sur surfaces [56].

Le CMC purifié est une poudre de couleur blanche cassée, inodore et biodégradable. C'est un polymère linéaire anionique à base de cellulose [58]. A l'échelle microscopique le CMC à un squelette de la cellulose qui est-elle même constituée d'un enchaînement de glucoses comme le montre la Figure I.8. La formation de ponts hydrogènes entre les structures cellulosiques est due à la présence, sur chaque monomère glucose, de trois groupements hydroxyle, liée aux carbones C2, C3 et C6. Les interactions entre ces chaînes linéaires de cellulose sont à l'origine de l'insolubilité de ce polymère naturel dans de nombreux solvants. Cette structure interchaîne est renforcée par la rigidité du squelette. Du point de vue pratique, la cellulose est d'origine naturelle (bois, coton, maïs, etc.) ou synthétique [12].

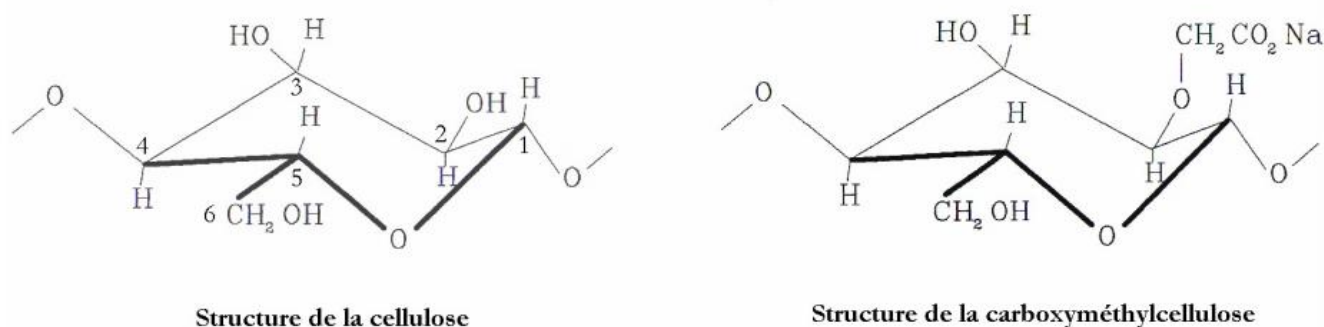


Figure I.8 : Structures de la cellulose et de la coboxyméthylcellulose de sodium.

Pour la préparation de la carboxyméthylcellulose, la cellulose native est au préalable mercerisée. Cette opération consiste à mettre la cellulose à gonfler au contact d'une solution de soude concentrée. On obtient ainsi une cellulose activée avec un meilleur rendement aux différentes modifications chimiques envisagées. Par la suite, le CMC est obtenu par une étherification des groupes hydroxyle en groupements carboxyméthyl (Figure I.8).

Chapitre I : Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

Il est à noter que le degré de substitution constitue un paramètre clef dans la définition de la flexibilité de la CMC. En augmentant le degré de substitution, la flexibilité du polymère augmente aussi [57].

La carboxyméthylcellulose (CMC) a été employée dans plusieurs domaines, y compris dans l'industrie textile, (comme produit d'encollage) dans les émulsions de résine de peinture et les encres d'imprimeries. Dans l'industrie du papier, le CMC agit également en tant que renforceur et augmente la rétention de l'eau des mélanges d'enduits. Il est choisi de préférence du fait de ses fortes propriétés d'épaississant et d'agent stabilisant [58]. Dans le domaine pétrolier, le CMC est utilisé en raison de son fort pouvoir de rétention de l'eau, il est employé dans les boues de forage pour stabiliser les suspensions d'argile, augmenter la viscosité, contrôler les pertes de boue et maintenir des propriétés d'écoulement adéquates [59]. Actuellement le CMC est l'un des polymères les plus employés dans les forages pétroliers.

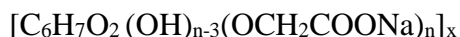
Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un CMC de grand poids moléculaire dont les détails sont donnés dans le Tableau I.2 :

Tableau I.2 : Description du polymère (CMC) utilisés.

| Le polymère | type | Masse moléculaire [g/mol] | Degré de substitution |
|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------------------|
| Le carboxyméthylcellulose | anionique | 7.10^5 | 0.65-0.85 |

I.2.3. Le Poly-salt

Le Poly-salt est un polysaccharide naturel non ionique (neutre). C'est un polymère de chaîne linéaire - $[CH_2 - CH_2 - O]_n$ - qui a la formule moléculaire suivante :



Les macromolécules de Poly-salt présentent une grande affinité pour l'eau. Il est conçu, principalement, pour réduire les pertes des fluides de forage. Il est particulièrement applicable et économique dans système saturé de sel et de saumure (saumures à haute salinité et à haute dureté telles que NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂) où d'autres produits ne sont pas efficaces. Cela inclut les saumures claires pendant le reconditionnement et la finalisation des opérations de forage et de complétion des puits pétroliers.

Le Poly-salt est efficace comme stabilisateur de fluide de forage, ainsi que comme réducteur de perte de fluide, surtout durant le forage des formations d'évaporite telle que l'anhydrite ou le sel ou lors du forage des schistes hydratables.

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un polymère (Poly-salt) dont les caractéristiques sont données dans le Tableau I.3 :

Tableau I.3 : Description du polymère (Poly-salt) utilisés.

| Le polymère | Type | Masse moléculaire [g/mol] |
|-------------|-------------|---------------------------|
| Poly-salt | Non ionique | 10^6 |

I.2.4. Les Polymères en solution

Vu la diversité d'application des polymères, beaucoup d'études ont été menées sur les solutions des différents types de polymères [49 ; 52 ; 59 ; 71]. Une solution de polymère est définie comme étant un système constitué de polymère et de solvant. La fraction volumique en polymères est définie comme le rapport du volume occupé par les monomères sur le volume total de la solution. La variété d'utilisation des solutions polymères a conduit les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, leurs natures, ou encore leurs applications [62].

En présence du solvant, les macromolécules gonflent et se dissolvent, par insertion des molécules du solvant à l'intérieur et entre les macromolécules [63]. L'importance du gonflement dépend des interactions entre les chaînes polymères, ainsi qu'entre le solvant et le polymère. La dissolution correspond au gonflement illimité qui disperse les macromolécules individuellement.

Il existe différents régimes selon la concentration en polymères : le régime dilué; le régime semi-dilué; le régime concentré. Ces régimes peuvent être définis comme suivant :

- ✓ **Régime dilué** : Dans ce régime de faibles concentrations, les chaînes d'un polymère sont suffisamment éloignées les unes des autres, ce qui montre que le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère dépend des interactions polymères-solvant en restant dans ce régime.
- ✓ **Régime semi-dilué** : à partir d'une certaine concentration, le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère devient également lié aux interactions polymère – polymère. A cette concentration, appelée concentration de recouvrement géométrique c^* , les chaînes de polymère commencent à se recouvrir spatialement et à s'interpénétrer (Figure I.9). Donc, c^* délimite deux régimes de concentrations : dilué et semi-dilué [64]. Le régime semi-dilué peut se subdiviser lui-même en deux sous-régimes: non enchevêtré et enchevêtré [65].
- ✓ **Régime concentré** : Au-delà d'une concentration critique c^{**} , tous les polymères sont en contact les uns avec les autres et la dimension de la chaîne devient indépendante de la concentration.

La concentration critique, c^{**} , est définie comme étant la transition entre le régime semi-dilué et le régime concentré. Cette transition est importante d'un point de vue rhéologique, dans la mesure où l'existence d'enchevêtrements confère à la solution de polymère un comportement viscoélastique ainsi qu'un caractère rhéofluidifiant marqué [66].

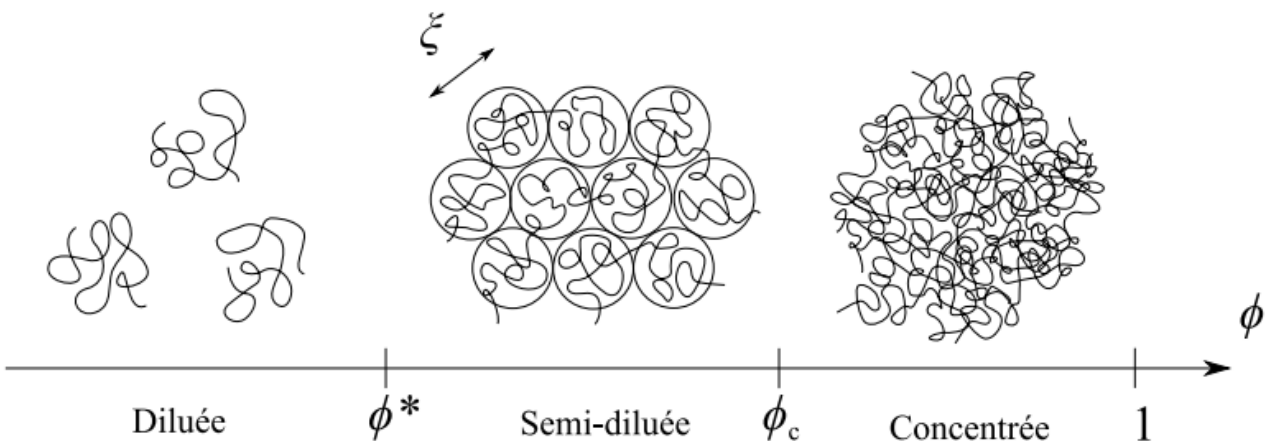


Figure I.9 : Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*) et la concentration critique (c^{**}) [44].

Chapitre I : Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

Lorsque les polymères sont de même nature, on observe des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractifs et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entre eux. Ces deux cas d'interaction sont dus au fait que certains polysaccharides qui s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent en fonction du temps.

Dans le cadre du travail de thèse, Benyounes K (2010) [12] a utilisé deux types de CMC (90000 et 700 000 g/mol) à des concentrations de 0.2 à 1%. Il a conclu que les échantillons de CMC ($7 \cdot 10^5$ g/mol) présentent un régime semi-dilué enchevêtré à une concentration ($c = 1\%$) de CMC GV. Cela est vérifié par les tests de fluage conduit dans le même cadre.

I.3. Interactions dans le système argile-polymères

Dès les années 50, les théoriciens et les expérimentateurs se sont attachés à comprendre les interactions entre les argiles et les différents types d'additifs telles que les polymères et les tensioactifs [17 ; 47 ; 48 ; 53 ; 56 ; 61 ; 67 ; 68 ; 71 ; 77], ainsi que l'effet de ces additifs sur le comportement rhéologique des suspensions d'argile, tout en essayant de relier le comportement et les phénomènes macroscopiques aux interactions microscopiques. Les polymères ont été utilisés comme additifs pour les fluides des forages à base d'eau pour augmenter la viscosité, contrôler la perte de liquide et stabiliser le schiste [40]. Le comportement de ces systèmes dépend de plusieurs paramètres tels que la nature, la concentration et la taille des particules des composants (l'argile et le polymère), ainsi que les conditions et l'environnement d'utilisation des systèmes argile-polymère, ce qui est l'une des originalités de l'actuelle contribution [72].

Nous présentons dans la partie suivante les mécanismes d'adsorption des polymères sur les particules argileuses, qui constituent la base de l'interaction dans les systèmes argile-polymère, puis nous expliquons les phénomènes d'adsorption pour chaque type de polymère.

I.3.1. Mécanismes d'adsorption des polymères

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide. L'adsorption d'un polymère par les surfaces de particules argileuses, se fait généralement par l'adsorption des macromolécules par segments de chaînes appelés "trains". Entre deux trains consécutifs, ces macromolécules forment une "boucle". Le segment de chaîne situé avant le premier train ou après le dernier est appelé "queue". Ce mécanisme thermodynamique favorise donc l'adsorption d'un grand nombre de segments et limite l'extension des boucles dans le milieu dispersant [73]. La Figure I.10 présente les différentes séquences d'un polymère adsorbé sur une surface argileuse.

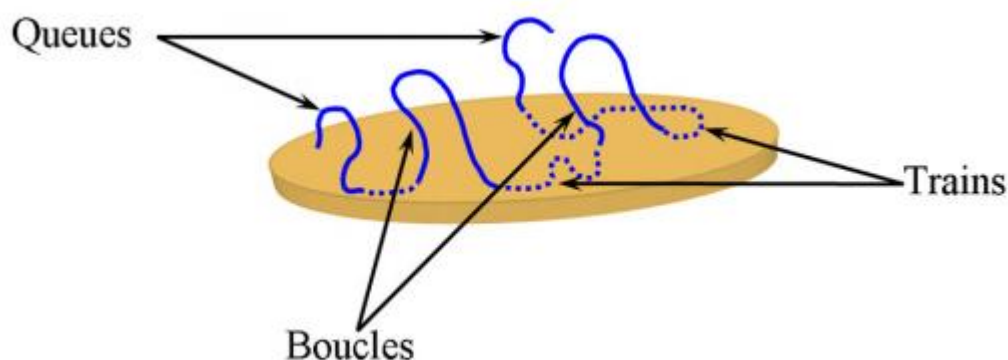


Figure I.10 : Représentation d'une macromolécule adsorbée sur une surface solide [73].

Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la macromolécule adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène. Dans le cas de l'adsorption de macromolécules neutres sur des argiles (comme le cas des molécules de Poly-salt sur les surfaces des particules de bentonite), leur fixation à la surface serait majoritairement due à la création de liaisons hydrogène entre des groupes hydroxyle quand il y en a et des atomes fortement électronégatifs comme l'oxygène.

Chapitre I : Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

D'autres liaisons de type Van Der Waals sont également envisagées [73]. La Figure I.11 représente l'effet du type d'architecture du polymère sur son type d'adsorption.

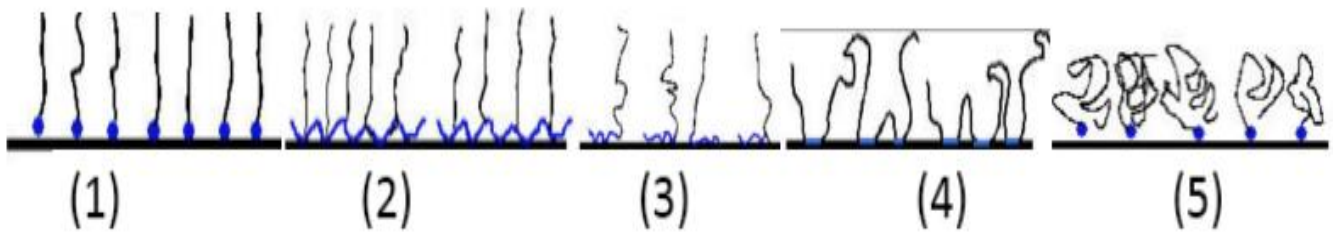


Figure I.11 : Modes de fixation et de configuration des chaînes de polymère sur une surface solide [74].

Où, (1) : représente un polymère statistique qui se greffe en quelques points sur la surface. (2) : polymère bloc avec une partie s'adsorbent sur la surface (ancrage) et l'autre partie bien soluble dans le solvant qui forme une brosse (bouée). (3) : polymère avec greffons, la chaîne principale s'adsorbe sur la surface alors que les chaînes latérales sont solubles dans le solvant. (4) : greffage dense (ou chaîne rigide) avec un point d'ancrage, les chaînes sont en forme de brosse. (5) : greffage peu dense (ou chaîne en mauvais solvant), les chaînes sont plus espacées et leurs configurations sont de type champignon [74].

Afin de caractériser l'affinité du polymère pour l'adsorbant à une température donnée, les isothermes d'adsorption sont mises en place. Ces derniers représentent la quantité de polymère adsorbé (adsorbat) en fonction de la concentration en polymères libres dans le milieu dispersant, appelé concentration en polymères à l'équilibre (C_{eq}). La quantité de produits adsorbés (Γ) est rapportée à l'unité de surface accessible ou à l'unité de masse adsorbante si la surface spécifique n'est pas déterminée (Figure I.12).

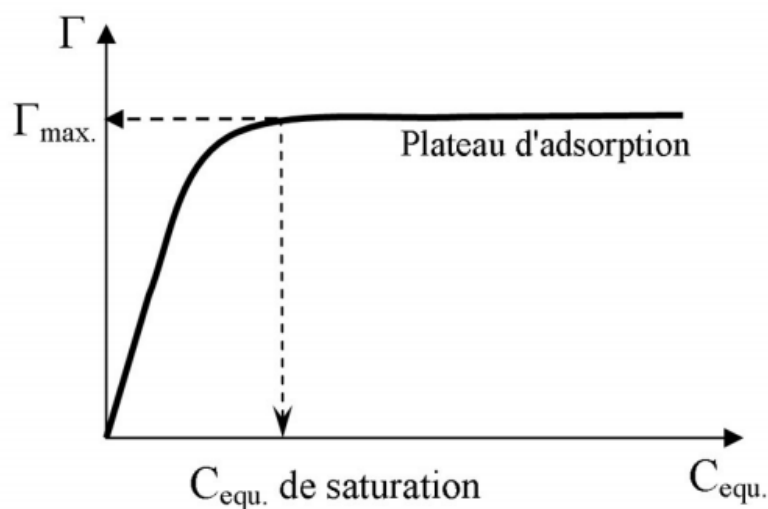


Figure I.12: Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption [73].

La littérature rapporte que Les courbes obtenues présentent le plus souvent deux domaines comme indique la figure (Figure I.12). Le premier domaine est caractérisé par une croissance plus ou

moins rapide suivant son affinité pour la surface, et cela correspond aux concentrations d'adsorbat inférieur à la concentration d'équilibre. Tant dit que le deuxième domaine présente un plateau qui détermine la quantité (Γ_{\max}) maximale adsorbée sur la surface des particules argileuses et correspond à des concentrations supérieures aux (C_{eq}) [73]. La quantité du polymère fixé à la surface des particules argileuses (Γ) peut être déterminée d'une manière indirecte par différence des quantités introduites et restantes dans le surnageant [75]. La détermination de l'isotherme d'adsorption se fait de la façon suivante:

Le surnageant est séparé par centrifugation pendant un temps défini, généralement suivant la viscosité du mélange. Pour connaître la teneur en polymères dans le surnageant, on emploie souvent une méthode d'analyse spectrophotométrique [76] ou la méthode TOC « total organic carbon » [77].

La quantité de polymères adsorbés est alors déterminée par différence des teneurs initiale et finale en polymères en appliquant la relation suivante:

$$\Gamma = ((C_i - C_{eq})/m) * V \quad (\text{Eq : I.2})$$

Où : C_i : concentration initiale en polymères (mg/l), C_e : concentration en polymère du surnageant (mg/l), m : masse d'argile introduite (g) et V : volume total de l'échantillon (l).

On tire que Γ est en mg/g d'argile sèche introduite. En revanche, dans les cas de faible adsorption, la détermination de Γ devient peu précise du fait de l'imprécision dans le calcul de la différence.

Nous présentons, ci-dessous, un aperçu de l'étude bibliographique réalisée sur l'adsorption de ces macromolécules par les surfaces des particules argileuses.

I.3.1.1. Les polymères cationiques

La littérature rapporte que les dispersions des particules argileuses en solution aqueuse sont présentées comme étant des suspensions fortement anioniques [78]. Par conséquent, le mécanisme d'adsorption d'un polymère cationique sur une surface chargée négativement se fait par interactions coulombiennes entre les groupes cationiques du polymère et la surface d'argile [79]. Selon Mongondry, P. (2003), l'adsorption d'un polymère fonctionnalisé par une charge positive à une de ces extrémités sur une surface chargée négativement conduira à un taux de couverture plus important car l'adsorption est renforcée électrostatiquement par la charge du polymère.

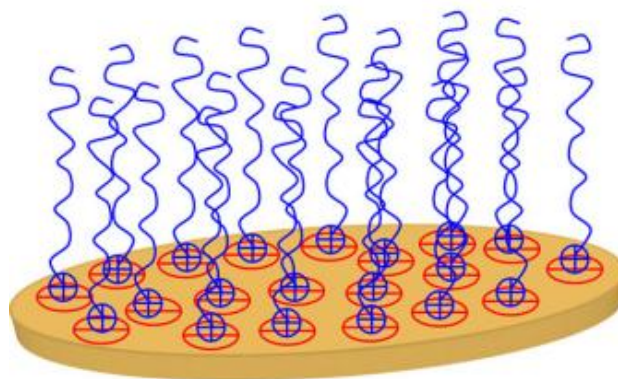


Figure I.13 : Représentation schématique d'un polymère adsorbé en "brosse" par liaisons électrostatiques d'une de ces extrémités sur une surface solide [73].

Ainsi, la quantité de polymère et l'épaisseur adsorbée, dans ce cas, sont plus importants car le polymère s'adsorbe plutôt sous la forme d'une "brosse" sur la surface (Figure I.13). Le polymère s'adsorbe prioritairement par son extrémité fonctionnalisée. Le reste de la chaîne s'étend sous la forme de brosse dans la solution.

Les polymères cationiques ont une attractivité instantanée sur la surface d'argile, dans ce cas peu de boucles sont formées. Dans ce cas, le processus d'adsorption est essentiellement irréversible puisque la désorption exige la désorption simultanée de tous les segments de train ainsi que la diffusion du polycation loin de la surface d'argile dans la solution [80]. Cette éventualité est peu probable et devient très difficile à imaginer même si quelques auteurs ont signalé une modeste désorption pour des systèmes similaires [81].

I.3.1.2. Les polymères anioniques

Plusieurs auteurs ont étudié le système argile-polymère anionique [17 ; 75 ; 82]. Il a été montré que l'adsorption des polymères anioniques sur les surfaces des particules argileuses dépend essentiellement des forces ioniques du système. Deux processus complémentaires de l'adsorption des polymères en fonction de la salinité du milieu peuvent être observés:

- ✓ Pour de faibles concentrations en électrolyte : l'adsorption atteint rapidement une valeur limite peu élevée, quel que soit le taux de charge du polyélectrolyte.
- ✓ Pour de fortes concentrations en électrolyte : la quantité du polymère adsorbée est plus importante sans présenter de saturation nette aux concentrations en polymère étudiées. C'est le cas où l'adsorption des macromolécules sur l'ensemble de la surface de l'argile, se fait par des liaisons hydrogène, qui sont dues à l'écrantage des répulsions électrostatiques.

Nous avons reproduit un exemple de courbes obtenues par Feret, B. (1992) [75], pour un système CMC – montmorillonite – NaCl. La courbe présente un plateau d'équilibre après une dizaine d'heures de contact. Il s'agit d'une cinétique lente par rapport à la cinétique d'adsorption dans les systèmes à polymères cationiques (généralement de l'ordre d'une heure).

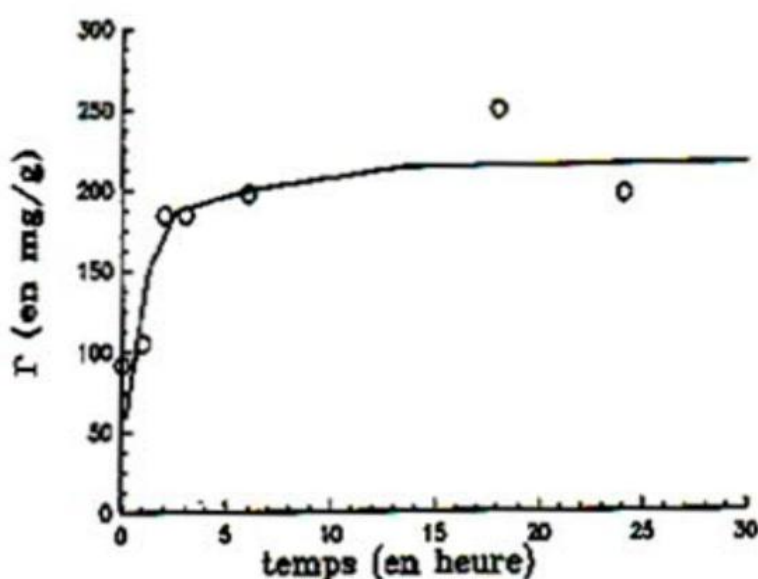


Figure I.14 : Cinétique d'adsorption du système CMC-montmorillonite [75].

I.3.1.3. Les polymères non ioniques

Les interactions dans le système argile-polymère non ionique ont été l'objet de plusieurs études [71 ; 85]. Luckham, P. F et al. (1999) [73], ont rapporté que la fixation des macromolécules neutres sur des surfaces argileuses est principalement due à la création de liaisons hydrogène entre des groupes hydroxyle, quand il y en a, et des atomes fortement électronégatifs comme l'oxygène, ainsi que d'autres liaisons de type Van Der Waals sont également envisagées.

L'adsorption des polymères neutres sur la surface des particules argileuses est caractérisée par des fractions des segments "trains" (p) est généralement autour de 0.4, qui est un paramètre important pour la détermination de l'énergie de l'adsorption du polymère par les particules argileuses [80].

İşci, S et al. (2004) [86] ont étudié le phénomène d'adsorption d'un polymère non ionique polyvinylalcool (PVA) sur des particules de bentonite à différentes concentrations. Ils ont signalé que l'adsorption du PVA par les surfaces de particules conduit à un changement de la répartition des charges de la double couche électrique. Ainsi, les propriétés rhéologiques et la stabilité des suspensions argileuses peuvent être ajustées en variant la concentration du PVA dans le système. Ces auteurs ont, également, conclu que le polymère neutre (PVA) pénètre entre les feuillets de la bentonite calcique par rapport à la bentonite sodique et hectorite. La distance interlamellaire est généralement un paramètre supplémentaire, à prendre en considération, pour la compréhension du changement des paramètres rhéologiques des mélanges eau – bentonite – polymère.

Références

- [1] Selim, K. A., Rostom, M., Youssef, M. A., Abdel-Khalek, N. A., Hassan, E. S. R. (2020) "Surface modified bentonite mineral as a sorbent for Pb²⁺ and Zn²⁺ ions removal from aqueous solutions". *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 56(6), 145-157.
- [2] Ihsan, B., Müserref, Ö, Abdullah, D, Yüksel, S, (2020) "Thermodynamic Interpretation on the Rheology of Aqueous Bentonite Suspensions" *Rev. Chim.*, 71(6), 51-58.
- [3] Nevila Jozja, (2003) "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité" Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans.
- [4] Ennajih Hamid, 2014 "synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits". thèse de doctorat, université mohammed v – agdal, faculté des sciences, rabat.
- [5] Chaudhuri, S. D., Mandal, A., Dey, A., & Chakrabarty, D. (2020). "Tuning the swelling and rheological attributes of bentonite clay modified starch grafted polyacrylic acid based hydrogel". *Applied Clay Science*, 185, 105405.
- [6] Adel Benchabane, 2006 "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères". Thèse de doctorat de l'ULP de Strasbourg.
- [7] Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006). "General introduction: clays, clay minerals, and clay science". *Handbook of clay science*. Volume 1, Pages 1-18, ISSN 1572-4352.
- [8] Zaidan, S. A., & Abdull-Razzak, S. S. (2019). "Effect of bentonite addition on some properties of porcelain". *Journal of Engineering*, 25(1), 84-99.
- [9] Loïc Le Pluart, (2002) "Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux", Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [10] Pédro, G, (1994) "Les minéraux argileux" 47-64 dans *Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)*, Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson.
- [11] Tatiana Maison, (2011) "Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et dedessiccationdes argiles" Thèse de doctorat de l'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES « ÉCOLE CENTRALE PARIS ».
- [12] Benyounes Khaled, (2010) "Etude de l'influence d'additifs sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de maghnia : application aux fluides de forage" thèse de doctorat de l'UMB de Boumerdes.
- [13] Qureshi, U. A., Gubbuk, I. H., Ersoz, M., Solangi, A. R., Taqvi, S. I., & Memon, S. Q. (2016). « Preparation of polyaniline montmorillonite clay composites for the removal of diethyl hexyl phthalate from aqueous solutions». *Separation Science and Technology*, 51(2), 214-228.
- [14] Hélène Viallis-Terrisse, (2000) "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles", Thèse de doctorat de l'UFR des Sciences et Techniques de Bourgoigne.
- [15] Akkouche, A., Benmounah, A., Gueciouer, A., & Chalah, K. (2020). "Valorization of mixed metal hydroxide on Algerian Na-Bentonite suspensions: Application to water-based drilling fluid". *Egyptian Journal of Petroleum*, 29(2), 127-131.
- [16] Lin, Y., Wang, W., Zhu, H., Chen, J., Phan-Thien, N., & Pan, D. (2020). Size effect of the parallel-plate geometry on the rheological behavior of bentonite suspensions. *Journal of Rheology*, 64(1), 111-117.

- [17] M'bodj, O., Ariguib, N. K., Ayadi, M. T., & Magnin, A. (2004). "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay–water–electrolyte–xanthan". *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 675-684.
- [18] Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in colloid and interface science*, 82(1-3), 43-92.
- [19] Gareche M, (2013) "Formulation et caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite en présence d'additifs polymériques", thèse de doctorat de l'UMB de Boumerdes.
- [20] Deng, S., Kang, C., Bayat, A., Kuru, E., Osbak, M., Barr, K., & Trovato, C. (2020). "Rheological properties of clay-based drilling fluids and evaluation of their hole-cleaning performances in horizontal directional drilling". *Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice*, 11(3), 04020031.
- [21] Ibrahim, A. S., & Al-Bidry, M. A. (2020). "Study the Effect of Particle Sizes and Concentration on the Rheological Properties of Iraqi Bentonite for Using as Drilling Fluids". *Journal of Engineering*, 26(3), 65-76.
- [22] Laribi, S., Fleureau, J. M., Grossiord, J. L., & Kbir-Ariguib, N. (2005). « Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays ». *Rheologica acta*, 44(3), 262-269.
- [23] Moghadamzadeh, H. R., Naimi, M., Rahimzadeh, H., Ardjmand, M., Nansa, V. M., & Ghanadi, A. M. (2013). "Experimental Study of Adsorption Properties of Acid and Thermal Treated Bentonite from Tehran (Iran)". *Intern. J. of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 7, 426-429.
- [24] De Kretser, R. G., Scales, P. J., & Boger, D. V. (1998). "Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137(1-3), 307-318.
- [25] Gowida, A., Elkatatny, S., Abdelgawad, K., & Gajbhiye, R. (2020). "Newly Developed Correlations to Predict the Rheological Parameters of High-Bentonite Drilling Fluid Using Neural Networks". *Sensors*, 20(10), 2787.
- [26] Bakhti, A. (2005) "Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées" Thèse de doctorat, Université Djilali Liabes Sidi Bel Abbes.
- [27] Gens, A., & Alonso, E. E. (1992). "A framework for the behaviour of unsaturated expansive clays". *Canadian Geotechnical Journal*, 29(6), 1013-1032.
- [28] Le Pluart, L., Duchet, J., Sautereau, H., Halley, P., & Gerard, J. F. (2004). "Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. *Applied clay science*, 25(3-4), 207-219.
- [29] Ali, S., & Bandyopadhyay, R. (2015). "Evaluation of the exfoliation and stability of Namontmorillonite in aqueous dispersions". *Applied Clay Science*, 114, 85-92.
- [30] Touret, O., Pons, C. H., Tessier, D., & Tardy, Y. (1990). « Etude de la repartition de l'eau dans des argiles saturées Mg 2+ aux fortes teneurs en eau ». *Clay minerals*, 25(2), 217-233.
- [31] Pons, C. H., Rousseaux, F., & Tchoubar, D. (1982). Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites: II. Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. *Clay Minerals*, 17(3), 327-338.
- [32] Aylmore, L., and J.P. Quirk, (1971) "Domains and quasicrystalline regions in clay systems" *J. soil science society america proceeding*, 35(4), 652-654.
- [33] Pusch, R. (1982). "Mineral–water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite". *Canadian Geotechnical Journal*, 19(3), 381-387.

- [34] Chatterjee, A., Iwasaki, T., Ebina, T., & Miyamoto, A. (1999). "A DFT study on clay–cation–water interaction in montmorillonite and beidellite". *Computational Materials Science*, 14(1-4), 119-124.
- [35] Fripiat, J., Cases, J., Francois, M., & Letellier, M. (1982). "Thermodynamic and microdynamic behavior of water in clay suspensions and gels". *Journal of Colloid and Interface Science*, 89(2), 378-400.
- [36] Fabrice Salles (2006) "Hydratation des argiles gonflantes : séquence d'hydratation multi-échelle détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques", Thèse de doctorat de l'UNIV de PARIS VI- P et MC.
- [37] Helmy, A. K., Ferreiro, E. A., & De Bussetti, S. G. (1999) "Surface area evaluation of montmorillonite". *Journal of colloid and interface science*, 210(1), 167-171.
- [38] Langmuir. D., (1997) "Aqueous Environmental Geochemistry", Colorado School of Mines, Prentice Hall, 600p.
- [39] Norrish, K. (1954). "The swelling of montmorillonite". *Discussions of the Faraday society*, 18, 120-134.
- [40] Kelessidis, V. C., Maglione, R., Tsamantaki, C., & Aspirtakis, Y. (2006) "Optimal determination of rheological parameters for Herschel–Bulkley drilling fluids and impact on pressure drop, velocity profiles and penetration rates during drilling". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 53(3-4), 203-224.
- [41] Pons, C. H., Rousseaux, F., & Tchoubar, D. (1981) "Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites: I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température". *Clay Minerals*, 16(1), 23-42.
- [42] Egloffstein, T. A. (2001). "Natural bentonites—influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs". *Geotextiles and Geomembranes*, 19(7), 427-444.
- [43] Kozaki, T., Fujishima, A., Saito, N., Sato, S., & Ohashi, H. (2005). "Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite". *Engineering Geology*, 81(3), 246-254.
- [44] Hénot, Marceau. (2018) "Glissement de polymères liquides" Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Saclay (ComUE).
- [45] Zhou, C., Tong, D., & Yu, W. (2019) "Smectite Nanomaterials: Preparation, Properties, and Functional Applications". In *Nanomaterials from Clay Minerals* (pp. 335-364). Elsevier.
- [46] Grzelka, Marion. (2019) "Mécanismes de frottement aux interfaces polymères liquides/solide: propriétés de glissement et structure interfaciale". Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Saclay (ComUE).
- [47] Benyounes, K., Mellak, A., & Benchabane, A. (2010) "The effect of carboxymethylcellulose and xanthan on the rheology of bentonite suspensions". *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(17), 1634-1643.
- [48] Akpan, E. U., Enyi, G. C., & Nasr, G. G. (2020). "Enhancing the performance of xanthan gum in water-based mud systems using an environmentally friendly biopolymer". *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(5), 1933-1948.
- [49] Abir Ben Abdalah (2020). "Influence du vieillissement sur l'effet mémoire des polymères / Modélisation du mécanisme de mémoire de form". Thèse de doctorat de HESAM Université; Université du Centre (Sousse, Tunisie)

- [50] Saber, Malika, (2000) "Influence des électrolytes et des polymères sur le comportement rhéologique et de filtration des boues de forage à base d'eau et de bentonite algérienne". Magister FHC-UMBB.
- [51] Van Olphen, H. (1964) "Internal mutual flocculation in clay suspensions". *J. Colloid Sci.* 19(4): 313–322.
- [52] Maurel, Gaëtan. (2014) "Simulations multi-échelles de matériaux polymères". Thèse de doctorat de l'Université de Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.
- [53] Hammadi, L., Boudjenane, N., & Belhadri, M. (2014) "Effect of polyethylene oxide (PEO) and shear rate on rheological properties of bentonite clay". *Applied Clay Science*, 99, 306-311.
- [54] Cao, X., Li, Y., Jiang, S., Sun, H., Cagna, A., & Dou, L. (2004). "A study of dilational rheological properties of polymers at interfaces". *Journal of colloid and interface science*, 270(2), 295-298.
- [55] Khodja, M. (2008) "Les fluides de forage: étude des performances et considérations environnementales". (Doctoral dissertation).
- [56] Benslimane, A., Bekkour, K., & Francois, P. (2013) "Effect of addition of carboxymethyl cellulose (CMC) on the rheology and flow properties of bentonite suspensions". *Applied Rheology*, 23(1), 13475.
- [57] Feret, B. (1992). « Interactions dans les systèmes montmorillonite/carboxyméthylcellulose: applications aux fluides de forage ». Thèse de doctorat de l'Université de Paris 6).
- [58] Yang, X. H., & Zhu, W. L. (2007). "Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions". *Cellulose*, 14(5), 409-417.
- [59] Benchabane, A., & Bekkour, K. (2008). "Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions". *Colloid and Polymer Science*, 286(10), 1173-1180.
- [60] Pinho, F. T., & Whitelaw, J. H. (1990). "Flow of non-Newtonian fluids in a pipe". *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 34(2), 129-144.
- [61] Yang, Y., Li, X. G., & Su, W. L. (2020). "Experimental Investigation on Rheological Behaviors of Bentonite-and CMC-Conditioned Sands". *KSCE Journal of Civil Engineering*, 24(6), 1914-1923.
- [62] Razakamanantsoa, A. R. (2009) "Etudes du comportement hydromécanique, chimique et de la durabilité des géomatériaux d'étanchéité mélangés avec des polymères". (Doctoral dissertation, Lyon, INSA).
- [63] Colliat-Dangus, P. (2015) "Complexation interfaciale de polymères: propriétés et stabilité d'émulsions millimétriques". (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [64] De Gennes, P. G., & Gennes, P. G. (1979). "Scaling concepts in polymer physics". Cornell university press.
- [65] Southwick, J. G., Jamieson, A. M., & Blackwell, J. (1981). "Quasi-elastic light scattering studies of semidilute xanthan solutions". *Macromolecules*, 14(6), 1728-1732.
- [66] Graessley, W. W. (1980). "Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power". *Polymer*, 21(3), 258-262.
- [67] Alemdar, A., Atıcı, O., & Güngör, N. (2000). "The influence of cationic surfactants on rheological properties of bentonite–water systems". *Materials Letters*, 43(1-2), 57-61.
- [68] Dolz, M., Jiménez, J., Hernández, M. J., Delegido, J., & Casanovas, A. (2007). "Flow and thixotropy of non-contaminating oil drilling fluids formulated with bentonite and sodium carboxymethyl cellulose". *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57(3-4), 294-302.

- [69] Mahmoud, S. A., & Dardir, M. M. (2011) "Synthesis and evaluation of a new cationic surfactant for oil-well drilling fluid". *Journal of Surfactants and Detergents*, 14(1), 123-130.
- [70] Nwosu, O. U., & Ewulonu, C. M. (2014) "Rheological behaviour of eco-friendly drilling fluids from biopolymers". *J. Polym. Biopolym. Phys. Chem*, 2(3), 50-54.
- [71] Ouaer, H., & Gareche, M. (2018) "The rheological behaviour of a water-soluble polymer (HEC) used in drilling fluids". *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40(8), 1-8.
- [72] Bachir Belmehdi, I., Mellak, A., & Hammadi, L. (2021) "Effects of poly-salt polymer and barite addition on rheological properties of algerian bentonite". *Epitoanyag-Journal of Silicate Based & Composite Materials*, 73(1).
- [73] Mongondry, P. (2003) "Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs". (Doctoral dissertation, Université du Maine).
- [74] Lootens, D. (2004) "Ciments et suspensions concentrées modèles. Écoulement, encombrement et flocculation". (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [75] Feret, B. (1992) "Interactions dans les systèmes montmorillonite/carboxyméthylcellulose: applications aux fluides de forage". (Doctoral dissertation, Paris 6).
- [76] Ramos-Tejada, M. M., De Vicente, J., Ontiveros, A., & Duran, J. D. G. (2001) "Effect of humic acid adsorption on the rheological properties of sodium montmorillonite suspensions". *Journal of rheology*, 45(5), 1159-1172.
- [77] Yang, Y., Li, X. G., & Su, W. L. (2020) "Experimental Investigation on Rheological Behaviors of Bentonite-and CMC-Conditioned Sands". *KSCE Journal of Civil Engineering*, 24(6), 1914-1923.
- [78] Chang, W. Z., & Leong, Y. K. (2014) "Ageing and collapse of bentonite gels—effects of Li, Na, K and Cs ions". *Rheologica Acta*, 53(2), 109-122.
- [79] İşçi, S., Güner, F. S., Ece, Ö. I., & Güngör, N. (2005) "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant". *Progress in Organic Coatings*, 54(1), 28-33.
- [80] Breen, C. (1999) "The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites". *Applied Clay Science*, 15(1-2), 187-219.
- [81] Claesson, P. M., Dahlgren, M. A., & Eriksson, L. (1994) "Forces between polyelectrolyte-coated surfaces: relations between surface interaction and floc properties". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 93, 293-303.
- [82] Wiśniewska, M., Fijałkowska, G., & Szewczuk-Karpisz, K. (2018) "The mechanism of anionic polyacrylamide adsorption on the montmorillonite surface in the presence of Cr (VI) ions". *Chemosphere*, 211, 524-534.
- [83] Tadros, T. F. (1996) "Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions". *Advances in colloid and interface science*, 68, 97-200.
- [84] Tchameni, A. P., Xie, B., Nagre, R. D., & Li, T. (2021) "Investigating the thermal effect on the flow characteristics of acrylamide-based polymer modified bentonite drilling mud using upper shear stress limit". *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 43(3), 291-303.
- [85] Simon, S., Le Cerf, D., Picton, L., & Muller, G. (2002) "Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: a SEC-MALLS study of molar masses influence". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 203(1-3), 77-86.

Chapitre I : Structure des argiles et des polymères et leurs Interactions en solutions

- [86] İşci, S., Günister, E., Ece, Ö. I., & Güngör, N. (2004) "The modification of rheologic properties of clays with PVA effect". *Materials Letters*, 58(12-13), 1975-1978.
- [87] Van Olphen, H. (1964) "Internal mutual flocculation in clay suspensions". *J. Colloid Sci.* 19(4): 313-322.

CHAPITRE : II

Rhéologie des fluides complexe

Chapitre II

Rhéologie des fluides complexes

Le terme "rhéologie" a été inventé par le professeur Bingham. Ce terme provient de deux racines grec : (rhéo) qui signifie « s'écouler », et (logos) qui signifie « raison », et par extension, il signifie donc 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. Cette science est apparue pour pallier 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. C'est l'outil classiquement utilisé pour décrire le comportement des fluides complexes [1].

En rhéométrie, le but est donc d'appliquer une contrainte connue et de mesurer la (vitesse de) déformation résultante, ou inversement, d'appliquer une (vitesse de) déformation et de mesurer la contrainte résultante. Idéalement, identifier le modèle physique, ou loi constitutive, qui lie la contrainte à la (vitesse de) déformation et décrivant fidèlement les données expérimentales, permet de comprendre le matériau étudié au travers d'un cadre physique connu.

Avant de présenter nos études rhéologiques, qui permettent d'apporter une contribution à la compréhension générale du comportement des suspensions de bentonite en présence d'additif neutre et en présence de polymère, nous allons revenir rapidement sur des notions générales de rhéologie des fluides. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties : La première partie fournit un rappel sur les différents types de comportements rhéologiques des fluides suivis des modèles rhéologiques élaborés pour décrire ces comportements. La deuxième partie concerne la rhéologie des suspensions de bentonite, des solutions de polymères et des systèmes argile- polymère non ionique à travers la littérature.

II.1. La Rhéologie

II.1.1. Comportements rhéologiques des fluides

L'étude du comportement rhéologique d'un fluide nécessite de déterminer la relation existant entre la contrainte de cisaillement appliquée (τ) et le taux de déformation résultant ($\dot{\gamma}$) trouvé dans les conditions de flux laminaire. La contrainte de cisaillement (τ) est définie comme étant la force tangentielle appliquée par unité de surface et le taux de cisaillement ($\dot{\gamma} = dv/dx$) comme étant le changement de déformation par unité de temps [3]. Cette relation est normalement obtenue en ajustant les courbes d'écoulements obtenues à partir des données rhéologiques expérimentales.

Les chercheurs et les scientifiques classent le comportement des fluides en deux catégories principales : les fluides newtoniens et les fluides non newtoniens, qui sont détaillés par la suite.

II.1.1.1. Les fluides newtoniens

Le comportement le plus simple est obtenu pour les fluides newtoniens (Eq.II.1). Ce sont des fluides ayant une viscosité constante, ce qui donne une relation linéaire entre (τ) et ($\dot{\gamma}$) (Figure II.1). La viscosité de cisaillement qui est donc constante quel que soit la contrainte ou le gradient de vitesse. Elle est une propriété du matériau caractérisant sa résistance à l'écoulement. Comme les huiles pures, l'eau, les alcools etc. Cette loi s'écrit :

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

Où : (τ) est la contrainte de cisaillement en (Pa), (η) est la viscosité de cisaillement en (Pa.s), ($\dot{\gamma}$) est le taux de cisaillement en (s^{-1}).

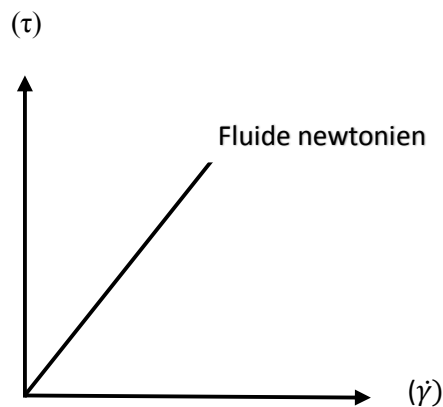


Figure II.1 : Courbe d'écoulement pour les fluides newtonien, (la contrainte (τ) en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$)).

Dans le cas d'un cisaillement simple, la viscosité newtonienne est donc :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq.II.2})$$

Ainsi, des fluides non newtoniens présentent une viscosité de cisaillement (η) constante pour une certaine gamme de taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$), on dira que ce fluide présente dans cette gamme un plateau newtonien sur la courbe de $\eta = f(\dot{\gamma})$ [4].

II.1.1.1. Les fluides non newtoniens

Dans le cas des fluides non-newtoniens, la viscosité n'est pas constante (sauf pour les fluides Binghamien), à chaque valeur du couple vitesse de cisaillement, contrainte de cisaillement ($\dot{\gamma}$, τ) correspond une valeur de viscosité (μ), qui dépend des conditions d'écoulement, du taux de cisaillement et parfois même de l'histoire de l'élément fluide.

Il en existe quatre catégories principales qui peuvent être regroupées en deux grands groupes (Figure II.2):

- A. Les fluides sans contrainte seuil (les fluides rhéofluidifiants et les fluides rhéoépaississants) ;
- B. Les fluides avec contrainte seuil (les fluides plastiques de type binghamiens et les fluides plastiques de type Herschel-Bulkley).

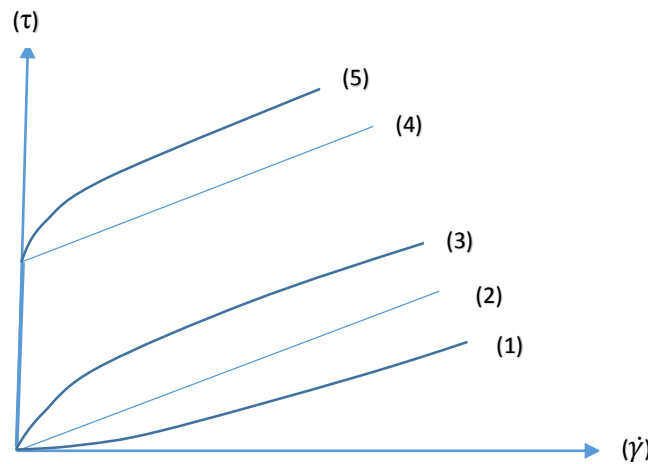


Figure II.2 : Représentation des principaux types de comportement rhéologiques.

Avec :

- (1) : les fluides rhéoépaississants (ou dilatant) ;
- (2) : les fluides newtoniens ;
- (3) : Les fluides rhéofluidifiants (ou pseudoplastiques) ;
- (4) : les fluides plastiques de type Binghamien (liquide idéal) ;
- (5) : les fluides plastiques fluidifiants.

II.1.1.1.1. Les fluides sans contrainte seuil

De façon à décrire le comportement des matériaux dont la viscosité varie en fonction de la sollicitation appliquée, on définit une viscosité dite apparente qui est tout simplement le rapport entre la contrainte appliquée et le gradient de vitesse résultant. On distingue ainsi : Les fluides rhéofluidifiants et les fluides rhéoépaississants.

Les fluides rhéofluidifiants (ou pseudoplastiques) présentent un comportement qui est marqué par la diminution de la viscosité quand le cisaillement auquel est soumis le fluide croît : le fluide devient moins visqueux. La dépendance de la viscosité au taux de cisaillement peut varier

considérablement d'un produit à un autre, mais également pour un même liquide, selon sa température et sa concentration. Ce comportement peut être dû, dans le cas des suspensions à l'orientation des entités en suspension dans le sens de l'écoulement, facilitant, ainsi, l'écoulement du liquide interstitiel, ou leur réorganisation sous l'effet du cisaillement (Figure II.3). Dans le cas des solutions (de polymères), cela peut être dû à un alignement de molécules (macromolécule) anisotropes dans le sens de l'écoulement ou à une destruction de structures moléculaires [5]. Les courbes d'écoulements des fluides rhéofluidifiants (ou pseudoplastiques) sont caractérisées par des rhéogrammes $\tau = f(\dot{\gamma})$ passant par l'origine avec une concavité vers le bas (Figure II.2. (3)).

Plus particulièrement, le comportement fluidification est essentiel pour les fluides de forage, qui doivent être très visqueux voire gélifiés au repos ou à de faibles taux de cisaillement pour transporter et suspendre efficacement les déblais de forage depuis le fond du puits de forage, mais moins visqueux à des taux de cisaillement élevés pour être rapidement pompé de la surface dans le puits de forage [7,8].

Dans le cas des fluides rhéoépaississants ou dilatants plus rares (suspensions de féculs de maïs,...) [11], le comportement correspond ; au contraire ; à une augmentation de la viscosité à mesure que le gradient de vitesse croît et le fluide devient plus visqueux [9]. Ce comportement peut être dû à l'augmentation du volume des fluides sous la contrainte mécanique, (Augmentation du volume libre entre les particules constitutives du fluide).

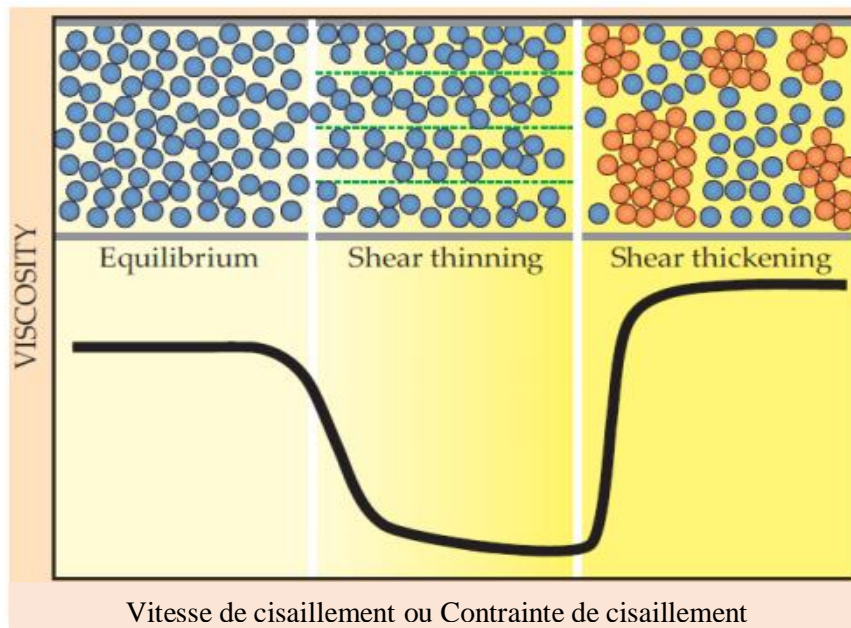


Figure II.3: Changements microstructuraux d'une dispersion colloïdale à l'origine de la rhéofluidification (shear thinning) ou du rhéo-épaississement (shear thickening) [5].

Au repos, ce volume libre serait minimal alors que sous un gradient de vitesse en augmentation, il y aurait gonflement du liquide (les particules sont moins imbriquées), la phase continue n'est plus capable de combler les vides inters particulaires ni d'assurer une bonne lubrification. Ainsi, sous des vitesses de cisaillement élevées, les particules sont aléatoirement dispersées, un désordre s'installe au sein du fluide et la viscosité augmente.

Le comportement rhéoépaississant n'est observé que sur une gamme limitée de taux de cisaillement, et le fluide possède également un comportement rhéofluidifiant à des taux de

cisaillement plus faibles [10]. Le rhéogramme de $\tau = f(\dot{\gamma})$ passe par l'origine avec une concavité vers le haut (Figure II.2. (1)).

II.1.1.1.2. Les fluides avec contrainte seuil

Les fluides sont dits à seuils si leur écoulement n'est possible que lorsque la contrainte appliquée dépasse une valeur critique (τ_0) appelée « le seuil d'écoulement ». Le seuil d'écoulement est un paramètre de base dans la rhéologie qui correspond à l'énergie nécessaire pour séparer les particules, ou le frottement entre le fluide et ses limites mobiles et indique la force par unité de surface nécessaire pour provoquer le cisaillement du fluide [14]. Au-delà, l'écoulement s'effectue sous l'effet de la contrainte effective ($\tau - \tau_0$).

Cette catégorie englobe deux types de liquides plastiques : Les fluides de Bingham (liquide idéal) qui présentent un seuil, puis s'écoule avec une viscosité constante une fois ce seuil dépassé et les fluides plastiques de type Herschel-Bulkley avec un comportement plastique fluidifiant. Les courbes d'écoulement (rhéogrammes) des deux types sont présentées dans la Figure II.2 (4) et (5). Pour les fluides plastiques de type binghamiens, le liquide s'écoule comme un liquide newtonien, dès que le seuil de plasticité est dépassé. Dans le cas des fluides de type Herschel-Bulkley, le liquide à un comportement fluidifiant au-delà du seuil de plasticité.

La notion de seuil est fondamentale dans le cas des fluides de forage. Sans seuil, ces fluides ne peuvent pas suspendre les déblais issus du processus de forage lors de l'arrêt des pompes de forage, ce qui favorise la sédimentation des déblais par effet de gravité conduisant à des problèmes sévères. La plupart des fluides de forage à base d'eau et à base d'huile présentent deux propriétés rhéologiques principales: (1) propriété viscoplastique, où il existe une contrainte de cisaillement critique (yield stress) en dessous de laquelle le fluide ne s'écoulent pas mais se déforme plastiquement comme un solide; et (2) propriété pseudoplastique (fluidification par cisaillement), lorsque, une fois que le fluide commence à s'écouler, la contrainte de cisaillement diminue à mesure que la vitesse de cisaillement augmente [14].

II.1.2. Modèles rhéologique

De nombreux modèles reliant la contrainte de cisaillement (τ) au gradient de cisaillement ($\dot{\gamma}$) ont été développés afin de décrire les comportements rhéologiques les plus couramment rencontrés. L'écoulement des fluides newtonien est le cas le plus simple que l'on puisse trouver, et qui est présenté en haut par une relation linéaire entre (τ) et ($\dot{\gamma}$) (Eq.II.1).

La loi de puissance proposée par Ostwald-de Waele (Eq.II.3), (1925) [15], est plus souvent utilisée pour décrire le comportement rhéologique des fluides sans seuil. C'est un modèle à deux paramètres qui a pour expression:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \tag{Eq.II.3}$$

D'où vient l'expression de la viscosité apparente :

$$\eta = K\dot{\gamma}^{(n-1)} \tag{Eq.II.4}$$

Où (k) est une constante et (n) un exposant qui traduit l'écart par rapport au comportement newtonien pour lequel ($n = 1$). Cette loi présente une limite lorsque le fluide possède deux régions de comportement newtonien. Par ailleurs, il existe d'autres modèles plus complexes que la loi de puissance pour décrire le comportement des différents types de fluides [14].

Le Modèle de Cross (1965) (Eq.II.5) [16], comme celui de *Carreau-Yassuda* (Eq.II.6), tient compte des limites du comportement rhéologique. Aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée par « η_0 » (Pa.s). Pour des cisaillements élevés, un deuxième plateau apparaît et la viscosité est appelée viscosité à cisaillement infini désignée par « η_∞ » (Pa.s).

- *Modèle de Cross*
$$\frac{(\eta-\eta_\infty)}{(\eta_0-\eta_\infty)} = \frac{1}{1+(\lambda\dot{\gamma})^n} \quad (\text{Eq.II.5})$$

- *Modèle de Carreau*
$$\frac{(\eta-\eta_\infty)}{(\eta_0-\eta_\infty)} = \frac{1}{(1+(\lambda\dot{\gamma})^2)^{\frac{n-1}{2}}} \quad (\text{Eq.II.6})$$

Avec (λ) est un temps caractéristique de relaxation et (η_0) et (η_∞) représentent respectivement la viscosité à cisaillement nul et à l'infini en (Pa.s).

Le comportement rhéologique des fluides ayant une contrainte seuil a été modélisé par plusieurs auteurs, à savoir le type de fluide. Dont les plus importants sont :

Le Modèle de Bingham (1922) (Eq.II.7): qui est le plus simple de ces modèles. Le fluide de Bingham s'écoule lorsqu'un seuil minimal de contrainte est dépassé.

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Eq.II.7})$$

Où η_{pl} est la viscosité plastique, qui représente la capacité de résister à la déformation une fois que le seuil d'écoulement est dépassé [14].

Le modèle de Bingham indique que la contrainte de cisaillement augmente linéairement par rapport au taux de cisaillement, ce qui ne peut pas montrer la propriété de fluidification par cisaillement du fluide de forage et surestiment la contrainte de cisaillement à faible taux de cisaillement ainsi que le seuil d'écoulement [19].

Le Modèle de Herschel-Bulkley (1926) (Eq.II.8) : devant l'impuissance du modèle de la loi en puissance a incorporé la notion du seuil d'écoulement, qui est observée dans la plupart des fluides de forage [20], Le Modèle de Herschel-Bulkley est celui permettant de décrire la propriété de fluidification par cisaillement de la plupart des fluides plastiques. La courbe d'écoulement de tels fluides finit par devenir rectiligne au-delà d'une contrainte critique appliquée.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq.II.8})$$

Où (k) est la consistance du fluide et (n) l'indice d'écoulement. Si ($n < 1$) le fluide est rhéofluidifiant et si ($n > 1$) le fluide est rhéoépaississant. Notez que le modèle (H– B) se réduit au modèle de loi de puissance si ($\tau_0 = 0$).

Le modèle de crosse modifiée (Eq.II.9) : proposé par [22] en 1996, et qui a été utilisé avec succès pour étudier le comportement rhéologique des systèmes de faible gel.

$$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \cdot \dot{\gamma} + \frac{(\eta_0-\eta_\infty)\dot{\gamma}}{1+(\lambda_{cy}\dot{\gamma})^n} \quad (\text{Eq.II.9})$$

Les modèles rhéologiques complexes conduisent à des procédures de calcul plus compliquées, mais la complexité apporte plus de précision dans la prédiction du comportement des fluides de forage [25]. Par conséquent, le modèle de crosse modifiée a été utilisé afin de représenter le comportement rhéologique des systèmes (rhéogramme) étudié dans notre travail de thèse.

II.1.3. La thixotropie

II.1.3.1. Définition

La thixotropie est une propriété dépendant du temps qui reflète les changements d'état des gels et des pâtes sous l'effet des forces de cisaillement et à l'état de repos. La définition courante de la thixotropie est une diminution de la viscosité apparente au cours du temps lorsqu'une contrainte constante est appliquée, et, après suppression de cette contrainte, le matériau retrouve sa viscosité apparente initiale après un temps de repos suffisant [47] (Figure II.4). Cependant la définition la plus complète est celle de Douglas et Considine [23]. Selon ces auteurs, un matériau est thixotrope si sa viscosité est non seulement une fonction du temps d'application de la contrainte, mais également de l'historique du mouvement du matériau. Cela veut dire que, sous conditions fixes (en cisaillement ou au repos), les propriétés rhéologiques dépendent du temps et de toute l'histoire mécanique antérieure du matériau.

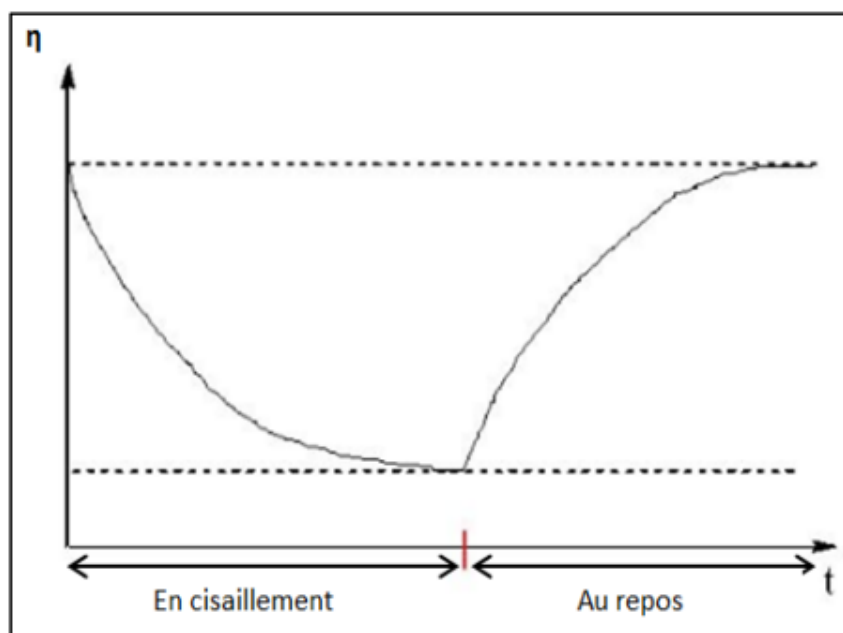


Figure II.4 : Evolution de la viscosité d'un matériau thixotrope en fonction du temps. Les traits en pointillé représentent les limites d'évolution de la viscosité [5].

Cette évolution des propriétés rhéologiques dans le temps peut être expliquée par une diminution réversible de l'état de structuration des particules solides du matériau [32] : diminution sous cisaillement de l'état de structuration puis restructuration (augmentation de l'état de structuration) avec le temps, après suppression du cisaillement, c'est-à-dire lorsque le matériau est au repos.

Il existe deux catégories de fluides : (1). *Les fluides thixotropes*, lorsque la viscosité diminue avec le temps à un taux de cisaillement constant (Figure II.5), à l'arrêt du cisaillement, la viscosité augmente avec le temps, ce qui indique une réversibilité (au moins partielle) du phénomène. (2) : *Les fluides anti-thixotropes*, lorsque la viscosité augmente dans des conditions similaires.

Plusieurs études ont montré que la plupart des fluides de forage ainsi que les suspensions d'argile sont des fluides thixotropes à basse température [27].

II.1.3.2. Description

En se basant sur différentes études sur plusieurs matériaux, les mécanismes de diminution et d'augmentation de l'état structuré des matériaux thixotropes sont décrits comme suit.

II.1.3.2.1. Sous cisaillement

A l'échelle microscopique, en fonction du temps et sous cisaillement, la thixotropie reflète la destruction progressive d'une microstructure interne du fluide. Dans les tout premiers instants du cisaillement, la microstructure est instantanément réorganisée pour former des agrégats plus grands [21]. Au-delà d'une réorganisation maximale stable, les agrégats commencent à se diviser [21, 18]. Avec le temps, ces agrégats se subdivisent jusqu'à atteindre une taille limite stable marquant la fin de l'évolution de la microstructure [18]. La valeur de la taille limite des agrégats dépend de la teneur en solides du matériau : plus la teneur en solides est élevée, plus la taille limite est grande. De plus, pour une teneur en solide donnée, cette taille limite des agrégats diminue avec l'augmentation de l'intensité du cisaillement mais ne semble pas être affectée par la durée de cisaillement [21, 12].

La destruction de la microstructure est accompagnée de la diminution de la viscosité du système. La modification de cette microstructure résulte de la compétition entre les contraintes dues à l'écoulement qui détruisent la microstructure, et les collisions et le mouvement brownien qui amènent les éléments composants le fluide à reconstituer la microstructure [26].

II.1.3.2.2. Au repos

Lorsque le cisaillement est supprimé, une structure se reforme instantanément [28]. Avec le temps de repos, cet état structuré augmente jusqu'à atteindre un niveau maximum stable [29,30] qui correspond à son état initial. Le temps de repos nécessaire pour atteindre ce niveau maximum stable semble dépendre de l'histoire mécanique [29,31] et de la teneur en solides [29,32]. Cependant, à un temps expérimental donné, certains matériaux n'arrivent jamais à recouvrer leur état initial tant leur cinétique d'évolution est lente [32].

II.1.3.3. Méthodes d'évaluation de la thixotropie

La méthode d'évaluation souvent utilisée est la détermination de la boucle d'hystérésis [33]. Elle consiste à appliquer successivement une rampe de contrainte (ou de taux de cisaillement) croissante et une autre rampe décroissante (Figure II.5). Ainsi, les deux courbes d'écoulement obtenues constituent la boucle d'hystérésis et la surface entre elles représente l'étendue des effets thixotropes.

Cependant, il a été démontré que cette méthode dépend de la procédure expérimentale [2]. De plus, il existe des modèles mathématiques adaptés dans lesquels la microstructure du fluide est représentée par un paramètre scalaire (λ). Dans ces types de modèles thixotropes, le changement temporel du paramètre scalaire ($d\lambda / dt$) est le paramètre de travail et la viscosité est définie en fonction de λ (voir l'équation de Moore (Moore, 1959 [34]) [35,36]).

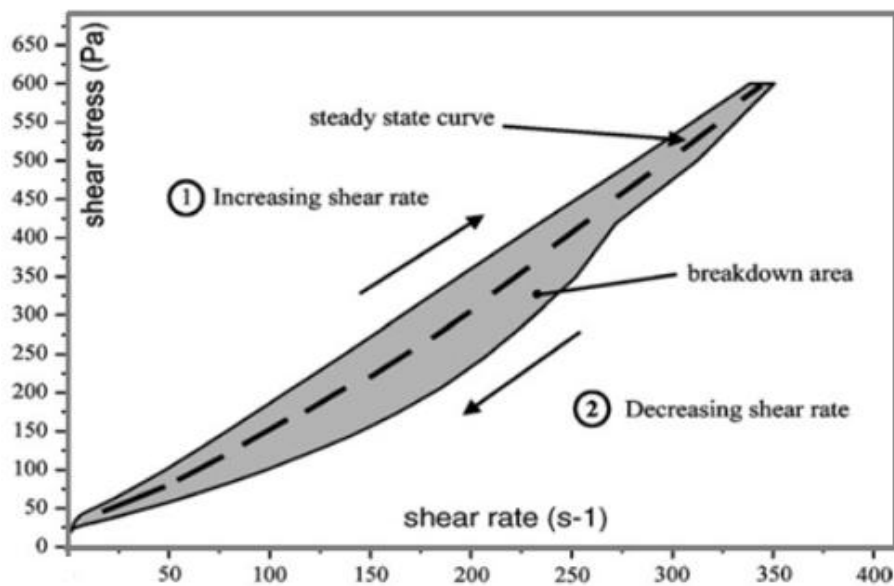


Figure II.5 : Exemple de boucle d'hystérésis. 1 et 2 représentent les courbes d'écoulement résultantes respectivement d'une rampe croissante et d'une rampe décroissante [6].

II.1.4. La viscoélasticité

Le caractère viscoélastique est un comportement non-Newtonien très important et très fréquent dans les solutions de polymères ainsi que dans les suspensions de bentonite. La réponse du fluide à une déformation présente à la fois un aspect élastique et un aspect visqueux. Dans le premier cas, le temps caractéristique de la sollicitation est inférieur à un temps caractéristique du matériau ; les composants élémentaires n'ont pas le temps de se déformer de manière importante et on observe une réponse élastique. Lorsque le temps de sollicitation est plus grand que le temps caractéristique du matériau, la réponse est de type visqueux. Il se présente donc comme un comportement viscoélastique intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait et celui d'un liquide visqueux newtonien, appelées les corps viscoélastiques. Dans cette partie, nous présentons le modèle de comportement viscoélastique par la caractérisation à l'aide de deux types d'essais : les essais de fluage et les essais en oscillation.

II.1.4.1. Essai de fluage

L'équation rhéologique qui permet de caractériser un solide élastique est la loi de Hooke qu'on écrit sous la forme :

$$\tau = G \cdot \gamma = \frac{\gamma}{J} \quad (\text{Eq.II.10})$$

Avec G représente le module élastique (de rigidité) et J est la complaisance élastique. La déformation est proportionnelle à la contrainte. Si la contrainte est annulée, la déformation redevient instantanément égale à 0. Le comportement d'un solide élastique peut être schématisé par un ressort qui récupère sa forme initiale lorsque l'on supprime la contrainte qu'il a subie (Figure II.6 a). L'équation de fluage a pour expression :

$$f(t) = J \quad (\text{Eq.II.11})$$

Pour un fluide visqueux Newtonien, l'équation rhéologique peut être exprimée par la forme suivante:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Eq.II.12})$$

Pour ce type de fluide, si on applique une contrainte constante, la déformation croît linéairement avec le temps : le liquide s'écoule indéfiniment. Ce fluide se souvient aussi de toutes les valeurs prises par la contrainte de t_0 à t_1 (Figure II.6 b). Si la contrainte est ramenée à zéro, la déformation demeure constante et égale à la valeur qu'elle possédait à l'instant t_1 . La déformation est donc irrécupérable. Ce comportement visqueux peut être schématisé par un amortisseur qui ne récupère pas, après la suppression de la contrainte, la déformation qu'il a subie (Figure II.6.b). La fonction de fluage s'écrit sous la forme :

$$f(t) = \frac{t}{\eta} \quad (\text{Eq.II.13})$$

Un matériau viscoélastique représente un comportement intermédiaire entre celui d'un liquide et celui d'un solide. L'essai de fluage permet de bien comprendre la structure responsable de ces comportements rhéologiques dans le cas des suspensions argileuses en accédant aux propriétés des dispersions dans des conditions près de l'état de repos, sans destruction de la structure interne. La Figure II.6.c présente un cas-type de comportement viscoélastique.

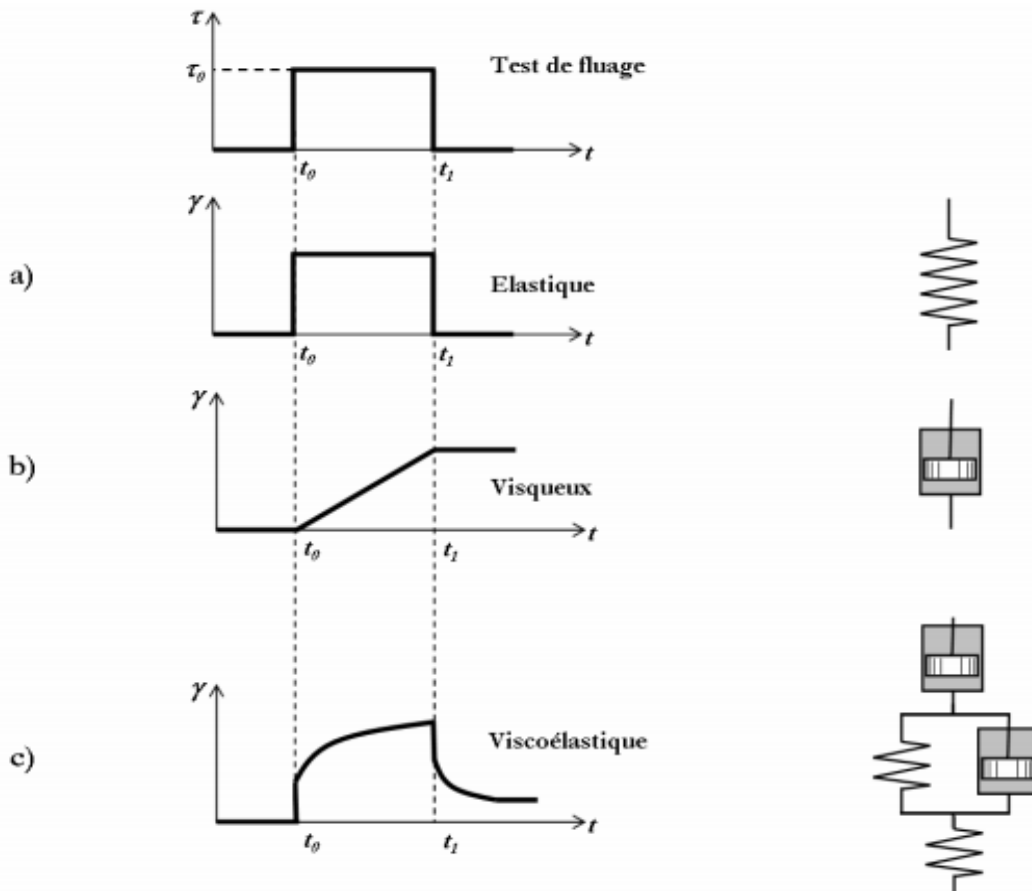


Figure II.6 : Essai de fluage (contrainte imposée) suivi de recouvrance pour a) solide élastique, b) fluide newtonien, c) matériau viscoélastique.

Le comportement viscoélastique peut être représenté par les modèles de Kelvin-Voigt (Figure II.7 a) et de Maxwell (Figure II.7 b). La modélisation des phénomènes de viscoélasticité est faite par l'association en parallèle (solide de Kelvin-Voigt) ou en série (Liquide de Maxwell) d'un ressort de complaisance élastique J , et d'un amortisseur de viscosité η [46].

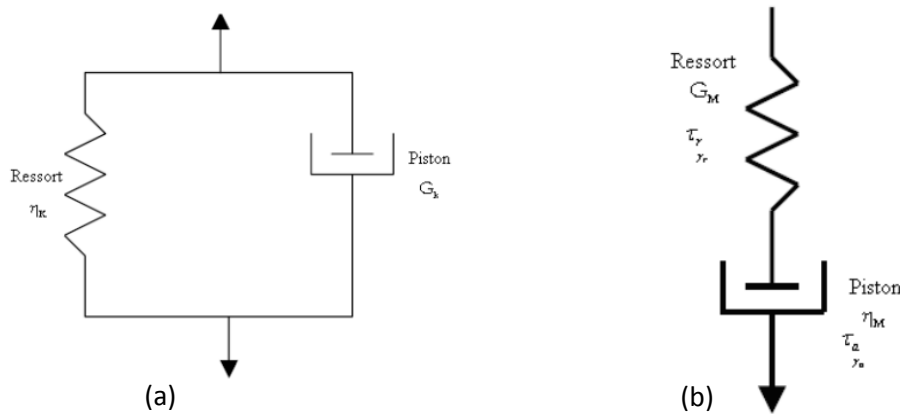


Figure II.7 :(a) : Modèle de solide viscoélastique de Kelvin-Voigt, (b) : Modèle de Zener-Maxwell.

Le modèle de Kelvin-Voigt généralisé est obtenu par l'association en série d'un élément de Maxwell et des éléments de Voigt alors que le modèle de Maxwell généralisé est obtenu par l'association en parallèle de n éléments de Maxwell. Dans notre travail de thèse, on a choisi d'analyser les différents essais liés au comportement solide de nos suspensions par le modèle de Kelvin-Voigt généralisé. Il est constitué par l'association en série d'un liquide de Maxwell (η_0, J_0) et d'un certain nombre de solides de Kelvin-Voigt (η_i, J_i). La fonction de fluage de cette association en série est égale à la somme des fonctions fluage des divers éléments.

Elle s'écrit sous la forme :

$$f(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^n J_i(1 - e^{-t/\theta_i}) \quad (\text{Eq.II.14})$$

Où :

$\theta_i = J_i \eta_i$ est le temps de retard du i ème solide de Kelvin-Voigt.

n : est le nombre de solides de Kelvin-Voigt.

II.1.4.2. Essai oscillatoire

L'étude du comportement viscoélastique englobe également un autre type d'essai qui permet d'étudier le comportement des systèmes colloïdaux et surtout de caractériser les propriétés intrinsèques telles que le module de conservation et de perte, ce sont les essais dynamiques. Ces derniers consistent à imposer sur le matériau une contrainte (ou déformation) qui varie sinusoïdalement au cours du temps suivant une fréquence donnée. On considère un matériau donné soumis à une contrainte oscillatoire de la forme suivante [53]:

$$\tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t) \quad (\text{Eq.II.14})$$

Avec τ_0 représente l'amplitude de la contrainte appliquée et w est la fréquence d'oscillation. Suivant ces conditions d'essai, le corps aura une réponse suivant une loi de Hooke (Eq.II.10). Donc, selon l'équation (Eq.II.14), nous avons :

$$\gamma = \frac{\tau}{G} = \frac{\tau_0}{G} \cos(wt) = \gamma_0 \cdot \cos(wt) \quad (\text{Eq.II.15})$$

Avec :

$\gamma_0 = \tau_0/G$ est l'amplitude de la déformation mesurée. Il découle de l'équation (Eq.II.15) que la déformation est complètement en phase avec la contrainte appliquée (Figure II.8 a).

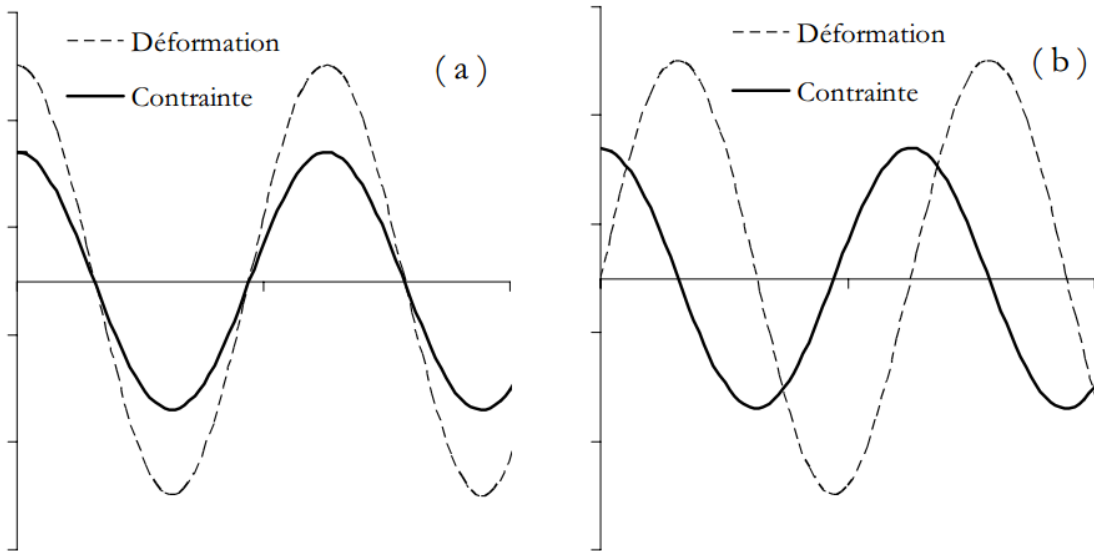


Figure II.8 : Essai oscillatoire pour : a) matériau élastique idéal, b) fluide visqueux idéal [53].

Dans le cas d'un fluide visqueux idéal qui est régi par l'équation rhéologique (Eq.II.12) et selon l'équation (Eq.II.14), la variation de la vitesse de déformation est de la forme suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} = \frac{\tau_0}{\eta} \cos(wt) \quad (\text{Eq.II.16})$$

L'intégration de l'équation (Eq.II.16) par rapport au temps, permet d'écrire :

$$\gamma = \frac{\tau_0}{\eta \cdot w} \sin(wt) = \frac{\tau_0}{\eta \cdot w} \cos\left(wt - \frac{\pi}{2}\right) = \gamma_0 \cos\left(wt - \frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{Eq.II.17})$$

Avec :

$\gamma_0 = \frac{\tau_0}{\eta \cdot w}$ représente l'amplitude de la déformation pour un fluide visqueux.

Il est évident, pour le cas d'un fluide idéal, que la déformation mesurée est en déphasage de 90° avec la contrainte appliquée (Figure II.8 b).

Pour un matériau viscoélastique intermédiaire, l'application d'une contrainte sinusoïdale aura une réponse sous forme d'une déformation qui doit être en déphasage avec cette contrainte appliquée. Le déphasage correspond à une certaine valeur (δ) tel que : $\delta \in] 0, \pi/2[$. Donc la déformation peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\gamma = \gamma_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (\text{Eq.II.17})$$

Pour faciliter les calculs, il est commode d'employer le formalisme des nombres complexes. Donc, on fait correspondre aux grandeurs réelles $\tau(t)$ et $\gamma(t)$ des grandeurs complexes [46].

D'où :

$$\tau = \tau_0 \cdot \cos(\omega t) = \text{Re}(\tau_0 \cdot e^{i(\omega t)}) \quad (\text{Eq.II.18})$$

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t - \delta) = \text{Re}(\gamma_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}) \quad (\text{Eq.II.19})$$

Le module complexe d'élasticité peut être donc défini comme suit :

$$\mathbf{G}^* = \frac{\tau_0 \cdot e^{i(\omega t)}}{\gamma_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (\text{Eq.II.20})$$

L'équation I.2.19 peut être écrite, en utilisant la forme trigonométrique comme suit :

$$\mathbf{G}^* = G' + iG'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos\delta + i\sin\delta) \quad (\text{Eq.II.21})$$

Avec :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta \quad (\text{Eq.II.22})$$

G' : représente le module de conservation qui permet de caractériser le comportement d'un solide élastique.

Et :

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin\delta \quad (\text{Eq.II.23})$$

G'' : est le module de perte représentant la composante visqueuse.

II.2. Rhéologie des suspensions de bentonite

De nombreux travaux ont été faits dans le cadre de l'étude des propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite [3, 4, 9, 10, 13, 27, 37, 38, 39, 40, 41, 42]. Les propriétés rhéologiques d'une dispersion d'argile dans l'eau dépendent fortement de la concentration ainsi que des interactions physico-chimiques entre particules, qui peuvent varier d'un comportement newtonien [42] à un comportement viscoplastique thixotrope [43] à cause de l'organisation des feuillets en particules, agrégats ou floes, d'où la complexité du comportement rhéologique des suspensions de bentonite [9].

Pour de faibles concentrations (des suspensions très diluées), on parle d'un état dispersé, et le comportement rhéologique peut aussi être décrit par une loi de puissance. Pour des concentrations de bentonite qui dépassent 3%, ces dernières sont considérées comme des suspensions fortement concentrées. Elles présentent une structure tridimensionnelle de type gel avec un seuil d'écoulement. Cette constatation était vérifiée par plusieurs auteurs pour des valeurs de pH élevées [4, 13, 27, 44], et qui considèrent que le meilleur modèle pour ajuster les rhéogrammes des suspensions de bentonite est celui de Herschel-Bulkley.

L'étude menée par Gareche et al. (2003) [45], consiste à comparer entre les modèles classiques et structuraux appliqués sur une bentonite naturelle en suspension (fluide de forage). Ils ont montré que le fait de considérer la suspension de bentonite comme un fluide plastique n'est qu'une simplification qui, dans certains cas, entraîne des erreurs importantes. D'abord, ils utilisent les modèles de Herschel-Bulkley (1926) et de Casson (1959) pour représenter le comportement des suspensions étudiées. De même, plusieurs autres auteurs ont utilisé le modèle de Herschel Bulkley pour reproduire les rhéogrammes des suspensions de bentonite. Notons que dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le modèle de Herschel Bulkley pour reproduire les rhéogrammes des suspensions de bentonite.

Donc, les suspensions de bentonite ont un comportement rhéofluidifiant à seuil. Ce qui amène les chercheurs [9, 13, 48] à étudier et confirmer la viscoélasticité de ces suspensions.

II.2.1. Facteurs affectant la rhéologie des suspensions de bentonite

Le comportement rhéologique des suspensions de bentonite est très complexe et affecté par plusieurs paramètres dont les plus importants sont : la concentration des particules en suspension, la valeur du PH du milieu, la température de la suspension, le degré de salinité ou la concentration en électrolyte, le type de l'électrolyte ajouté, la nature de l'échantillon, ainsi que le protocole expérimental adopté [42].

II.2.1.1 Effet de la concentration

La concentration des particules argileuses en suspension est un facteur déterminant dans l'étude des caractéristiques rhéologiques de ces systèmes, plusieurs auteurs [37, 42, 49, 50] ont montré la dépendance de l'évolution de paramètres rhéologique telle la viscosité, le seuil d'écoulement et le gel avec la concentration des suspensions étudiées. Les mesures rhéologiques conduites par Mahto, V et al (2004) [51], dans le cadre de leur étude, sur différents échantillons de bentonite avec des concentrations qui varient entre 1% et 5% pour chaque échantillon, montrent que les paramètres rhéologiques des suspensions de bentonite augmentent avec l'augmentation de la concentration. Ces observations sont confirmées pour les trois échantillons étudiées. Le Tableau II.1 présente les résultats des tests effectués sur l'une des échantillons.

Tableau II.1 : Effet de la concentration de bentonite (A111) sur les propriétés rhéologiques de la suspension de bentonite (A111) [51].

| Conc. of bentonite (g/l) | Apparent viscosity (cP) | Plastic viscosity (cP) | Yield point (N/m ²) | Gel _{in} (N/m ²) | Gel ₁₀ (N/m ²) | γ_p/μ_p (s ⁻¹) |
|--------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 10 | 1.25 | 1 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 500 |
| 20 | 1.5 | 1 | 0.5 | 0.375 | 0.75 | 1000 |
| 30 | 2 | 1 | 1 | 0.5 | 1 | 2000 |
| 40 | 2.25 | 1 | 1.25 | 0.5 | 1 | 2500 |
| 50 | 3.25 | 2 | 1.25 | 0.5 | 1.125 | 1250 |

Magzoub, M. I. et al (2017) [49] ont, également, étudié l'influence de la concentration (3 wt %, 6 wt %, 12 wt %) de bentonite sur la viscosité apparente, sur une suspension traitée avec 4% de Na₂CO₃ sous agitation et chauffage pendant une durée de traitement de 24 h. L'étude montre que L'augmentation de la concentration de bentonite a entraîné une augmentation de la viscosité apparente. À mesure que la concentration de bentonite augmente, les particules commenceront à se déplacer vers des positions d'énergie libre minimale sous l'influence du mouvement brownien, puis ces particules commenceront à former des agrégats (c'est-à-dire la floculation).

La floculation dans des dispersions concentrées peut être décrite comme la formation de différentes couches de bentonite, qui produit une structure continue de type gel au lieu de floccs individuels dans les dispersions diluées. La structuration et la résistance de la structure augmentent à mesure que la concentration de bentonite augmente; ceci est clairement illustré sur la Figure II.9.

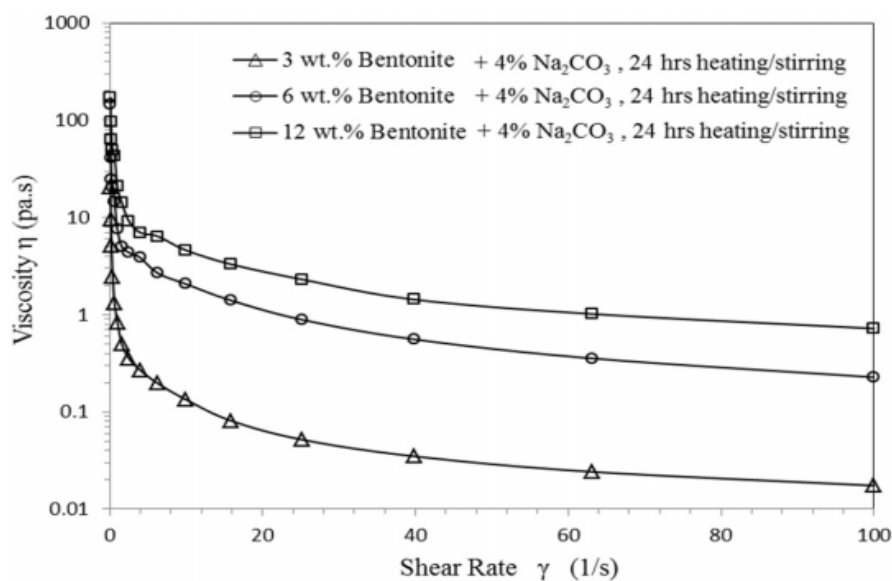


Figure II.9 : La viscosité apparente d'une suspension de bentonite (3%, 6%, 12%), traitée avec 4% de Na₂CO₃, avec chauffage et agitation ($\tau = 24$ h) [49].

La valeur de la viscosité apparente pour la dispersion à 12% en poids est beaucoup plus élevée que la viscosité de la dispersion à 3% en poids. De plus, le taux de déstructuration (c'est-à-dire le taux de changement de viscosité avec le taux de cisaillement) est inférieur à la concentration de 12% en poids par rapport à la concentration de 3% en poids [49].

Récemment, Ouaer, H. et al (2018) [50] ont réalisé une étude sur la rhéologie des dispersions de bentonite concentrées (de 3% à 7%). Ils ont, également, observé que les suspensions de bentonite montrent, d'une part, un comportement non newtonien ; le plus souvent un comportement fluidifiant (pseudoplastique) comme il est illustré dans la Figure II.10 ; avec un seuil d'écoulement et une viscosité dynamique qui augmente en fonction de la concentration des particules d'argile, et d'autre part, la présence des propriétés viscoélastiques.

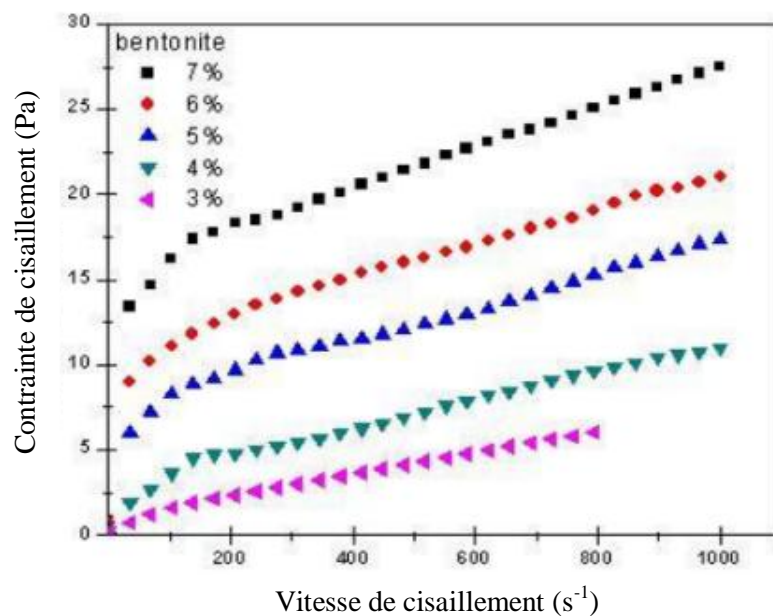


Figure II.10 : Rhéogrammes des suspensions de bentonite (3 à 7%) immédiatement après préparation [50].

C'est-à-dire de la transition liquide / solide pour les faibles concentrations et d'un état de gel pour les fortes concentrations [50]. Ce qui explique l'influence de la concentration de la bentonite sur le comportement rhéologique de ces suspensions. Les mêmes résultats ont été montrés par Abu-Jdayil, B. (2011) [43].

II.2.1.2. Effet du pH

L'étude de Durán, J. D. G. et al (2000) [48] sur le comportement rhéologique des suspensions de Na-montmorillonite (5%) à différentes valeurs de pH, montre la dépendance du comportement et les paramètres rhéologiques de ces suspensions du pH du milieu. Ces auteures, réalisent des tests en régime dynamique à différentes valeurs du pH allant de 3 à 11, pour une gamme de fréquences allant de 10^{-2} à 10^2 Hz, Les essais de fluage ont été réalisés en appliquant une contrainte constante (suffisamment faible pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire ($\tau=0.2\text{Pa}$)). Les auteures ont observé que l'énergie de cohésion diminue avec l'augmentation du pH et que le système atteint une déformation maximale, qui est reliée à cette énergie de cohésion.

Afin de quantifier l'effet de pH sur la viscoélasticité des suspensions de montmorillonite, ils ont calculé le taux de recouvrance ΔJ atteint par la suspension après l'annulation de la contrainte. Ils

ont montré que les suspensions de montmorillonite de sodium passent d'un état solide élastique à un état quasi fluide lorsque le pH augmente de 3 à 10 (Figure II.11).

Ils ont également étudié l'évolution du module de conservation G' en fonction de la contrainte à une fréquence constante fixée à 1 Hz et à différentes valeurs du pH (Figure II.12). Ils ont remarqué que la contrainte maximale qu'on peut appliquer sans sortir du domaine linéaire est d'autant plus grande que le pH diminue (c'est-à-dire que plus le milieu est basique (pH élevés), plus la structure est facilement brisée) [48].

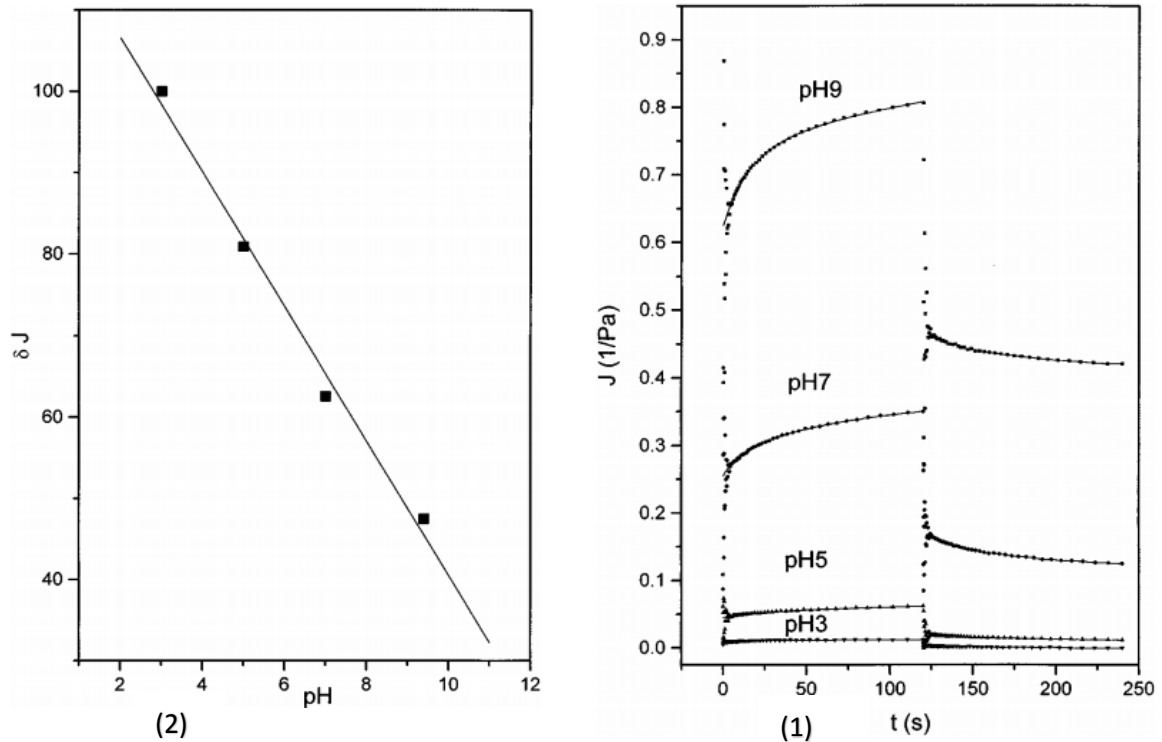
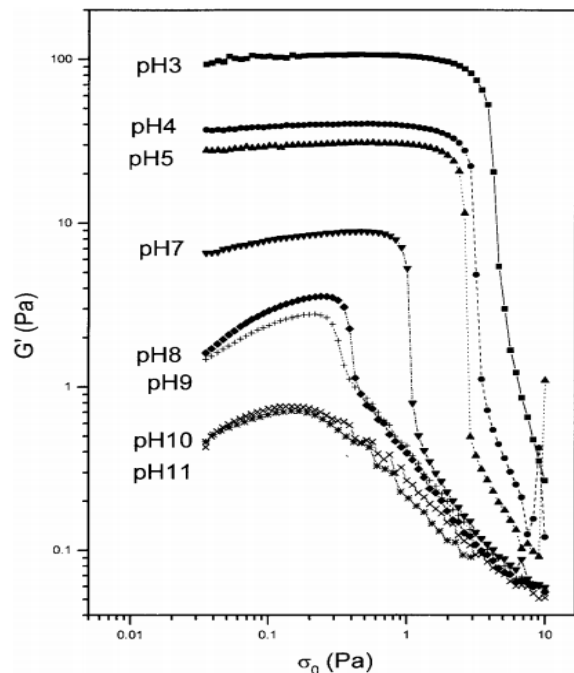


Figure II.11 : (1) : La fonction complaisance $J(t)$ en fonction du temps et pH. (2) : le Taux de recouvrance ΔJ en fonction du pH calculés [48].

Figure II.12 : Le module de conservation G' en fonction de la contrainte appliquée, avec une fréquence constante fixée à 1 Hz pour différentes valeurs de pH [48].



Récemment, Gamal, H. et al (2019) [52] ont étudié expérimentalement l'effet du changement de pH sur le fluide de forage à base d'eau (WBM). La boue utilisée est composée d'eau qui représente le fluide de base, de la bentonite comme viscosifiant, de la soude caustique pour contrôler l'activité de l'eau, du lignosulfonate pour la défloculation de la bentonite et de l'amidon pour le contrôle des pertes de fluide. La formulation utilisée représente le cas de base pour leur étude. D'autres scénarios de modification du pH de la formule ont été réalisés. La modification du pH a été effectuée par l'augmentation de la quantité d'hydroxyde de sodium [NaOH] dans la boue pour atteindre la valeur de pH souhaitée.

Ils ont conclu que l'augmentation du pH, de 8 à 12, conduit à la diminution des paramètres rhéologiques du système étudié (Figure II.13). Et que dans tous les scénarios, l'effet du pH sur les propriétés rhéologiques de la boue est dû au changement de la nanostructure des surfaces des particules de bentonite [52].

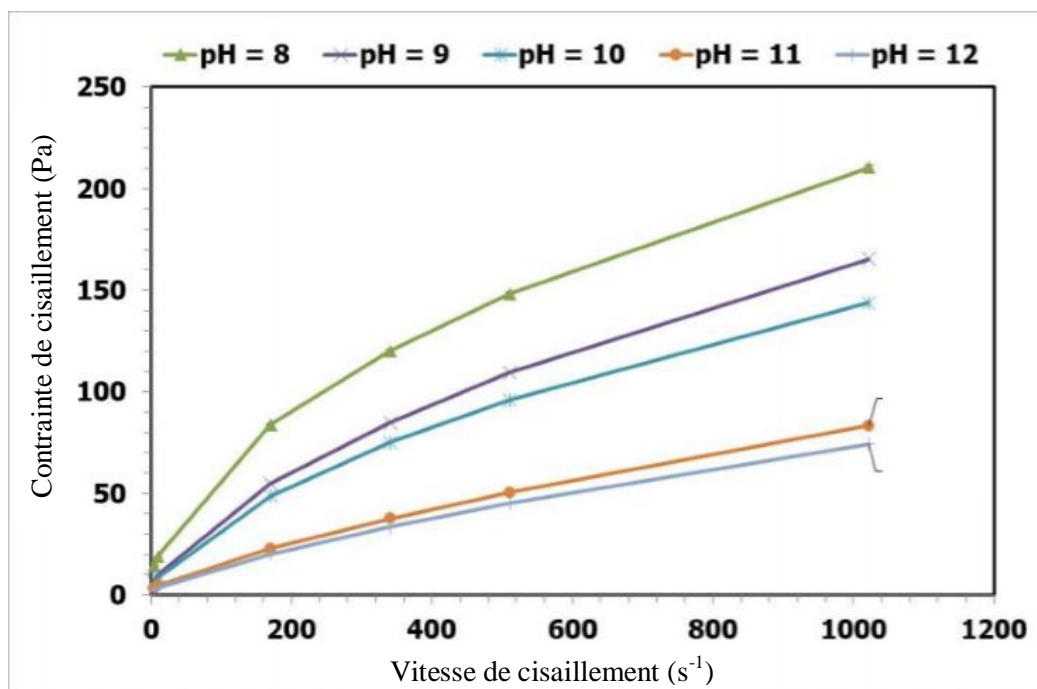


Figure II.13 : Courbe d'écoulement du système (BB) pour des valeurs de pH allant de 8 à 12 [52].

II.2.1.3. Effet de la concentration en électrolytes

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration et le type d'électrolyte sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite, Abu-Jdayil, B. (2011) [43] a conduit une série d'expériences sur des systèmes contenant trois types de bentonite avec des concentrations différentes en électrolytes ($BaCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, KCl and Na_2SO_4). Dans un premier temps, il a présenté l'influence de la concentration de deux types d'électrolyte ($BaCl_2$ et le $NaCl$) (Figure II.14). Il a déduit que l'augmentation de la concentration de sel réduit la contrainte de cisaillement subie par la suspension aux mêmes taux de cisaillement. De nombreux chercheurs ont soutenu l'argument selon lequel les forces électriques de la double couche sont responsables de la formation de gel dans les dispersions de bentonite de sodium. La diminution régulière de la contrainte de cisaillement observée est attribuée à la compression de la double couche électrique qui perturbe la structure du réseau des particules de bentonite [43]. De plus, ils ont trouvé que la présence d'électrolytes divalents réduit la viscosité apparente de la suspension sans effet notable même pour de faibles variations de la

concentration en sel. Cependant, les sels avec des cations divalents se sont avérés provoqués plus de changements dans le comportement rhéologique de la suspension de bentonite étudiée que les cations monovalents, comme illustré sur la Figure II.15.

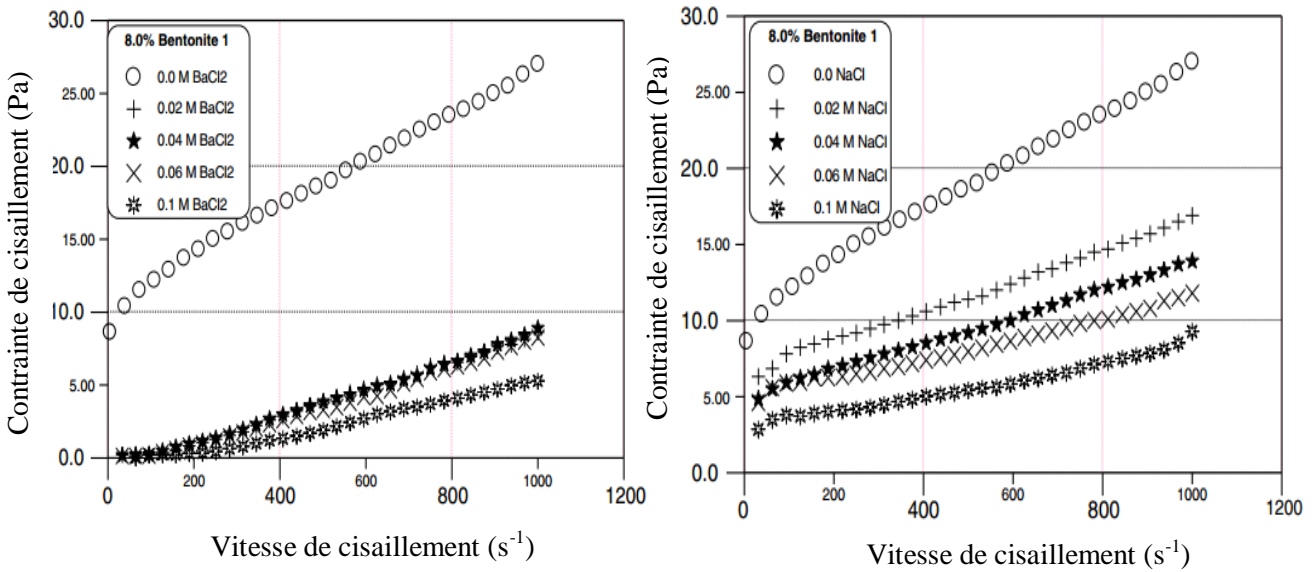
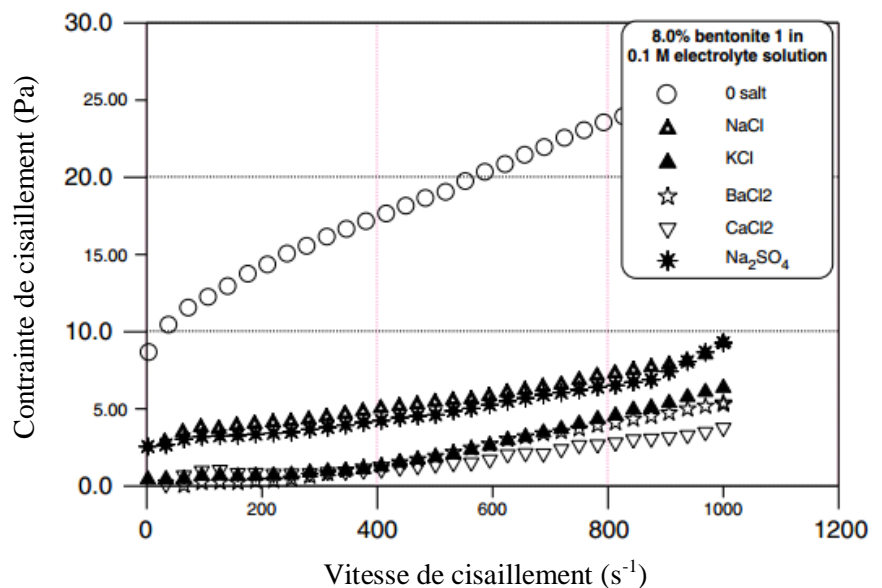


Figure II.14 : Effet de la concentration de NaCl et de BaCl₂ sur les courbes d'écoulement de la bentonite [43].

À partir des résultats obtenus, l'auteur a déduit que le comportement rhéologique des suspensions de bentonite à 8% en poids en présence d'électrolyte pourrait être bien décrit par différents modèles, en fonction du type d'électrolyte et de sa concentration. Dans le cas des électrolytes divalents ; BaCl₂ et CaCl₂, toutes les suspensions de bentonite se sont comportées comme un fluide newtonien à faible concentration d'électrolyte et comme un fluide rhéofluidifiant à haute concentration d'électrolyte, où la présence des électrolytes divalents a éliminé la contrainte seuil de la dispersion (par rapport à la suspension sans électrolyte) (Figure II.15). De plus, le coefficient de consistance diminue avec l'augmentation de la concentration d'électrolyte. Les comportements newtonien et fluidifiant étaient accompagnés d'une sorte de sédimentation dans les échantillons de suspension [43].

Figure II.15 : Comparaison entre les effets des électrolytes, monovalents et divalents, sur la rhéologie des suspensions de bentonite [43].



II.2.1.4 Effet d'autres paramètres

Plusieurs études ont mis l'accent sur l'effet d'autre paramètre sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite tel que l'effet du temps d'agitation, de la température, la taille des particules, de l'agitation etc...

Des rhéogrammes, en fonction du temps d'agitation des suspensions d'argile à 6%, ont été présentés dans le cadre d'étude d'Abu-Jdayil, B. (2011) [43], il a constaté que la viscosité apparente de la suspension augmente avec le temps d'agitation. Cependant, le développement de la structure de suspension était relativement limité après 24 h, ce qui signifie que cette période était suffisante pour une hydratation complète (Figure II.16).

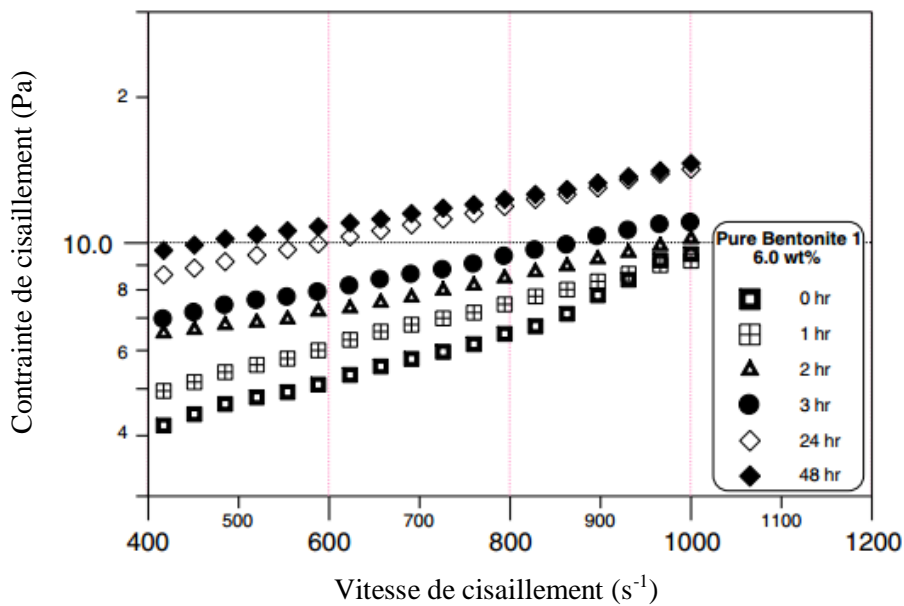


Figure II.16 : Effet du temps d'agitation sur les courbes d'écoulement des suspensions de bentonite à 6,0% en poids [43].

Il a constaté également que les suspensions se comportent comme un fluide Binghamien quel que soit le temps d'agitation. Il est clair que l'évolution de la structure principale avec le temps d'agitation affecte la contrainte seuil. Cela signifie que les forces interparticulaires entre les particules solides dans la suspension ont augmenté avec le temps. De plus, il a noté une augmentation de la thixotropie des suspensions de bentonites étudiées avec l'augmentation du temps d'agitation [43].

Récemment, Vryzas, Z. (2017) [54], a étudié l'effet de la température sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de 7% dans un intervalle allant de 25 à 80 C°. L'analyse des rhéogrammes tracés des cinq échantillons en fonction de la température montre que : aux faibles taux de cisaillement, les contraintes de cisaillement augmentent lorsque la température augmente, tandis qu'aux taux de cisaillement élevés, il y a convergence des contraintes de cisaillement vers des valeurs similaires, au moins pour l'intervalle de température testée. Le modèle Herschel-Bulkley s'est avéré très bien adapté à tous les échantillons (Figure II.17.1).

Il a noté une augmentation de la contrainte seuil avec la température et une diminution de la consistance (k) avec la température, tandis que l'indice d'écoulement (n) augmente avec la température et tend vers la valeur de 1,0, indiquant que les dispersions deviennent plastiques Binghamien à des températures plus élevées. La variation des paramètres rhéologiques de Herschel-Bulkley avec la température est représentée sur la (Figure II.17.2). La contrainte seuil des suspensions

étudiées augmente presque parfaitement linéaire avec la température sur toute la gamme de températures étudiées [54].

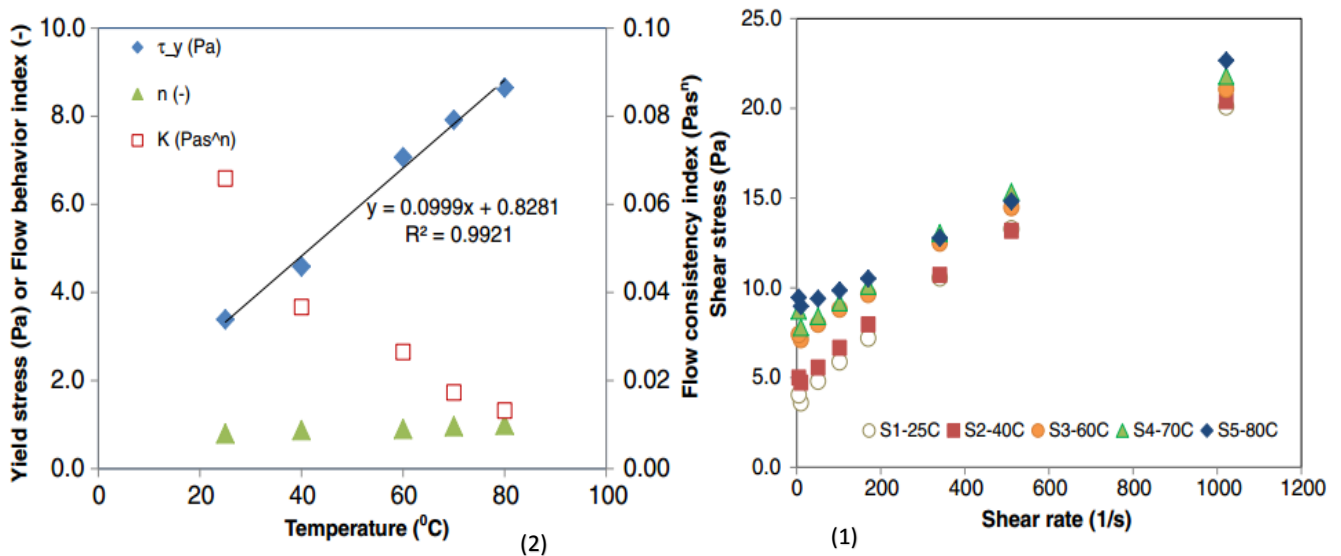


Figure II.17 : 1) .Rhéogrammes des suspensions de bentonite 7% à différentes températures.2).
Variation des paramètres rhéologiques de Herschel-Bulkley avec la température.

II.3. Rhéologie des solutions de polymères

L'efficacité et la vaste utilisation des solutions de polymères dans plusieurs domaines et particulièrement dans plusieurs phases en cours de forage d'un puits pétrolier, ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs à étudier le comportement de ces matériaux en solution. Beaucoup de travaux ont été faits sur les propriétés rhéologiques des solutions de polymères tels que les solutions de CMC, de xanthane, de PAC, de PEO, de HEC...etc. [17, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63].

L'étude de Whitcomb PJ et Macosko CW. (1978)[58], sur le comportement rhéologique des solutions d'un polymère anionique (xanthane gum), a montré que pour de faibles concentrations et pour des faibles vitesses de cisaillement, ces solutions présentent un comportement newtonien, et une contrainte seuil commence à apparaître avec l'augmentation la concentration du polymère avec un comportement pseudoplastique et deux régions de comportement newtonien. Les mêmes résultats sur le comportement rhéologique des solutions de xanthane ont été montrés plus tard par Milas M et al (1985) [60] dans le cadre de leurs études.

Une autre étude est menée par Mamdouh. T et al (1996) [59], sur le comportement rhéologique des solutions d'un autre polymère anionique (Carboxyméthyl cellulose) de degré de substitution de DS=0.7 avec une concentration allant de 1 à 5%. Les auteurs ont déduit que, pour les faibles concentrations (1%) en polymères, le comportement est presque newtonien. Tandis que, l'augmentation de la concentration du polymère de 2 à 5% conduit à un comportement purement rhéofluidifiant, ce qui a été observé sur les courbes de viscosité en fonction de la concentration du polymère étudié, ou la viscosité des solutions (2%-3%-4%-5%) à un profil décroissant en fonction de la concentration (Figure II.18). Les mesures rhéologiques conduites, montrent que les solutions de CMC ne présentent pas de contrainte seuil (pour toute la gamme étudiée), mais les solutions dans la concentration de 4 et 5% pressentent un comportement dépendant du temps. C'est-à-dire que le

comportement thixotropique des solutions n'apparaît que pour des concentrations dépassant les 4% de polymères [59].

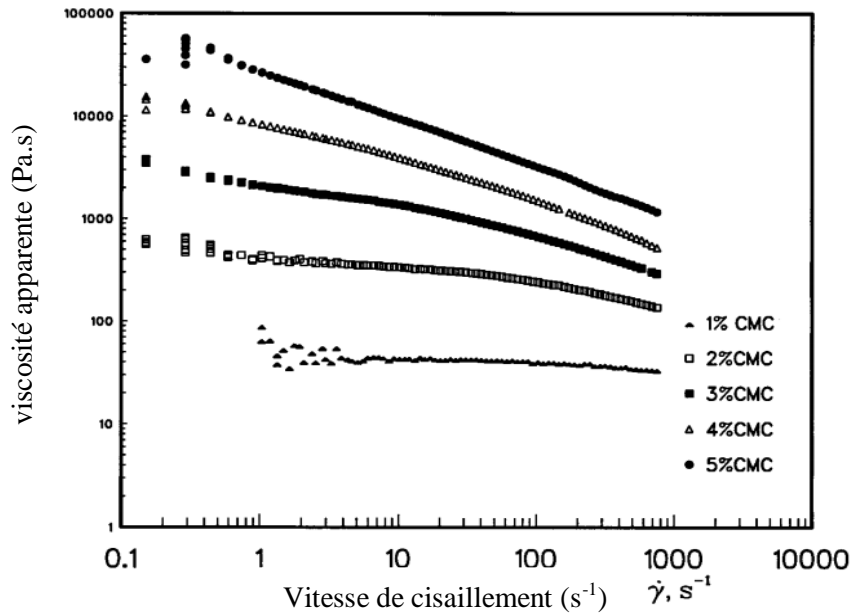


Figure II.18 : La viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des solutions de CMC [59].

Le comportement rhéologique des solutions d'un polymère neutre (Hydroxyethyl cellulose) a été également investigué par plusieurs auteurs [55, 56, 61, 62]. Ils sont tous d'accord que ces solutions présentent un comportement rhéofluidifiant pour des concentrations relativement élevées (> 0.3%) et à des vitesses de cisaillement élevé, ainsi qu'un comportement newtonien pour les faibles concentrations. Et que l'augmentation de la concentration de HEC à un taux de cisaillement constant entraîne une augmentation de la viscosité apparente, Ce qui est dû à l'augmentation des interactions intermoléculaires entre les molécules de polymère en solution [55].

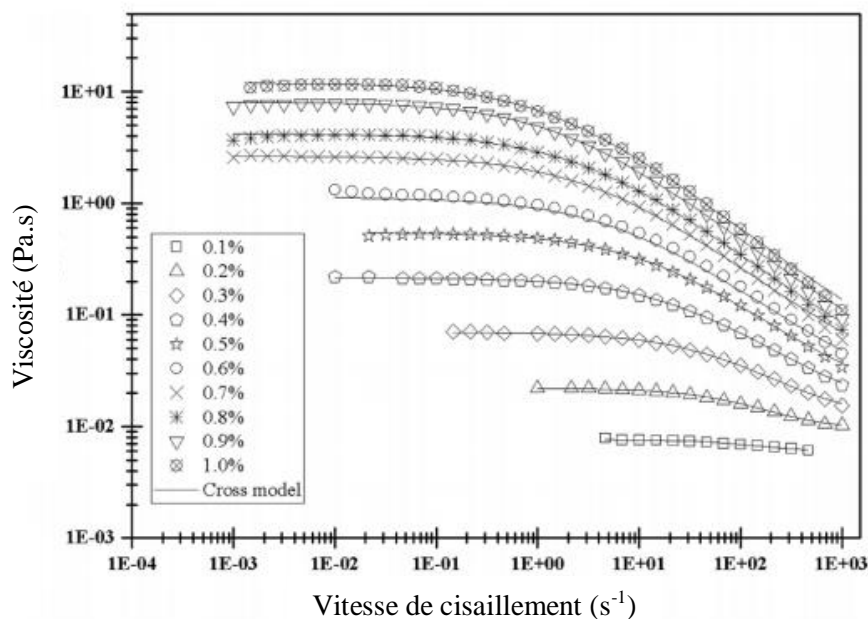


Figure II.19 : La viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de HEC [63].

L'étude établit par Hocine Ouaer et Mourad Gareche (2018) [63] sur le même polymère pour différentes concentrations allant de 0.1 à 1.2 % (Figure II.19), montre les mêmes constatations sur le comportement rhéologique de ces solutions, et que le modèle de crosse explique, d'une manière satisfaisante, les courbes d'écoulement des solutions de HEC. Ils montrent, également, la croissance des paramètres du modèle de crosse (la viscosité à cisaillement nul, la viscosité à cisaillement infini ainsi que le coefficient du temps caractéristique) avec l'augmentation de la concentration du polymère.

II.4. Rhéologie des systèmes argile-polymère

L'ajout de polymères à des suspensions argileuses est largement utilisé dans diverses applications, telles que les fluides de forage, la peinture, l'industrie cosmétique, etc... Par exemple, dans le cas des fluides de forage à base d'eau, où la bentonite est souvent employée, des polymères sont utilisés non seulement pour réduire la filtration mais aussi comme agent viscosifiant, stabilisant, émulsifiant et lubrifiant. De ce fait, la mise en évidence du comportement rhéologique des systèmes bentonite-eau sans ou avec additif (polymère) est indispensable. Cela a fait l'objet de nombreux travaux traitant l'influence de la concentration et le type du polymère sur la rhéologie des suspensions de bentonite [64].

Les polymères ajoutés aux suspensions de bentonites interagissent avec les particules argileuses selon leurs caractères ioniques ou non ioniques. Les polymères ioniques induisent des interactions électrostatiques, tandis que les polymères non ioniques sont adsorbés sur les surfaces des particules argileuses par les interactions stériques. La concentration du polymère, le poids moléculaire, le degré d'hydrolyse du polymère, le groupe fonctionnel du polymère, la taille des particules argileuses, la forme et la charge de surface, la concentration des suspensions, le pH des suspensions ainsi que la température sont tous des facteurs effectifs lorsque les particules argileuses interagissent avec les polymères. Les polymères non ioniques n'ont pas d'interactions électrostatiques avec les particules argileuses. Ces macromolécules peuvent être attachées ou ancrées sur les surfaces des particules ou entre les feuillets [65].

L'étude de l'effet des polymères non ioniques sur les suspensions argileuses était l'objet de plusieurs études [64, 65, 66, 67, 68, 69]. Nous rapportons, par la suite, l'effet d'un polymère type non ionique utilisé généralement dans les formulations des boues de forage (le polyéthylène oxyde) sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite à travers la littérature.

Gareche. M et al (2012) [67], ont étudié l'influence du polyéthylène oxyde de masse moléculaire de 6.10^3 g/mol de différentes concentrations massique (0.7%, 1%, 2% et 3%) sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de 6 %, sur une plage de contrainte de cisaillement allant de 0.017 jusqu'à 16 Pa. Les courbes d'écoulement du système bentonite-polyéthylène oxyde (Figure II.20), analysé par le modèle de Herschel-Bulkley, présentent un comportement rhéofluidifiant avec une contrainte seuil. Cependant, le PEO provoque la décroissance de la viscosité et la contrainte seuil du système, et même la disparition de ce dernier pour de hautes concentrations de PEO.

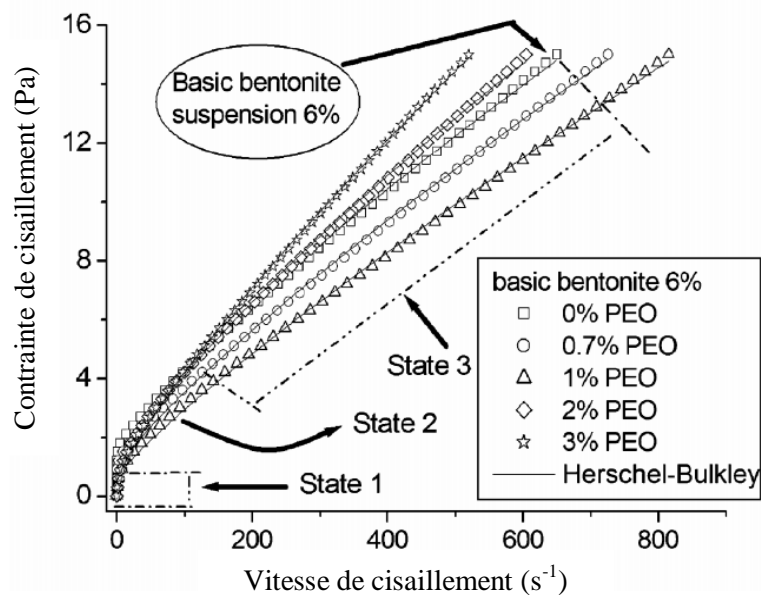


Figure II.20 : Courbes d'écoulement des systèmes bentonite 6% et PEO de différentes concentrations [67].

Pour ces auteurs, l'ajout du PEO dans les suspensions de bentonite permet un recouvrement progressif des particules argileuses, ce qui réduit les interactions particule-particule et favorise les interactions particule-additif. Des constatations similaires ont été rapportées préalablement, par Rossi, S. et al (2003) [68], pour des mélanges de suspension de bentonites de 5% avec le PEO. Ils ont également observé que, pour des concentrations en polymères (> 1%), la contrainte seuil devient constante avec une augmentation légère de la viscosité. Cet effet est dû à l'augmentation de la phase continue par la présence du polymère.

Une autre étude menée par Hammadi. L et al (2014) [69] sur l'effet du polyéthylène oxyde avec des concentrations allant de 0 à 2% sur des suspensions de bentonite local de 4% pour une plage de vitesse de cisaillement allant de 0.5 jusqu'à 500 S⁻¹. Un comportement non newtonien avec une contrainte seuil est observé sur les courbes d'écoulement des mélanges étudiés et qui sont analysés par le modèle de Herschel-Bulkley (Figure II.21). Ils ont observé également que la contrainte de cisaillement augmente avec la concentration du polymère ajouté, ainsi qu'une augmentation remarquable de l'indice de consistance et une diminution de l'indice d'écoulement. Ils ont expliqué la variation de ces paramètres par la résistance de la structure interne (croissance de la viscosité du système), qui sont dus aux interactions entre les particules solides. Dans ce cas l'accentuation des interactions entre les particules argileuses et les polymères amène à un mouvement difficile dans le milieu dispersant.

Les résultats obtenus par Hammadi. L et al (2014) [69] étaient en parfait accord avec ceux obtenus plus tard par Koblan. W. E. et al (2016) [64] dans le cadre de leurs travaux de recherche sur des suspensions de bentonite de 5% et de PEO (4.10⁵ g/mol) avec différentes concentrations (0.005%, 0.01%, 0.02%, 0.04%, 0.08%). Ils ont également remarqué, d'après les essais dynamiques, une importante diminution de la complaisance (J) avec la concentration du PEO. Dans la même logique, les modules de conservation G' et de perte G'' sont peu affectés par la fréquence et augmentent remarquablement avec la concentration du PEO, ce qui indique une augmentation drastique de la viscoélasticité des solutions de bentonite avec l'ajout de PEO.

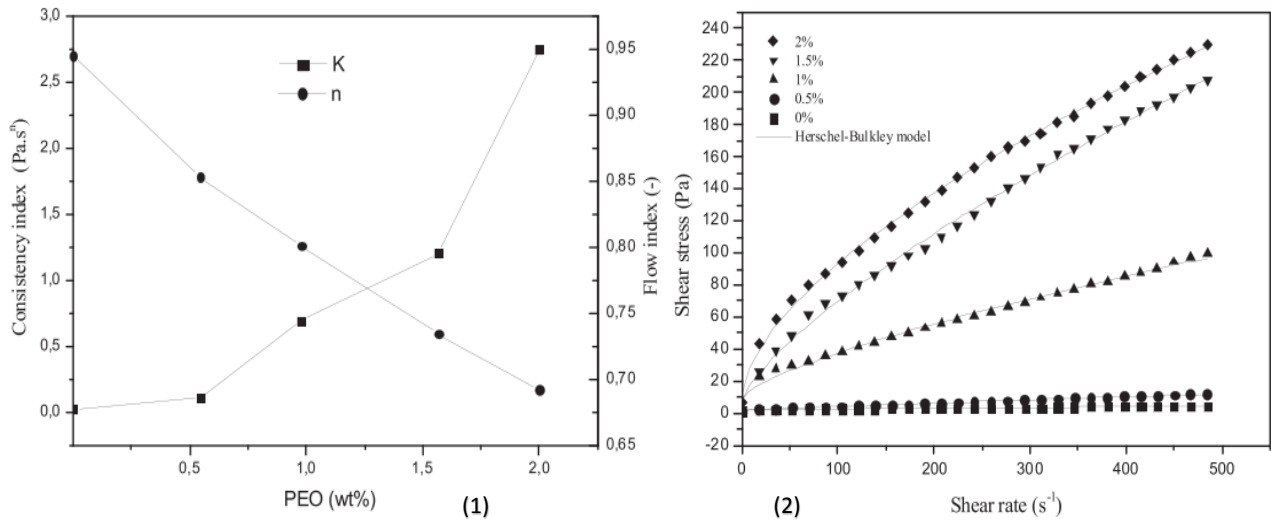


Figure II.21 : (1). Variation de l'indice d'écoulement et de l'indice de consistance en fonction de la concentration du polymère. (2). les courbes d'écoulement des mélanges bentonite 4% et PEO (0%, 0.5%, 1%, 1.5%, 2%) [69].

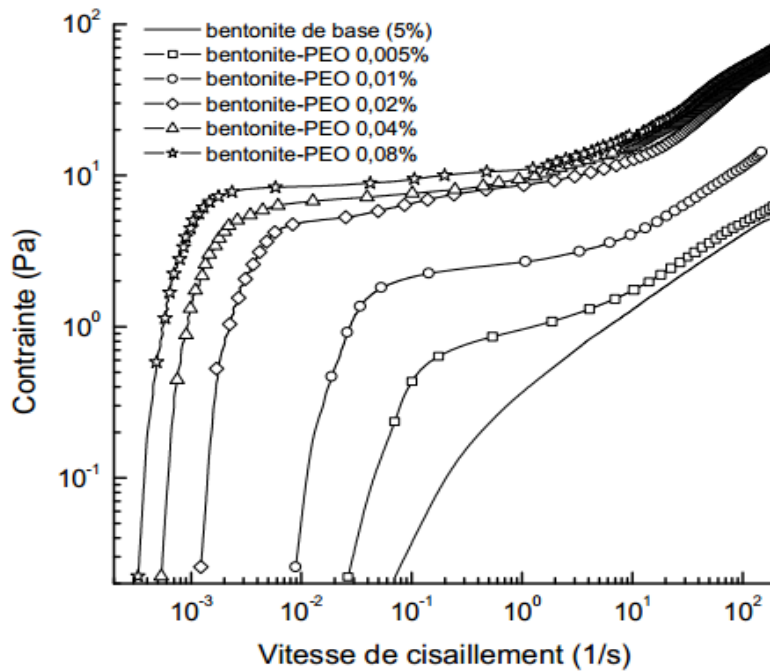


Figure II.22 : les courbes d'écoulement des mélanges bentonite 5% et PEO (0%, 0.005%, 0.01%, 0.02%, 0.04%, 0.08%) [64].

Les mesures granulométriques effectués par ces auteurs, montrent que, plus la concentration du polymère augmente, plus le réseau formé par les particules interconnectées est dense, ce qui explique la distribution granulométrique observée et la forte résistance au cisaillement lors des tests d'écoulement et des tests dynamiques. Ce qui permet de conclure que le type d'interaction qui est à l'origine de cette interconnexion entre les particules est l'adsorption, qui conduit généralement à un système stérique stable ou à une floculation par ponts ce qui a des conséquences sur la rhéologie et la stabilité du système.

Dans ce travail de recherche, deux additifs polymériques (le Poly-salt et le carboxyméthyl cellulose) ont été utilisés afin d'étudier le comportement rhéologique du système polymère - bentonite Algérienne.

Références

- [1] Drappier, J. (2004). Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement dans les fluides complexes (Doctoral dissertation, Université Paris-Diderot-Paris VII).
- [2] Baudez, J. C. (2006). About peak and loop in sludge rheograms. *Journal of Environmental Management*, 78(3), 232-239.
- [3] Bozdoğan, İ., Önal, M., Pekdemir, A. D., & Sarikaya, Y. Thermodynamic Interpretation on the Rheology of Aqueous Bentonite Suspensions.
- [4] Gareche, M. (2013). Formulation et caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite en présence d'additifs polymériques (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).
- [5] Thiene, O. (2018). Rhéologie des boues résiduelles: rôle de la thixotropie et de la composition sur les propriétés liquides et solides (Doctoral dissertation, Université Clermont Auvergne).
- [6] Roussel, N. (2006). A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications. *Cement and concrete research*, 36(10), 1797-1806.
- [7] Li, M. C., Wu, Q., Lei, T., Mei, C., Xu, X., Lee, S., & Gwon, J. (2020). Thermothickening Drilling Fluids Containing Bentonite and Dual-Functionalized Cellulose Nanocrystals. *Energy & Fuels*, 34(7), 8206-8215.
- [8] Li, M. C., Wu, Q., Song, K., Qing, Y., & Wu, Y. (2015). Cellulose nanoparticles as modifiers for rheology and fluid loss in bentonite water-based fluids. *ACS applied materials & interfaces*, 7(8), 5006-5016.
- [9] Paumier, S. (2007). Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de smectites (Doctoral dissertation, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers).
- [10] Ben Azouz Ahmed, K. (2012). Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères (Doctoral dissertation, PhD thesis, Université de Strasbourg).
- [11] N'gouamba, E. (2020). Rhéologie des suspensions aqueuses de noir de carbone et de fluides à seuil modèles dans leur régime solide (Doctoral dissertation, Paris Est).
- [12] Bouyer, D., Coufort, C., Liné, A., & Do-Quang, Z. (2005). Experimental analysis of floc size distributions in a 1-L jar under different hydrodynamics and physicochemical conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(2), 413-428.
- [13] Benyounes. K (2010) «Etude de l'influence d'additifs sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia : application aux fluides de forage.
- [14] Deng, S., Kang, C., Bayat, A., Kuru, E., Osbak, M., Barr, K., & Trovato, C. (2020). Rheological properties of clay-based drilling fluids and evaluation of their hole-cleaning performances in horizontal directional drilling. *Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice*, 11(3), 04020031.
- [15] Ostwald, W. (1925). About the rate function of the viscosity of dispersed systems. *Kolloid Z*, 36, 99-117.
- [16] Cross, M. M. (1965). Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of colloid science*, 20(5), 417-437.
- [17] Bird, R. B., Curtiss, C. F., Armstrong, R. C., & Hassager, O. (1987). Dynamics of polymeric liquids, volume 2: Kinetic theory. Wiley.

- [18] Masschaele, K., Fransaer, J., & Vermant, J. (2011). Flow-induced structure in colloidal gels: Direct visualization of model 2D suspensions. *Soft Matter*, 7(17), 7717-7726.
- [19] Ariaratnam, S. T., Harbin, B. C., & Stauber, R. L. (2007). Modeling of annular fluid pressures in horizontal boring. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 22(5-6), 610-619.
- [20] Nasiri, M., & Ashrafizadeh, S. N. (2010). Novel equation for the prediction of rheological parameters of drilling fluids in an annulus. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(7), 3374-3385.
- [21] Bubakova, P., Pivokonsky, M., & Filip, P. (2013). Effect of shear rate on aggregate size and structure in the process of aggregation and at steady state. *Powder Technology*, 235, 540-549.
- [22] Grassi, M., Lapasin, R., & Pricl, S. (1996). A study of the rheological behavior of scleroglucan weak gel systems. *Carbohydrate Polymers*, 29(2), 169-181.
- [23] Douglas, M. and G. Considine (1976). *Van Nostrand's scientific encyclopedia*. V. N. R. Compagny.
- [24] Bailey, W. J., & Peden, J. M. (2000). A generalized and consistent pressure drop and flow regime transition model for drilling hydraulics. *SPE Drilling & Completion*, 15(01), 44-56.
- [25] Kelessidis, V. C., Maglione, R., Tsamantaki, C., & Aspirtakis, Y. (2006). Optimal determination of rheological parameters for Herschel–Bulkley drilling fluids and impact on pressure drop, velocity profiles and penetration rates during drilling. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 53(3-4), 203-224.
- [26] Barnes, H. A. (1997). Thixotropy—a review. *Journal of Non-Newtonian fluid mechanics*, 70(1-2), 1-33.
- [27] Abu-Jdayil, B., & Ghannam, M. (2014). The modification of rheological properties of sodium bentonite-water dispersions with low viscosity CMC polymer effect. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 36(10), 1037-1048.
- [28] Amorós, J. L., Sanz, V., Mestre, S., & Beltrán, V. (2002). Kinetic study of concentrated clay suspension gelling by dynamic viscoelasticity measurements: effect of solids and deflocculant content. *British ceramic transactions*, 101(5), 194-199.
- [29] Khalkhal, F., & Carreau, P. J. (2012). Critical shear rates and structure build-up at rest in MWCNT suspensions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 171, 56-66.
- [30] García, M. C., Alfaro, M. C., & Muñoz, J. (2015). Yield stress and onset of nonlinear time-dependent rheological behaviour of gellan fluid gels. *Journal of Food Engineering*, 159, 42-47.
- [31] Ovarlez, G., & Chateau, X. (2008). Influence of shear stress applied during flow stoppage and rest period on the mechanical properties of thixotropic suspensions. *Physical Review E*, 77(6), 061403.
- [32] Quemada, D. (2008). Aging, Rejuvenation and Thixotropy in Complex Fluids: Time-dependence of the Viscosity at Rest and under Constant Shear Rate or Shear Stress. *Applied Rheology*, 18(5), 53298-1.
- [33] Li, Y., Bi, H., & Shen, S. (2011). Thixotropy of Aqueous Suspensions Containing Mg-Al Hydrotalcite-like Compound and Low-substituted Cationic Starch: Comparison between Oscillatory Shear and Thixotropic Loop Measurements. *Chinese Journal of Chemistry*, 29(6), 1101-1106.
- [34] Moore, F. (1959). The rheology of ceramic slip and bodies. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 58, 470-492.

- [35] Herzhaft, Benjamin, Ragouilliaux, Alexandre, Coussot, Philippe, 2006. How to unify low-shear-rate rheology and gel properties of drilling muds: a transient rheological and structural model for complex wells applications. In: IADC/SPE Drilling Conference.
- [36] Nasser, M. S., & James, A. E. (2008). Compressive and shear properties of flocculated kaolinite–polyacrylamide suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1-3), 211-221.
- [37] Choo, K. Y., & Bai, K. (2015). Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. *Applied Clay Science*, 108, 182-190.
- [38] Ibrahim, A. S., & Al-Bidry, M. A. (2020). Study the Effect of Particle Sizes and Concentration on the Rheological Properties of Iraqi Bentonite for Using as Drilling Fluids. *Journal of Engineering*, 26(3), 65-76.
- [39] Lin, Y., Wang, W., Zhu, H., Chen, J., Phan-Thien, N., & Pan, D. (2020). Size effect of the parallel-plate geometry on the rheological behavior of bentonite suspensions. *Journal of Rheology*, 64(1), 111-117.
- [40] Lin, Y., Cheah, L. K. J., Phan-Thien, N., & Khoo, B. C. (2016). Effect of temperature on rheological behavior of kaolinite and bentonite suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 1-5.
- [41] Leong, Y. K., Du, M., Au, P. I., Clode, P., & Liu, J. (2018). Microstructure of sodium montmorillonite gels with long aging time scale. *Langmuir*, 34(33), 9673-9682.
- [42] Paumier, S., Monnet, P., & Pantet, A. (2008). Rheological behavior of smectite dispersions: The influence of suspension concentration and exchangeable cation. *Research Letters in Materials Science*, 2008.
- [43] Abu-Jdayil, B. (2011). Rheology of sodium and calcium bentonite–water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *International journal of mineral processing*, 98(3-4), 208-213.
- [44] Huang, W., Leong, Y. K., Chen, T., Au, P. I., Liu, X., & Qiu, Z. (2016). Surface chemistry and rheological properties of API bentonite drilling fluid: pH effect, yield stress, zeta potential and ageing behaviour. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146, 561-569.
- [45] Gareche, M., Zeraibi, N., Amoura, M. (2003) Etude rhéologique et comparative de fluide de forage par les modèles classiques et structuraux. 15^{ème} Congrès Français de Mécanique. Nice.
- [46] Couarraze, G., & Grossiord, J. L. (2000). *Initiation à la rhéologie*, 3^è éd. Editions TEC & DOC, Paris, France.
- [47] Mewis, J., & Wagner, N. J. (2009). Thixotropy. *Advances in colloid and interface science*, 147, 214-227.
- [48] Durán, J. D. G., Ramos-Tejada, M. M., Arroyo, F. J., & Gonzalez-Caballero, F. (2000). Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions: I. Rheological properties and interparticle energy of interaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229(1), 107-117.
- [49] Magzoub, M. I., Nasser, M. S., Hussein, I. A., Benamor, A., Onaizi, S. A., Sultan, A. S., & Mahmoud, M. A. (2017). Effects of sodium carbonate addition, heat and agitation on swelling and rheological behavior of Ca-bentonite colloidal dispersions. *Applied Clay Science*, 147, 176-183.
- [50] Ouaer, H., Gareche, M., & Allal, A. (2018, June). Rheological study of concentrated dispersions. Application to the drilling fluid. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1045, No. 1, p. 012033). IOP Publishing.

- [51] Mahto, V., & Sharma, V. P. (2004). Rheological study of a water based oil well drilling fluid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 45(1-2), 123-128.
- [52] Gamal, H., Elkatatny, S., Basfar, S., & Al-Majed, A. (2019). Effect of pH on rheological and filtration properties of water-based drilling fluid based on bentonite. *Sustainability*, 11(23), 6714.
- [53] Ferguson, J., and Kemplowski, Z. *Applied Fluid Rheology*. Elsevier Appl. Sci. 323p, (1991).
- [54] Vryzas, Z., Kelessidis, V. C., Nalbantian, L., Zaspalis, V., Gerogiorgis, D. I., & Wubulikasimu, Y. (2017). Effect of temperature on the rheological properties of neat aqueous Wyoming sodium bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, 136, 26-36.
- [55] Del Giudice, F., Tassieri, M., Oelschlaeger, C., & Shen, A. Q. (2017). When microrheology, bulk rheology, and microfluidics meet: broadband rheology of hydroxyethyl cellulose water solutions. *Macromolecules*, 50(7), 2951-2963.
- [56] Oppong, F. K., & De Bruyn, J. R. (2010). Microrheology and dynamics of an associative polymer. *The European Physical Journal E*, 31(1), 25-35.
- [57] Silva, Í. G., & Lucas, E. F. (2018, August). Rheological properties of Xanthan gum, hydroxypropyl starch, cashew gum and their binary mixtures in aqueous solutions. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 380, No. 1, p. 1800070).
- [58] Whitcomb, P. J., & Macosko, C. W. (1978). Rheology of xanthan gum. *Journal of Rheology*, 22(5), 493-505.
- [59] Ghannam, M. T., & Esmail, M. N. (1997). Rheological properties of carboxymethyl cellulose. *Journal of applied polymer science*, 64(2), 289-301.
- [60] Milas, M., Rinaudo, M., & Tinland, B. (1985). The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions. *Polymer Bulletin*, 14(2), 157-164.
- [61] Meadows, J., Williams, P. A., & Kennedy, J. C. (1995). Comparison of the extensional and shear viscosity characteristics of aqueous hydroxyethyl cellulose solutions. *Macromolecules*, 28(8), 2683-2692.
- [62] Maestro, A., Gonzalez, C., & Gutierrez, J. M. (2002). Shear thinning and thixotropy of HMHEC and HEC water solutions. *Journal of rheology*, 46(6), 1445-1457.
- [63] Ouaer, H., & Gareche, M. (2018). The rheological behaviour of a water-soluble polymer (HEC) used in drilling fluids. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40(8), 1-8.
- [64] Ebagninin, K. W., Benchabane, A., & Bekkour, K. (2006, October). L'empreinte "pont de polymère" sur le comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO. In 41ème Colloque du GFR (pp. 271-274).
- [65] İşçi, S., Ünlü, C. H., Atıcı, O., & Güngör, N. (2006). Rheology and structure of aqueous bentonite-polyvinyl alcohol dispersions. *Bulletin of Materials Science*, 29(5), 449-456.
- [66] Ebagninin, K. W., Benchabane, A., & Bekkour, K. (2007, August). Etude comparative des propriétés rhéologiques de mélange bentonite-PEO de différentes masses moléculaires. In *Congrès français de mécanique*. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc-92400 Courbevoie.
- [67] Gareche, M., Zeraibi, N., Allal, A., & Amoura, M. (2012). The Influence of low molecular weight polymer on the rheological behavior of bentonite suspensions. *Petroleum science and technology*, 30(19), 1981-1989.
- [68] Rossi, S., Luckham, P. F., & Tadros, T. F. (2003). Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺-montmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer

ethyleneoxide and polypropylene oxide–polyethylene oxide ABA copolymers. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 215(1-3), 1-10.

- [69] Hammadi, L., Boudjenane, N., & Belhadri, M. (2014). Effect of polyethylene oxide (PEO) and shear rate on rheological properties of bentonite clay. *Applied Clay Science*, 99, 306-311.

CHAPITRE : III

Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

Chapitre III

Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite de Maghnia

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part, la caractérisation du matériau utilisé dans le cadre de notre travail de thèse (la bentonite de Maghnia) et d'autre part, les diverses techniques utilisées pour caractériser ce matériau, à savoir : les méthodes physico-chimiques, l'analyse chimique par Fluorescence des Rayons X (FRX), l'analyse granulométrique, l'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) et l'analyse par spectroscopie Infrarouge (IR), afin de bien comprendre le comportement rhéologique des suspensions étudiées.

Ce volet couvre la caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite de Maghnia: dans cette partie nous allons exposer en premier temps, le matériau utilisé (bentonite de Maghnia) ainsi que sa composition minéralogique et chimique. Puis, on va étudier expérimentalement la rhéologie des suspensions de bentonite à différentes concentrations (4 à 10%). Ensuite, L'effet de la concentration, du pH, et de la température sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia a été étudié afin de comprendre l'origine des changements rhéologiques induits par ces paramètres. Cela nous permettra par la suite de bien étudier l'influence de l'ajout de polymère sur le comportement rhéologique des suspensions argileuses étudiées.

On note que toutes les concentrations qui figurent dans ce document sont des concentrations massiques.

III.1 Caractérisation physico-chimique et minéralogique de la bentonite de Maghnia

L'argile utilisée dans notre travail est connue sous le nom de bentonite, qui se compose majoritairement de la montmorillonite qui fait partie de la famille des sméctites [1] et qui se présente sous forme d'une poudre de couleur gris blanc. Elle est utilisée dans les formulations des boues de forage, dans les champs pétroliers algériens, pour son caractère viscosifiant et pour contrôler le filtrat [2]. C'est une bentonite calcique (bentonite-Ca) activée, provenant du gisement de "Maghnia" (ouest d'Algérie), fourni par la société Bental. Cette bentonite est activée par le carbonate de sodium (Na_2CO_3), ce qui signifie que les ions de calcium (Ca^{+2}) existant entre les feuillets d'argile ont été remplacés par des ions de sodium (Na^+).

Puisque la nature des cations interfoliaire présente un paramètre important pour l'hydratation des particules argileuses, il est important de signaler que l'activation de la bentonite calcique ne permet pas le changement total des ions Ca^{+2} par les ions Na^+ , mais une partie de ces ions reste attaché aux minéraux argileux [3].

III.1.1. Analyse chimique par Fluorescence des Rayons X (FRX)

L'analyse chimique (la composition chimique) de la bentonite de Maghnia est effectuée par Fluorescence des Rayons X (FRX), qui est une technique analytique utilisée pour déterminer la composition chimique, en matière de pourcentages d'oxyde, d'une grande variété d'échantillons, y compris les solides, les liquides, les suspensions et les poudres.

La Fluorescence des Rayons X (FRX) est une méthode d'émission atomique qui consiste à mesurer la longueur d'onde et l'intensité de la lumière (les rayons X dans ce cas) émise par les atomes sous tension dans l'échantillon. En FRX, l'irradiation par un faisceau de rayons X primaire à partir d'un tube à rayons X, provoque l'émission de rayons X fluorescents avec des énergies discrètes caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Les résultats de l'analyse chimique de la bentonite de Maghnia sont regroupés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : Compositions chimique de la bentonite de Maghnia

| Elément chimique | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Mn ₂ O ₃ (PPM) |
|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------------|
| Pourcentage % | 61,78 | 17,15 | 3,82 | 0,26 | 3,56 | 0,08 | 0,92 | 3,45 | 0,23 | 0,71 | 0,04 |

D'après la composition chimique de la bentonite de Maghnia présentée dans le Tableau III.1, nous notons une forte présence en oxyde de silicium (SiO_2), suivi de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3). Ces deux éléments sont considérés comme les principaux constituants des argiles de montmorillonite (bentonite) [4]. Nous remarquons encore que la valeur du rapport ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), pour cet échantillon de bentonite de Maghnia, est égale à 3.60, qui s'explique par la forte teneur en silice libre contenue dans la bentonite étudiée. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant l'indice caractéristique de la montmorillonite quand sa valeur varie entre 2 et 5,5 [5]. De plus le rapport $\{(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/(\text{CaO} + \text{MgO})\}$ de l'échantillon analysé s'est avéré être égale à 1.14%, ce qui confirme que les échantillons étaient de la bentonite sodique (Na-bentonite) [16].

On remarque également la présence d'un pourcentage de potassium qui est témoin de la présence de l'illite. Le pourcentage du magnésium figuré dans le Tableau III.1 est considéré lié à la composition de la couche octaédrique. La plus grande quantité de (Na_2O) présente dans l'analyse du

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

matériau, peut être attribuée probablement aux impuretés minérales présentes telles que les feldspaths.

Des analyses similaires ont été effectuées dans le cadre du travail de thèse de Benyounes k (2010) [36] et de Ouar H (2019) [30] sur des échantillons de bentonite de Maghnia, les mêmes résultats sont présentés, sauf que l'échantillon de Benyounes k [36] présente un fort pourcentage de (MgO), qui est seulement lié à la composition de la couche octaédrique, mais aussi au magnésium comme principal cation interfoliaire.

III.1.2. Analyse granulométrique

Afin de déterminer la taille des particules des échantillons de bentonite de Maghnia utilisé dans les suspensions de bentonites pour les mesures rhéologiques, une analyse granulométrique a été effectuée sur la bentonite de Maghnia par l'intermédiaire d'un granulomètre de type laser Mastersizer-2000-, Malvern Instrument-Ltd UK-, à température ambiante. Cet instrument peut mesurer des tailles de particule avec une précision élevée sur une large gamme allant de 0.02 à 2000 μm . Des échantillons de bentonite ont été dispersés dans l'eau par ultrasons jusqu'à l'obtention d'une dispersion homogène puis, les mesures ont été effectuées immédiatement.

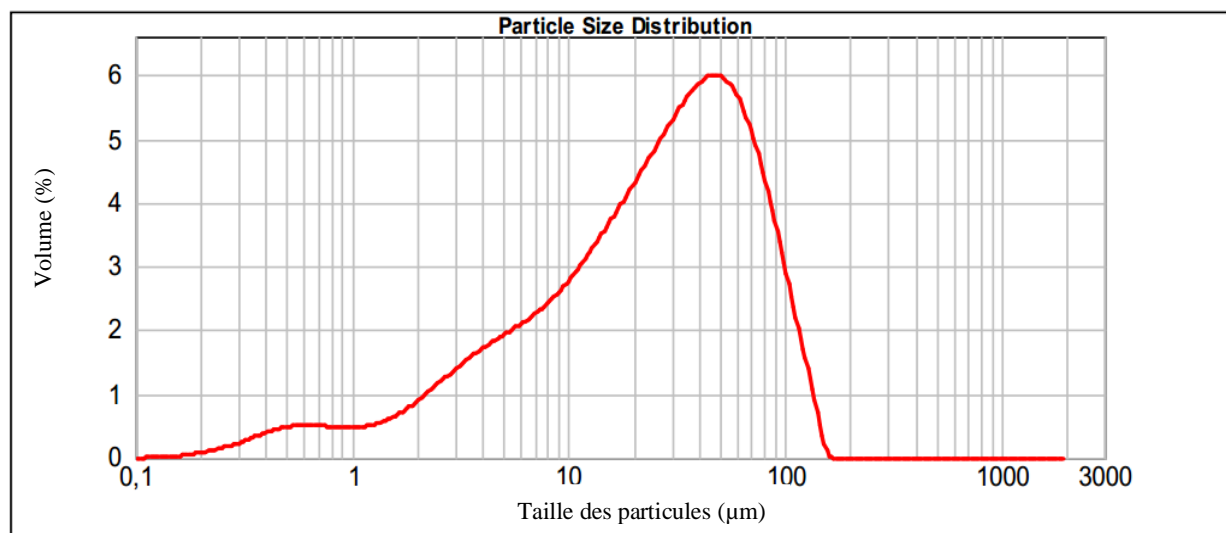


Figure III.1 : Distribution granulométrique des particules de la bentonite de Maghnia

L'analyse granulométrique (Figure III.1) montre que la bentonite de Maghnia ne possède pas une distribution de taille uniforme, mais une large distribution de taille allant de 1 à 138 μm , qui est composée essentiellement de 7% de fines particules ($< 2 \mu\text{m}$), de 83% de particule moyen (entre 2 μm et 70 μm) et de 10% de sable ($>70 \mu\text{m}$). On remarque que la distribution est presque symétrique centrée par des particules de taille de (46 μm).

L'analyse granulométrique d'un échantillon de bentonite de Maghnia effectué récemment par Ouar H (2019) [30] a révélé la même distribution que celle présentée.

III.1.3. Caractérisation minéralogique de la bentonite de Maghnia

III.1.3.1. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

Une analyse par Diffraction des Rayons X de la bentonite de Maghnia (sous forme de poudre) a été réalisée en utilisant le diffractomètre Phillips (XPERT PRO) avec des rayonnements Cu-K α . Le diagramme de Diffraction des Rayons X du domaine microstructural de la bentonite de Maghnia a été fourni en générant une Diffraction des Rayons X dans le domaine microstructural sous

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

bombardement avec un faisceau finement électronique. La mesure a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- ✓ La longueur d'onde : $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$
- ✓ Domaine angulaire : $5,01736^\circ - 118,93808^\circ$;
- ✓ Incrément angulaire: $0,01671^\circ$;
- ✓ temps de comptage par palier : 8,26 s ;
- ✓ Nombre de points : 6818 point ;
- ✓ Type de scan : continue ;

L'espace basal (d001) a été calculé à partir du pic principal de DRX sur la base de la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d_{001} \sin \Theta \quad (\text{Eq.III.1})$$

Avec λ est la longueur d'onde des Rayons X ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) et Θ est l'angle de diffraction.

La Figure III.2 présente l'identification minéralogique effectuée à partir de l'analyse qualitative par DRX. Cette figure montre plusieurs pics dont le principal correspond à la montmorillonite qui est le minéral le plus rencontré dans la bentonite (bentonite de Maghnia).

L'existence d'autres pics indique que la bentonite de Maghnia n'est pas pure et contient des impuretés qui sont : l'Illite, la Kaolinite, la Sépiolite, le Quartz, l'Orthoclase, la Dolomite, la Calcite et l'Albite.

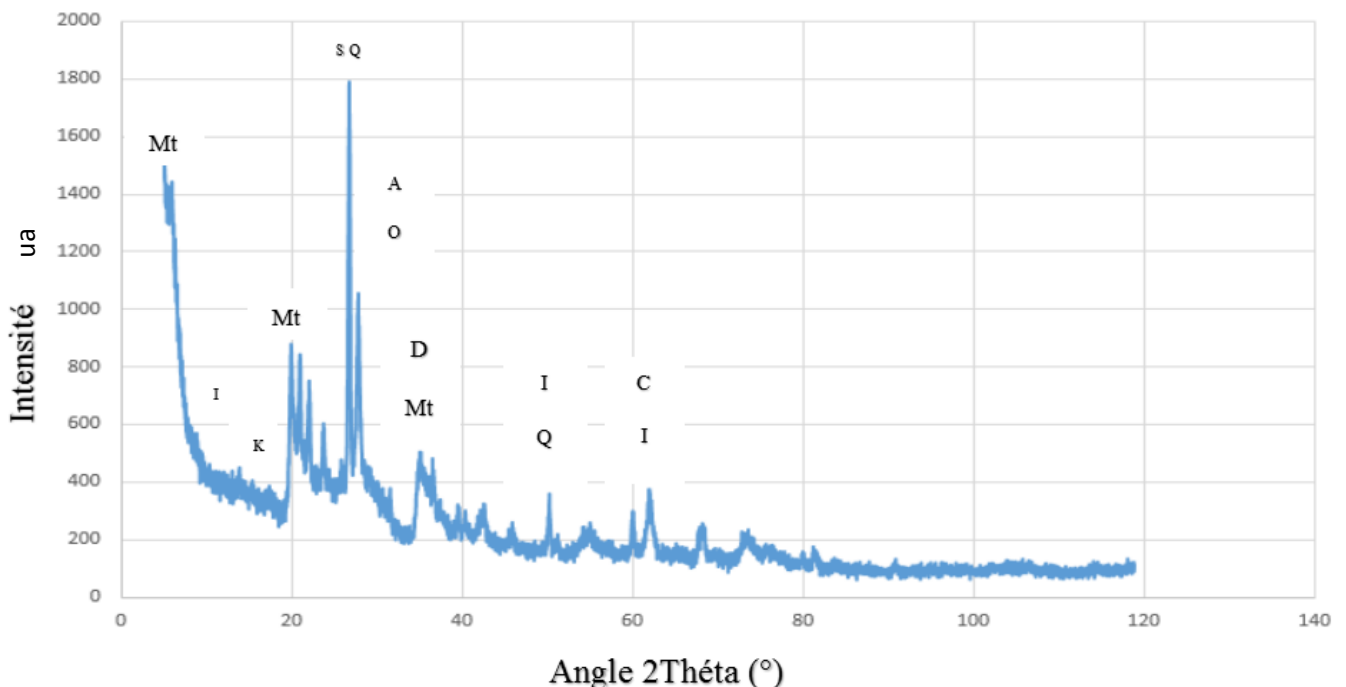


Figure III.2 : Diffraction des Rayons X (DRX) de la bentonite de Maghnia.

Tableau III.2 : Différents minéraux constituant la bentonite de Maghnia.

| <i>symboles</i> | <i>minéraux</i> |
|-----------------|-----------------|
| Mt | Montmorillonite |
| I | Illite |
| K | Kaolinite |
| S | Sépiolite |
| Q | Quartz |
| O | Orthoclase |
| D | Dolomite |
| C | Calcite |
| A | Albite |

Le Tableau III.2 présente les Différents minéraux constituant la bentonite de Maghnia selon les résultats obtenues par l'analyse de Diffraction des Rayons X (DRX) de l'échantillon étudié.

L'analyse des résultats indiqués par le diffractogramme montre que la bentonite de Maghnia est composée donc, d'un mélange de minéraux dont le principal est la montmorillonite. Différentes analyses minéralogiques par DRX de la bentonite de Maghnia ont été rapportées dans la littérature, ils ont tous montré que le composant principale de cette bentonite est la montmorillonite, mais ils présentaient différentes valeurs et pourcentages de montmorillonite. Didi, M.A. et al (2009) [29] ont signalé que l'analyse minéralogique d'une bentonite originaire de Maghnia révèle que la montmorillonite est le constituant principal avec un taux de 88%, tandis que, Ouar H (2019) [30] a rapporté un pourcentage de montmorillonite dans un échantillon de bentonite de Maghnia qui ne dépasse pas les 40%, dans le cadre du travail de sa thèse.

III.1.3.2. Analyse par spectroscopie InfraRouge (IR)

L'analyse par spectroscopie InfraRouge a été réalisée pour pouvoir déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans la bentonite de Maghnia. La bentonite étudiée a été conditionnée sous forme de pastille de 13 mm de diamètre, constituées de 2 mg de l'échantillon dilués dans 200 mg de Kbr sec. La pastille a été placée sur un porte échantillon et positionnée dans le trajet du faisceau de l'appareil. Les spectres ont été collectés sur la plage spectrale de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . Les spectres IR de la bentonite de Maghnia (mélange d'échantillons de 2 mg avec 200 mg de Kbr) ont été montrés sur la Figure III.3.

Le pic IR le plus intense présent dans la gamme de $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, qui est la bande située à 3287.08 cm^{-1} , peut être attribuée aux vibrations d'étirement (élongation) des liaisons O-H de la bentonite [34]. La bande située à 1635.67 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement et de flexion des groupes OH pour les molécules d'eau adsorbées sur la surface de la bentonite [6]. La bande due à la vibration d'étirement asymétrique Si-O-Si est normalement de l'ordre de $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, qui est la bande située à 1027.43 [34].

Le reste des bandes entre $1000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ dans la montmorillonite peuvent être considérés comme des vibrations d'étirement de Si-O, Si-O-Si et OH attaché à Al^{+3} , Fe^{+3} et/ou Mg^{+2} . La bande située à 616.46 cm^{-1} correspond à des vibrations de Mg-O et Mg-OH. Les bandes à 549 cm^{-1} dans la bentonite représentent la flexion du Si-O et l'étirement de l'Al-O. La bande située à 525.01 cm^{-1} est attribuée à des vibrations de flexion des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg [31, 32].

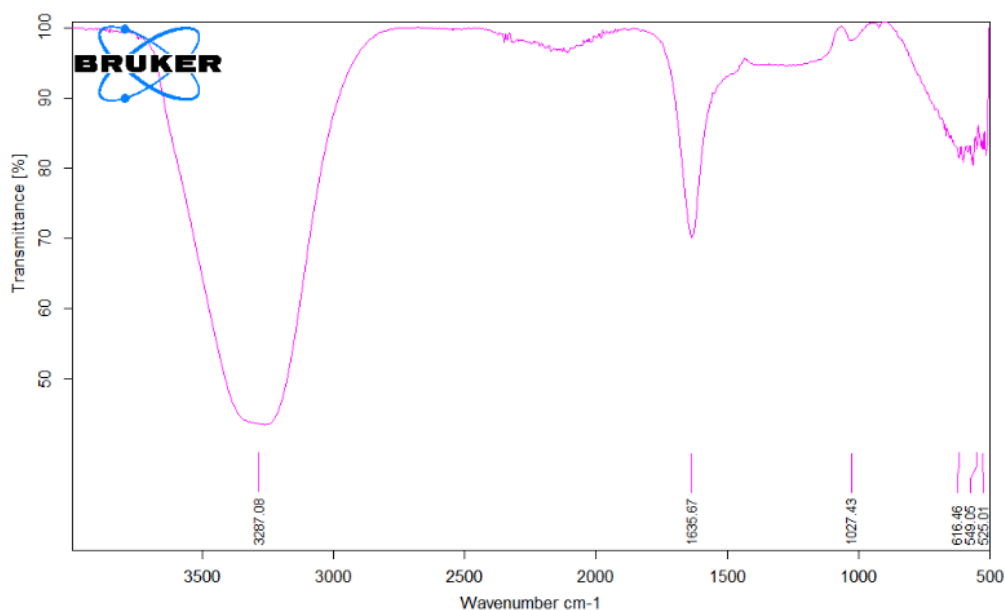


Figure III.3 : Spectres InfraRouge (IR) de la bentonite de Maghnia

III.2. Caractérisation rhéologique de la bentonite de Maghnia

Cette partie consiste à étudier expérimentalement la rhéologie des suspensions de bentonite de Maghnia à différentes concentrations (4 à 10%) dont le but est de comprendre le comportement rhéologique de ces suspensions argileuses.

III.2.1. Formulation des suspensions de bentonite de Maghnia

Comme le mode de préparation a une grande influence sur l'état final de la suspension et donc sur son comportement rhéologique, tous les échantillons ont été soigneusement préparés de la même façon [7.8]. Nous avons adopté le protocole de préparation suivant :

La préparation consiste à mélanger la poudre de bentonite, à la concentration voulue, dans de l'eau distillée. Afin d'éviter la formation d'agrégats de particules d'argile pendant la préparation des échantillons, une quantité d'eau déminéralisée, préalablement déterminée est soumise à une agitation magnétique, puis la masse de bentonite à la concentration souhaitée (4 %, 5 %, 6 %, 8 % et 10 %) est versée intimement dans l'eau. Ce mélange est par la suite agité pendant 24 heures sous agitation magnétique afin d'aboutir à l'homogénéisation de la suspension.

En plus, la façon d'agiter la suspension est d'une extrême importance car les propriétés rhéologiques dépendent de la qualité de la dispersion lors de la préparation [36] ce qui impose un protocole d'agitation similaire (la même vitesse d'agitation) pour toutes les suspensions préparées.

Tableau III.3 : Formulation des suspensions de bentonite de Maghnia.

| L'échantillon | B ₁ | B ₂ | B ₃ | B ₄ | B ₅ |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| M _{bentonite} (g) | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 |
| M _{eau} (g) | 96 | 95 | 94 | 92 | 90 |

III.2.2. Mesures rhéologiques

La caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia a été effectuée au sein du « Laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes » (LRTTFC) au département d'Hydraulique de l'USTO-MB. Dans cette étude, le rhéomètre à couple de rotation imposé (RS600 de la société Thermo-Fischer) a été utilisé (Figure III.4), équipé d'une géométrie cône-plane (Figure III.5) (un plan sur lequel se dépose l'échantillon et un cône pour cisailer le produit) avec un plateau de 60 mm de diamètre, un entrefer de 105 μm et un angle du cône de 2 degrés. Sa température a été contrôlée par un bain thermostat alimenté en eau distillée et un système de chauffage électrique qui permet la régulation de la température de 0 à 100°C. L'utilisation de la géométrie cône-plane permet de garantir une vitesse de cisaillement homogène dans l'intervalle. Cependant, l'entrefer de cette géométrie est imposé par l'angle du cône.



Figure III.4 : Rhéomètre à couple de rotation imposé RS600.



Figure III.5 : Géométrie cône-plane du Rhéomètre RS600.

III.2.2.1. Effet de la concentration

III.2.2.1.1. Essais d'écoulement des suspensions de bentonite

Afin de montrer l'effet de la concentration massique sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia, cinq concentrations massiques ont été préparées (4%, 5%, 6%, 8% et 10%).

Les courbes d'écoulement des suspensions de bentonite étudiées ont été obtenues en appliquant le protocole expérimental suivant :

- Avant chaque essai en écoulement, les échantillons sont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure pendant 120 secondes,
- Ensuite, l'échantillon est laissé au repos, toujours sous la géométrie de mesure, pendant 600 secondes. Cela permettrait à la suspension de retrouver au moins partiellement sa structure initiale.
- Une rampe croissante de vitesses allant de 0,5 à 500 s^{-1} a été appliquée aux échantillons pendant 600 secondes.
- Toutes les mesures rhéologiques ont été conduites à une température de 20 °C.

La Figure III.6 présente l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations de la bentonite de Maghnia (4%, 5%, 6%, 8% et 10%).

D'après l'analyse des courbes d'écoulement en échelle logarithmique, on observe que son allure peut être divisée en deux parties.

Une première partie, où la vitesse de cisaillement augmente considérablement pour de faibles contraintes de cisaillement et une deuxième partie qui correspond à la montée continue de la pente. Ces courbes montrent que les suspensions de bentonite étudiées ont un comportement non newtonien rhéofluidifiant avec une contrainte seuil. L'existence de la contrainte seuil est confirmée pour toutes les concentrations en bentonite étudiées. Qui est due à la présence d'un réseau tridimensionnel ouvert, où l'association de types face-à-face est privilégiée [39], créé par le contact entre les particules argileuses et qui est directement liée à l'énergie d'attraction entre les particules (forces attractives de Van der Waals) qui contrôle la cohésion du système eau-bentonite et qui est responsable de la résistance à l'écoulement [14].

Lorsque l'intensité de la contrainte appliquée dépasse la valeur de la contrainte seuil, quand le taux de cisaillement augmente, le taux de destruction des agrégats devient plus élevé que celui de leur

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

formation. Une succession de ruptures de liaisons entre les agrégats est induite marquant ainsi une transition de phase d'un système agrégé (gel) à un système dispersé visqueux [37]. Ainsi une réduction de la résistance à l'écoulement est observée, et est limitée aux interactions entre les particules de bentonite et aux interactions entre les particules de bentonite et les molécules d'eau.

Dans la présentation en $\log(\tau) - \log(\dot{\gamma})$, le comportement rhéofluidifiant des suspensions de bentonite étudiées est représenté, d'une façon satisfaisante, par le modèle de Herschel-Bulkley (Eq.III.2). Ce comportement a été montré préalablement par plusieurs auteurs [9, 11, 12, 20, 33, 39].

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq.III.2})$$

Avec :

τ_0 : Le seuil d'écoulement en Pa, K : l'indice de consistance et n : l'indice d'écoulement.

D'autres modèles ont été utilisés pour décrire le comportement rhéologique des suspensions d'argile, telles que le modèle de Bingham et de Casson [14].

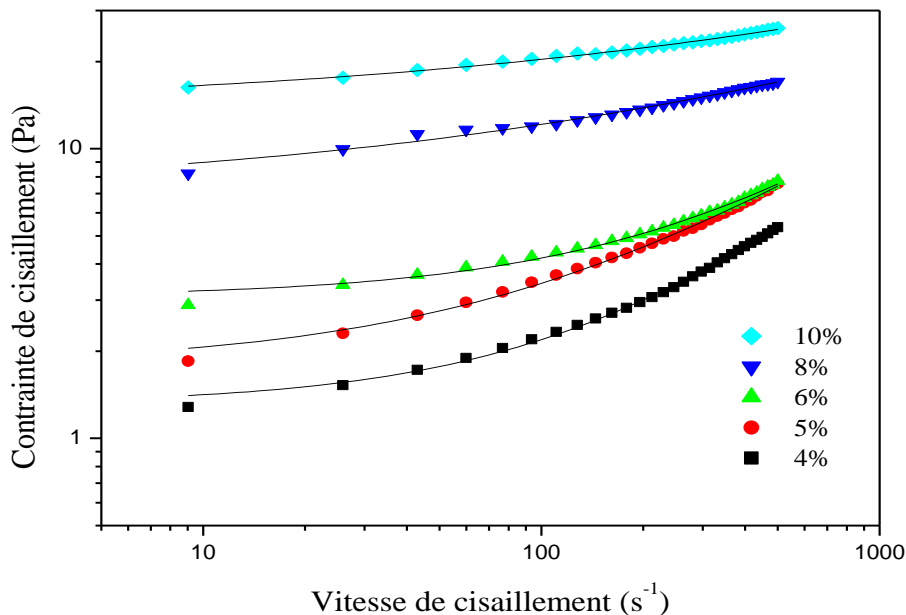


Figure III.6 : Courbe d'écoulement de la bentonite de Maghnia pour différentes concentrations massique (4%, 5%, 6%, 8% et 10%).

L'existence de la contrainte seuil est visible sur toute la plage de concentration étudiée et dont la variation est présentée sur la Figure III.7.

Le seuil d'écoulement représente la contrainte minimale à atteindre pour que le fluide s'écoule. Il correspond à l'énergie minimale qu'on doit apporter pour briser le potentiel d'interaction physico-chimique des particules.

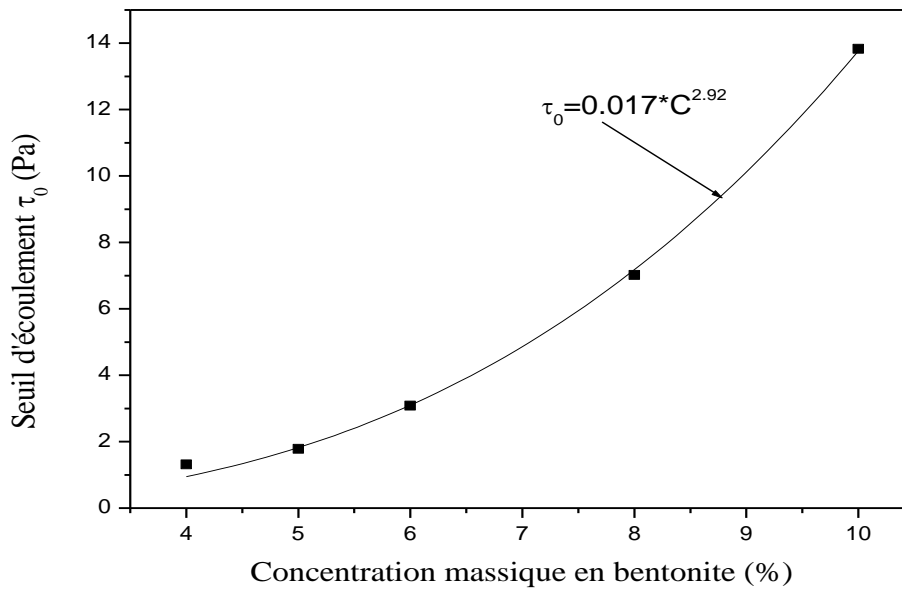


Figure III.7 : Evolution du seuil d'écoulement en fonction de la concentration massique en bentonite de Maghnia.

La Figure III.7 montre l'évolution du seuil d'écoulement des suspensions de bentonite de Maghnia en fonction de la concentration massique en bentonite. Nous constatons que le seuil d'écoulement augmente très rapidement avec la concentration. Si la concentration de bentonite est suffisamment élevée, la floculation entraînera la formation d'une structure de gel continue au lieu de floccs individuels. La structure du gel s'accumule lentement avec le temps, à mesure que les particules s'orientent vers des positions d'énergie libre minimale sous l'influence du mouvement brownien. La concentration de bentonite dans le système est un facteur important qui peut affecter le temps nécessaire pour qu'un gel atteigne sa résistance maximale. Pour la bentonite-Na, cette concentration s'est avérée pour des proportions supérieures à 3 % en poids [33].

La variation du seuil d'écoulement en fonction de la concentration massique en bentonite a été décrite d'une manière satisfaisante par une loi de puissance de type :

$$\tau_0 = a.C^b \quad (\text{Eq.III.3})$$

Avec : a, b sont des constantes et C la concentration massique de la bentonite.

Pour notre cas $a=0,017$ et $b=2,92$ avec $R=0,99$

Les forces de cohésion et d'interaction renforcent la structure tridimensionnelle en la rendant plus résistante, par la formation de floccs ou d'agrégats de particules, mais en même temps, cette structure tridimensionnelle est déformable. Elle est également liée à la fraction volumique des solides, la taille des particules et la composition du réseau des particules [13]. Elle représente la contrainte de transition entre l'état solide et liquide d'une suspension de bentonite.

On remarque également sur Figure III.6 que les courbes d'écoulement n'ont pas la même allure (elles ne sont pas parallèles). Une simple analyse sur la variation de l'indice de consistance et de l'indice d'écoulement en fonction de la concentration massique de la bentonite de Maghnia (Figure III.8), indique que ces paramètres sont également fortement affectés par la variation de la concentration de la bentonite.

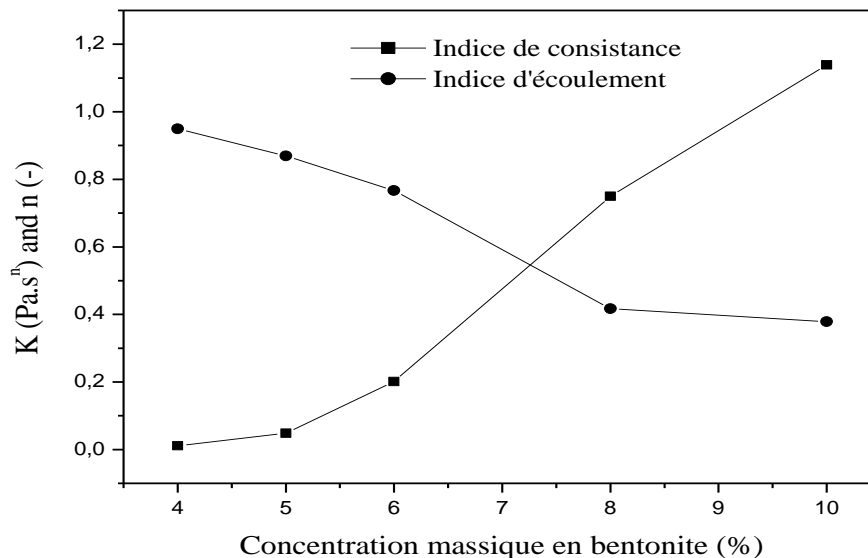


Figure III.8 : Evolution de l'indice de consistance et de l'indice d'écoulement en fonction de la concentration massique.

Ainsi, lorsque l'on ajoute davantage de bentonite, la densité de la suspension augmente et la consistance K croît. Dans ce cas, les interactions entre les particules d'argile s'intensifient et les mouvements dans le milieu dispersant deviennent plus difficiles. Ce qui se traduit, sur la (Figure III.8), par une diminution de l'indice d'écoulement tout en s'éloignant de l'unité (indice de l'eau, ou le comportement newtonien).

III.2.2.1.2. Essais dynamique des suspensions de bentonite

Afin de mieux comprendre le comportement de la structure interne de la bentonite de Maghnia, des mesures rhéologiques en régime dynamique ont été effectuées. Ces essais dynamiques consistent à mesurer l'évolution des deux modules (le module de conservation (G') et le module de perte (G'')) en fonction de la contrainte de cisaillement et de la concentration en bentonite. Les essais dynamiques sont réalisés suivant le protocole expérimental suivant :

- Avant chaque essai dynamique, les échantillons sont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure pendant 120 secondes.
- Ensuite, l'échantillon est laissé au repos, toujours sous la géométrie de mesure, pendant 600 secondes. Cela permettrait à la suspension de retrouver au moins partiellement sa structure initiale.
- On varie la contrainte entre 1 et 60 Pa et la fréquence appliquée pour l'ensemble des systèmes est maintenue constante pour une valeur de 1 Hz.
- Tous les essais se déroulent à la même température.

La Figure III.9 montre l'évolution du module élastique (module de conservation) G' et le module visqueux (module de perte) G'' en fonction de la contrainte pour différentes concentrations en bentonite.

D'après la Figure III.9, on remarque, pour un premier temps, que le module de conservation est supérieur au module de perte quelle que soit la concentration de la bentonite étudiée. Les suspensions de bentonite présentent alors un comportement à dominance élastique par rapport au comportement visqueux (un comportement de type "gel"), qui s'accroît en fonction de la concentration de

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

bentonite. C'est-à-dire que pour une contrainte donnée, les deux modules G' et G'' augmentent en fonction de la concentration en bentonite.

L'allure des courbes des modules de perte G'' présente un plateau, ensuite le module croît jusqu'à une valeur maximale, puis il diminue. Les courbes de G' et G'' se croisent à une contrainte critique. Cette contrainte augmente quand la concentration augmente. À partir de cette contrainte, on remarque une chute des deux modules, et le module visqueux devient supérieur au module élastique.

La contrainte critique indiquée présente le passage (point de transition) des suspensions de bentonite étudiée du comportement solide élastique à un comportement liquide visqueux [12]. On constate alors que, les suspensions de bentonite de Maghnia présentent un comportement de type "gel" (viscoélastique), et que le repos des suspensions de bentonite après l'agitation, a permis au fluide de se restructurer et de présenter un comportement élastique, ce qui confirme bien les résultats obtenus à partir des essais d'écoulement. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature [12, 17, 18].

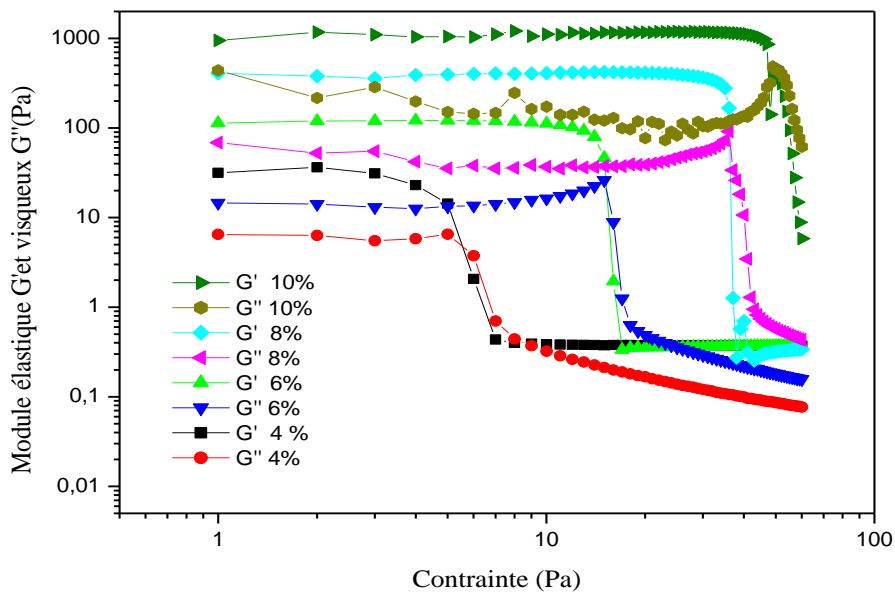


Figure III.9 : Module élastique et visqueux en fonction de la contrainte et fréquence 1 Hz (concentration 4, 6, 8, et 10% de bentonite de Maghnia).

L'augmentation des propriétés rhéologiques avec la concentration en bentonite peut être attribuée à la présence d'oxyde de fer, comme le montre la composition chimique indiquée précédemment dans le Tableau III.1. Les particules d'oxyde de fer constituent des agrégations sous la forme d'un réseau tridimensionnel qui limite le mouvement des plaquettes d'argile chargées négativement. Un réseau tridimensionnel est formé par les particules d'oxyde de fer qui agissent comme des ponts entre les surfaces de bentonite chargées négativement, ce qui améliore les propriétés rhéologiques [38].

La densité d'énergie de cohésion E_C dans une structure floculée est donnée par la relation (Eq.III.4). Cette énergie est utilisée de manière quantitative en tant que mesure de l'interaction de la structure floculée, et pour le cas des boues de forage à base d'eau, elle est considérée comme une mesure du degré de floculation dans les suspensions de bentonite [19].

$$E_c = \frac{1}{2} \tau_{odyn} \gamma_c \quad (\text{Eq.III.4})$$

Avec :

τ_{odyn} Le seuil dynamique en (Pa) et γ_c la déformation critique correspondant au seuil d'écoulement dynamique en (%).

Le Tableau III.4 montre l'évolution de la densité de l'énergie de cohésion et de la déformation critique en fonction de la concentration massique en bentonite de Maghnia.

On remarque que la densité de l'énergie de cohésion croît au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration de la bentonite en solution, ce qui permet d'engendrer une augmentation des interactions dynamiques. Donc, plus la suspension est dense et riche en particules en solution aqueuse, plus son densité d'énergie de cohésion est importante, car il va y avoir plus de matières en interaction.

Tableau III.4 : Evolution du seuil d'écoulement dynamique, de la déformation critique et de la densité de l'énergie cohésion en fonction de la concentration massique en bentonite de Maghnia.

| Concentration (%) | τ_{odya} | γ_c (%) | E_c (J/m ³) |
|-------------------|---------------|----------------|---------------------------|
| 4 % | 6.63 | 0,1048 | 0.347 |
| 6 % | 10.34 | 0,1047 | 0.541 |
| 8 % | 37.56 | 0,1047 | 1.966 |
| 10 % | 48.13 | 0,1047 | 2.51 |

On peut également déduire que les valeurs de la limite élastique dynamique sont plus élevées que les valeurs de la limite élastique d'écoulement, Et que τ_{odyn} et E_c sont directement proportionnelles l'un à l'autre (avec γ_c constante sur toute la gamme de concentration étudiée).

III.2.2.1.3. Courbes d'hystérésis des suspensions de bentonite

La thixotropie est le terme qui décrit la rhéofluidification sous cisaillement et la reprise de la viscosité à l'arrêt de ce cisaillement. Pour les suspensions de bentonite, la thixotropie est l'une de ces caractéristiques les plus importantes.

Des essais ont été effectués sur les suspensions de bentonite de Maghnia pour différentes concentrations (4%, 6 %, 8% et 10%). Dont le protocole expérimental est le suivant :

- Avant de procéder aux mesures rhéologiques, les échantillons sont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure pendant 120 secondes.
- Ensuite, L'échantillon est laissé au repos, toujours sous la géométrie de mesure, pendant 600 secondes. Cela permettrait à la suspension de retrouver au moins partiellement sa structure initiale.
- Après le temps de repos, une succession de vitesses est imposée à l'échantillon selon une rampe montante pendant 600 secondes (courbes montantes d'écoulement).
- Puis, l'échantillon est laissé au cisaillement sur un palier de vitesse maximale durant 120 secondes.
- Enfin, une rampe descendant de vitesses de cisaillement est appliquée aux échantillons pendant 600 secondes (courbes descendantes).

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

Cette technique de mesure a été particulièrement adaptée pour mettre en évidence la thixotropie des suspensions de bentonite. La Figure III.10 représente les courbes d'hystérésis obtenues pour les suspensions de bentonite de Maghnia pour différentes concentrations massiques (4, 5, 6, 8 et 10%).

On remarque que les courbes correspondant aux rampes montantes et descendantes ne sont pas superposées et montrent une dépendance au temps de cisaillement. Pour les mêmes vitesses de cisaillement, les contraintes de cisaillement de la rampe montante étant supérieures à celles de la rampe descendante (Les boucles sont positives), le comportement rhéologique de la suspension de bentonite de Maghnia est donc de caractère thixotrope.

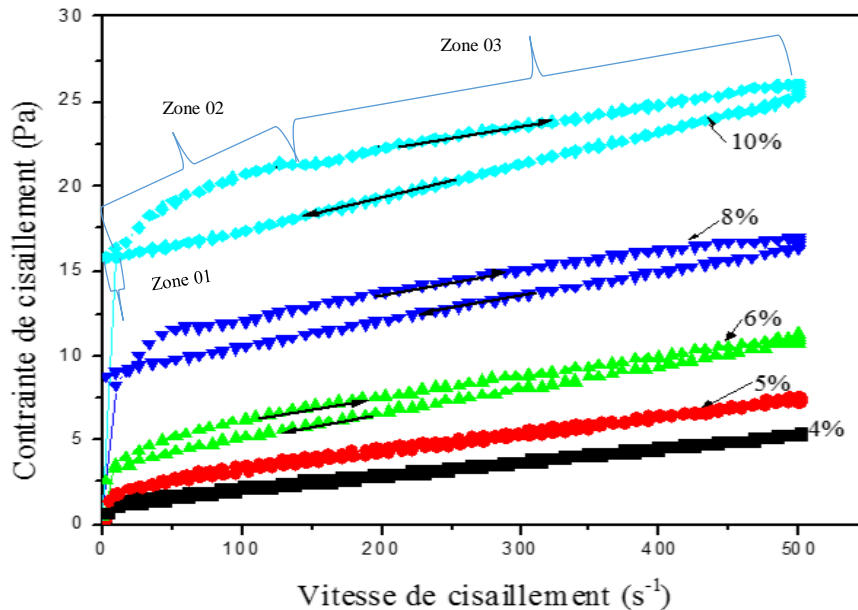


Figure III.10 : Rhéogrammes obtenus suivant une montée – un palier – une descente de vitesse.

On note également, pour des concentrations massiques en bentonite de Maghnia supérieures à 6 %, que les courbes de montée sont décomposées en trois zones distinctes :

- La première zone : est une zone non cisailée caractérisée par un seuil d'écoulement (τ_0 est définie comme le passage entre le régime solide et le régime liquide). Ce comportement quasi-élastique peut être lié à la propriété de gonflement de l'argile et à l'énergie d'attraction interparticulaire, qui contrôle la cohésion du système, conduisant à une structure tridimensionnelle solide mais déformable [39]. Cette zone s'étend jusqu'aux très faibles vitesses de cisaillement mesurées juste après la fin du seuil d'écoulement. On remarque également que cette zone ne dépend que de la concentration, et croît sensiblement lorsque celle-ci augmente. Par conséquent, cette structure ne sera rompue que sous cisaillement au-dessus de la valeur de la contrainte seuil.
- La seconde zone : présente un palier où la contrainte de cisaillement varie fortement pour des faibles variations de vitesse de cisaillement. Dans cette zone, la déformation non linéaire est moins négligeable par rapport à la déformation linéaire. Dans le cas d'une suspension concentrée de bentonite, ce phénomène pourra être expliqué par la destruction du réseau interne des suspensions de bentonite par une succession de ruptures de liaisons entre les agrégats qui caractérisent le système eau-bentonite au repos. Cette série de

ruptures assure le passage de ces suspensions d'un système agrégé (gel) à un système dispersé visqueux. Elle présente, par conséquent, une zone de transition dans l'arrangement des particules [37].

- La troisième zone : montre un changement continu de la pente des rhéogrammes correspondant à l'écoulement des suspensions étudiées. Il s'agit d'un comportement rhéofluidifiant. Dans ce type de système, le taux de déstructuration des agrégats est plus important que le taux de restructuration. Les particules sont donc quasi-inertes et la dissipation d'énergie est essentiellement de nature visqueuse.

Beaucoup d'auteurs [15, 28] ont signalé les mêmes observations sur les suspensions de bentonite.

La rampe descendante ne laisse apparaître que deux zones distinctes :

- Une zone d'écoulement uniforme correspondant à la troisième zone de la rampe montante, ou les contraintes de cisaillement obtenues pour cette rampe sont sensiblement inférieures à celui de la rampe montante.
- Une seconde zone correspond à la première zone de la rampe montante (zone non cisailée), avec des valeurs de contrainte seuil inférieures à celles obtenues en montée.

Dans la littérature, la thixotropie d'une suspension peut être quantifiée à travers le calcul de l'aire de la surface qui se trouve sous la courbe de montée et de la descente en utilisant l'équation (Eq.III.5) suivante:

$$S = M - D \quad (\text{Eq.III.5})$$

Où M : l'aire de surface sous la courbe de montée + le palier, D : l'aire de surface sous la courbe de descente, S : Surface de thixotropie, toutes exprimées en $[Pa/s]$.

Lorsque S tend vers 0, la courbe de descente coïncide avec la courbe de montée, le fluide est donc non thixotrope. Par contre, l'augmentation de S traduit l'éloignement de la courbe de descente par rapport à la courbe de montée, le fluide est donc de plus en plus thixotrope.

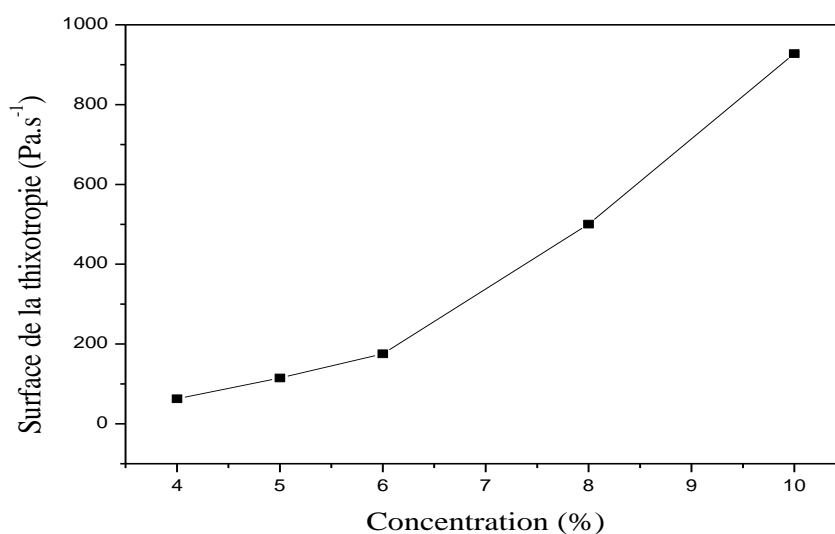


Figure III.11 : Surface de la thixotropie en fonction de la concentration (4, 6, 8 et 10%) de la bentonite de Maghnia.

En effet, une analyse visuelle des courbes sur la Figure III.10 montre une croissance de surface de la thixotropie avec l'augmentation de la concentration en bentonite (Figure III.11). Cette observation pourrait être expliquée par l'augmentation de l'interaction de floculation de la bentonite qui augmente avec la concentration de bentonite.

III.2.2.2. Effet de la vitesse de cisaillement

III.2.2.2.1. Evolution de la viscosité apparente sous vitesse de cisaillement constante

La viscosité est une mesure de la résistance à l'écoulement des fluides ainsi qu'au mouvement des solides à l'intérieur. Pour les fluides présentant une contrainte seuil, cette dernière est définie comme étant la viscosité plastique ou la viscosité apparente [25]. L'évolution de la viscosité apparente des suspensions de bentonite de Maghnia en fonction du temps et pour des vitesses de cisaillement constante est, également, étudiée dans cette partie.

Avant de procéder aux mesures rhéologiques, les échantillons sont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure pendant 120 secondes, l'échantillon est laissé au repos sous la géométrie de mesure pendant 600 secondes. Après le temps de repos, l'échantillon est cisailé pendant 120 secondes à différentes valeurs de vitesse de cisaillement (100 s^{-1} , 200 s^{-1} , 300 s^{-1} , 500 s^{-1} et 600 s^{-1}) à une température constante (20°C).

La Figure III.12 montre l'évolution de la viscosité apparente en fonction du temps pour des taux de cisaillement constant (100 , 200 , 300 , 500 et 600 s^{-1}).

Pour tous les taux de cisaillement appliqué, la viscosité apparente montre des valeurs élevées au début du cisaillement. Puis, on remarque une diminution sensible de la viscosité apparente avec le temps, en particulier dans les phases initiales de cisaillement. L'allure des courbes commence à se stabiliser et s'approche vers une valeur d'équilibre après 60 secondes de cisaillement. Les résultats pour tous les échantillons ont indiqué que la viscosité apparente ne variait plus avec le temps de cisaillement pour un temps dépassant 60 secondes, qui indique qu'elle a atteint la valeur d'équilibre (la viscosité d'équilibre (η_e)).

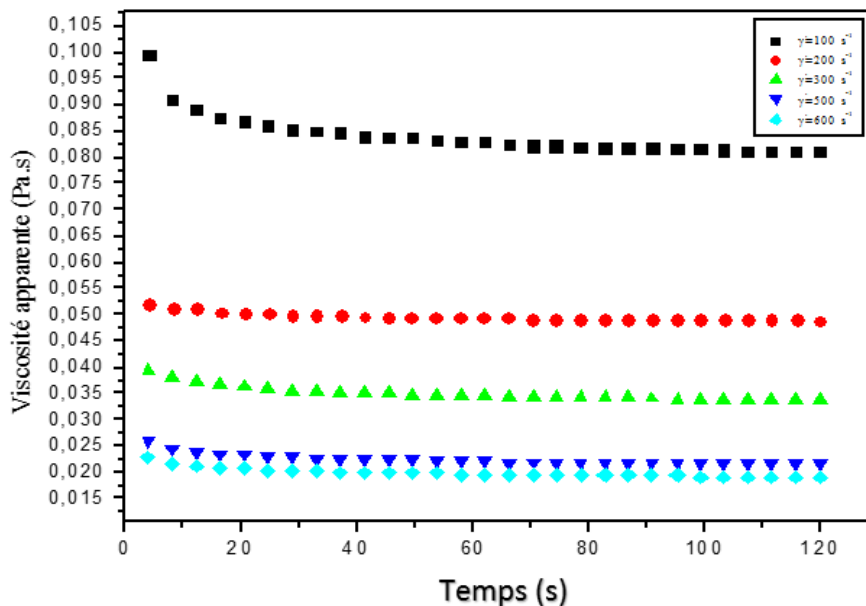


Figure III.12 : Variation de la viscosité apparente en fonction du temps à taux de cisaillement constant (Concentration massique de 6% en bentonite) à 20°C

Il est important de noter, d'après la Figure III.12, qu'à mesure que le taux de cisaillement augmente, les valeurs de η_0 et de η_e correspondantes diminuent. Cela signifie que la déstructuration des suspensions de bentonite de Maghnia dépend du taux de cisaillement auquel elles sont soumises.

III.2.2.2. Evolution des paramètres de structure sous vitesse de cisaillement constante

La plupart des fluides de forage sont de nature rhéologique complexe. Leur viscosité dépend non seulement de la composition, mais aussi de la contrainte de cisaillement ou du taux de cisaillement (comme montré précédemment), de la durée du cisaillement, ainsi que de l'historique de cisaillement et de l'historique thermique antérieur. Pour les fluides non newtoniens indépendants du temps, la viscosité est une fonction unique de la contrainte de cisaillement ou du taux de cisaillement à température constante. Ainsi, le comportement rhéologique de ces fluides est complètement caractérisé par une seule relation contrainte de cisaillement-vitesse de cisaillement. De nombreux modèles de fluides ou équations d'état constitutives ont été proposés pour décrire les caractéristiques d'écoulement de fluides indépendants du temps. Cependant, les modèles deviennent inadéquats lorsque le fluide est dépendant du temps. Pour cette classe de fluides, la viscosité dépend non seulement du taux de cisaillement mais aussi du temps de cisaillement et de l'historique de cisaillement précédent [43]. Dans la littérature, plusieurs modèles rhéologiques ont été proposés pour décrire la variation de la viscosité en fonction du temps [44,45, 46, 47].

Pour modéliser le comportement structurel des suspensions de bentonite, nous avons choisi le modèle phénoménologique de Tiu, C., et Boger, D. V. (1974) [43], proposé initialement par Cheng, D. C., & Evans, F. (1965) [48] et amélioré plus tard par Petrellis, N. C., & Flumerfelt, R. W. (1973) [35] pour décrire le comportement dépendant du temps des pétroles bruts dégradables par cisaillement.

Nous avons déjà montré plus hauts que le comportement d'écoulement des suspensions de bentonite peut être modélisé par l'équation de Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq.III.2})$$

Alors le modèle choisie peut être présenté comme étant l'équation de Herschel-Bulkley modifiée pour tenir compte du changement de la structure à travers le paramètre structurel (λ) :

$$\tau(t) = \lambda(\tau_{y0} + K_1\dot{\gamma}^{n_1}) \quad (\text{Eq.III.6})$$

Où ; (λ) est un paramètre structurel dépendant du temps introduit pour décrire l'état structurel actuel du fluide. il varie entre une valeur initiale $\lambda = 1$, au début du cisaillement où le matériau est complètement structuré (au repos), jusqu'à une valeur d'équilibre $\lambda_e < 1$ où le matériau est complètement déstructuré. Et les paramètres τ_{y0} , K_1 et n_1 sont évalués à partir des données expérimentales. D'après Petrellis, N. C., & Flumerfelt, R. W. (1973) [35], la variation du paramètre structurel avec le temps est supposée obéir à une équation cinétique du second ordre :

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k_2(\lambda - \lambda_e)^2 \quad \text{Pour } \lambda > \lambda_e \quad (\text{Eq.III.7})$$

Où k_2 est une fonction de la vitesse de cisaillement que l'on peut déterminer expérimentalement. k_2 est considérée comme une mesure du taux de déstructuration, c'est-à-dire du degré de thixotropie du fluide. Le comportement dépendant du temps des suspensions de bentonite de Maghnia peut être complètement décrit par les équations (Eq.III.6) et (Eq.III.7) où les paramètres τ_{y0} , K_1 , n_1 , $k_2(\dot{\gamma})$ sont évalués à partir des données expérimentales. Les constantes rhéologiques de l'équation (Eq.III.6) τ_{y0} , K_1 et n_1 sont déterminées par les conditions de cisaillement initiales où $\lambda = 1$ et $t=0$. Dans ces conditions, l'équation (Eq.III.6) se réduit à l'équation de Herschel-Bulkley (Eq.III.2).

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

La Figure III.13 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement initiale en fonction du taux de cisaillement pour une concentration massique de 6% en bentonite. La courbe a été modélisée par le modèle de Herschel-Bulkley, la valeur du seuil apparent obtenu par extrapolation à $\dot{\gamma} = 0$. L'équation obtenue est :

$$\tau_{y0} = 8,905 + 0,0168\dot{\gamma}^{(0,889)}, R^2 = 0.994 \quad (\text{Eq.III.8})$$

La détermination de la constante de vitesse cinétique k_2 , dans l'équation (Eq.III.7) en fonction du taux de cisaillement est compliquée par le fait que le paramètre structurel, λ , ne peut pas être obtenu explicitement à partir des mesures expérimentales. Pour surmonter cette difficulté, les paramètres structuraux instantanés et d'équilibre (λ et λ_e), sont exprimés en termes de viscosité apparente.

La viscosité apparente instantanée peut être définie pour tout fluide par l'équation :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq.III.9})$$

Où η est une fonction à la fois du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et du temps de cisaillement (t). L'association de l'équation (Eq.III.6) avec l'expression de la viscosité apparente permet de déduire l'expression de λ :

$$\lambda = \frac{\eta\dot{\gamma}}{\tau_{y0} + K_1\dot{\gamma}^{n_1}} \quad (\text{Eq.III.10})$$

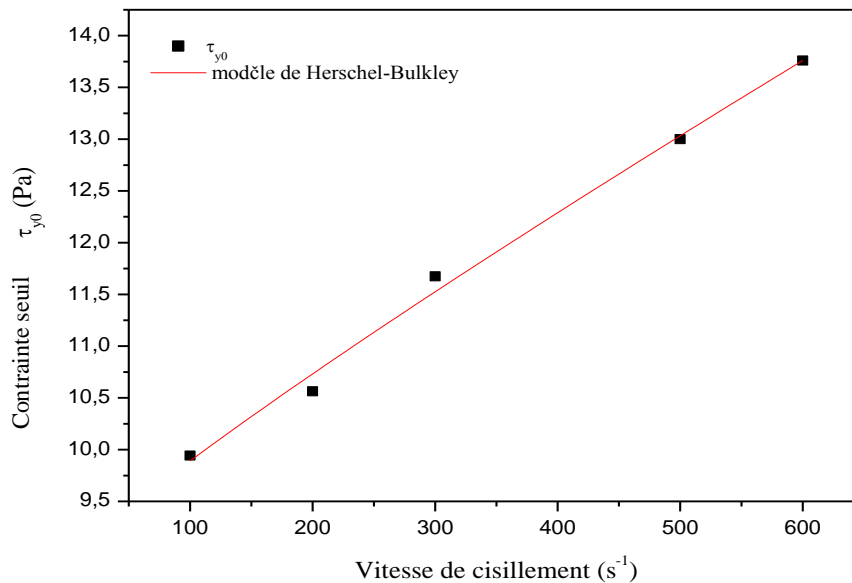


Figure III.13: Evolution de la contrainte de cisaillement initiale en fonction du taux de cisaillement (Concentration massique en bentonite 6%) à 20°C.

L'équation (Eq.III.9) est également valable dans des conditions d'équilibre dans lesquelles λ et λ_e sont simplement remplacés par η et η_e , respectivement. Différencier l'équation (Eq.III.10) par rapport au temps à taux de cisaillement constant et combiner l'équation résultante avec l'équation (Eq.III.7) donne :

$$\frac{d\eta}{dt} = -a_1(\eta - \eta_e)^2 \quad (\text{Eq.III.11})$$

Avec:

$$a_1 = \frac{k_2 \dot{\gamma}}{\tau_{y0} + K_1 \dot{\gamma}^{n_1}} \quad (\text{Eq.III.12})$$

L'intégration de l'équation (Eq.III.11) entre $\eta = \eta_0$ à $t' = 0$ et $\eta = \eta$ à $t' = t'$ à une vitesse de cisaillement constante donne :

$$\frac{1}{\eta - \eta_e} = \frac{1}{\eta_0 - \eta_e} + a_1 t' \quad (\text{Eq.III.13})$$

Les valeurs de viscosité initiale η_0 et d'équilibre η_e sont déterminées expérimentalement. La Figure III.14 montre la variation de la viscosité d'équilibre et de la viscosité initiale en fonction de la vitesse de cisaillement pour des suspensions de bentonite de Maghnia de 6%.

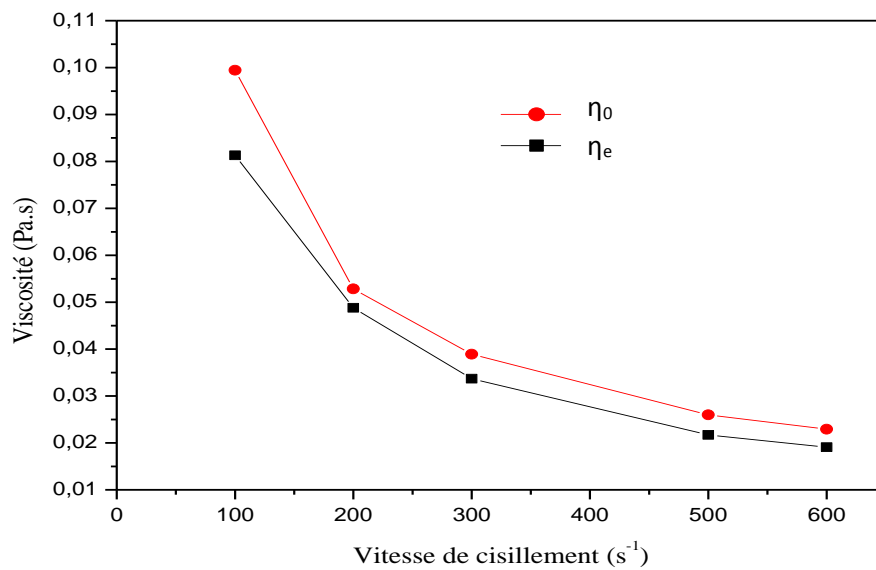


Figure III.14 : Variation de viscosité d'équilibre et initiale en fonction de la vitesse de cisaillement

L'équation (Eq.III.13) a été utilisée pour lisser la partie linéaire du graphe $\frac{1}{\eta - \eta_e}$ en fonction de t' pour différentes vitesses de cisaillement appliquées. La Figure III.15 présente cette partie linéaire des courbes à la suspension de bentonite 6 % dont la pente est égale à a_1 . Le résultat de la représentation $\frac{1}{\eta - \eta_e}$ en fonction de t' est alors utilisé pour définir la relation entre a_1 et $\dot{\gamma}$ et par conséquent la relation entre K_2 et $\dot{\gamma}$.

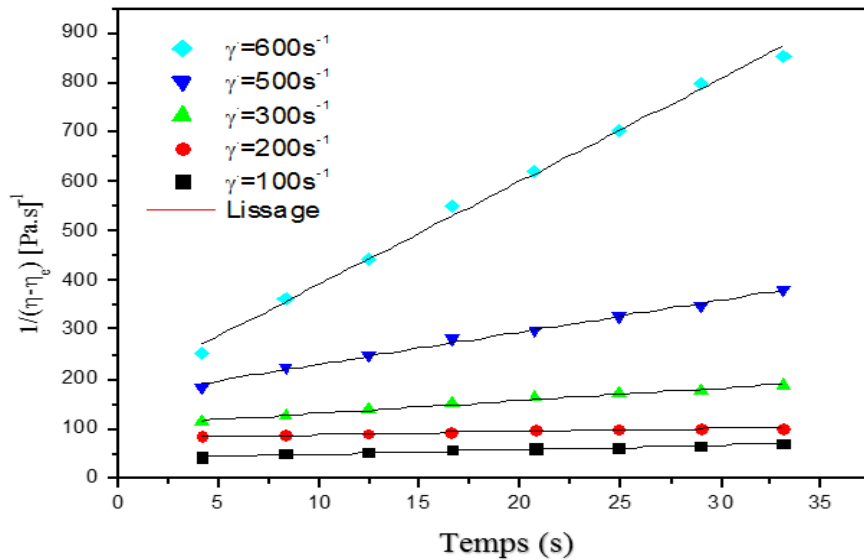


Figure III.15 : Partie linéaire de la courbe $\frac{1}{\eta-\eta_e}$ en fonction du temps de cisaillement t' , pour différentes vitesses de cisaillement appliquées pour une concentration massique de 6% en bentonite

La (Figure III.16) représente l'évolution des paramètres a_1 et K_2 en fonction de la vitesse de cisaillement pour les suspensions de bentonite à 6%.

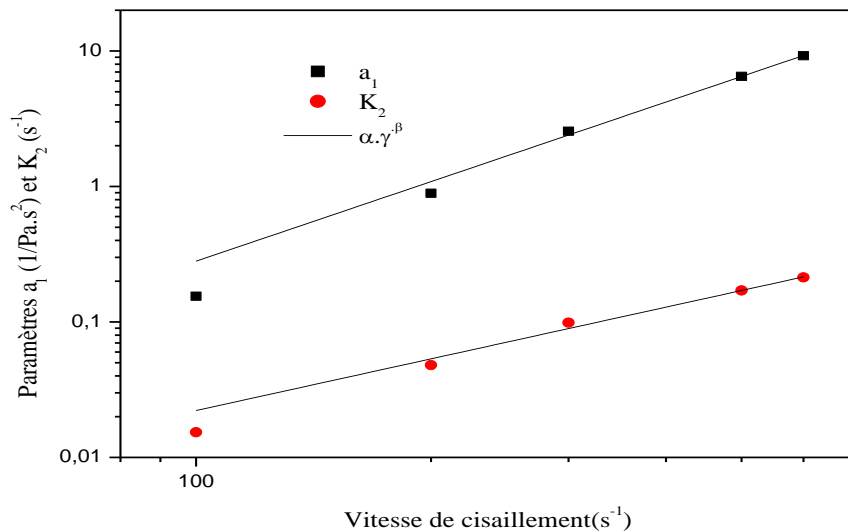


Figure III.16: Evolution des paramètres a_1 et K_2 en fonction de la vitesse de cisaillement (concentration massique de 6% en bentonite)

Les deux paramètres a_1 et K_2 peuvent être corrélés par une loi de puissance suivant les expressions :

$$a_1 = \alpha_1 \dot{\gamma}^{\beta_1} \quad (\text{Eq.III.14})$$

$$k_2 = \alpha_2 \dot{\gamma}^{\beta_2} \quad (\text{Eq.III.15})$$

Avec :

$$\alpha_1 = 0,00006 \pm 0,00003; \beta_1 = 1,267 \pm 0,085, R^2 = 0,993 \quad (\text{Eq.III.16})$$

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

$$\alpha_2 = 0,00004 \pm 0,00002; \beta_2 = 1,950 \pm 0,073, R^2 = 0,998 \text{ (Eq.III.17)}$$

La valeur de λ_e est donnée par $\lambda_e = \frac{\eta_e}{\eta_0}$, la Figure III.19 montre la variation de λ_e en fonction du taux de cisaillement.

La courbe sur la (Figure III.17) a été modélisée par le modèle de Herschel-Bulkley :

$$\lambda_e = 0,796 + 0,0004\dot{\gamma}^{(0,840)}, \text{ (Eq.III.17)}$$

Avec $R^2 = 0,999$

La valeur de λ est donnée par :

$$\lambda = \lambda_e + \frac{1}{\frac{1}{(1-\lambda_e)} + K_2 t} \text{ (Eq.III.18)}$$

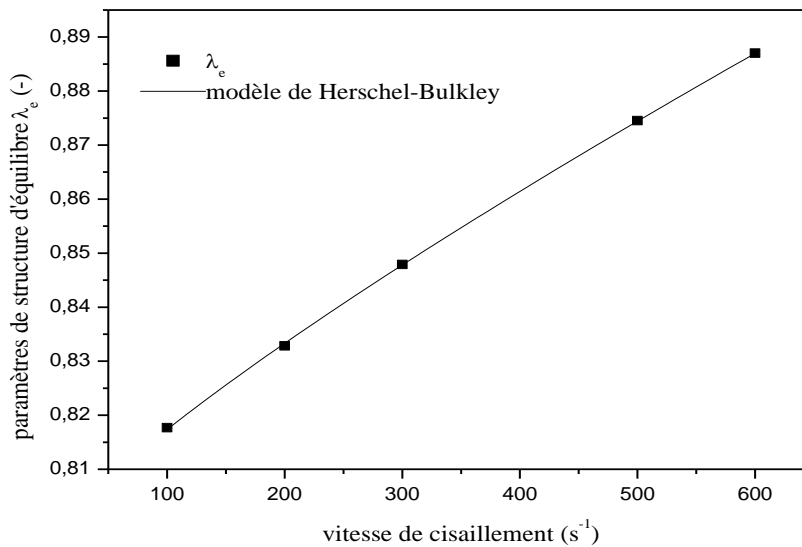


Figure III.17: Variation de λ_e en fonction de la vitesse de cisaillement (Concentration massique de 6% en bentonite).

La Figure III.18 montre l'évolution du paramètre structurel (λ) en fonction du temps de cisaillement pour différentes vitesses de cisaillement. D'après la Figure III.18 on remarque que l'allure du paramètre structurelle (λ) présente des valeurs proches de l'unité au début du cisaillement (ou la suspension se présente comme un gel rigide), suivi d'une diminution significative en fonction du temps pour une vitesse de cisaillement donnée. Après presque 80 s, il se stabilise vers une valeur d'équilibre qui marque la destruction totale de la microstructure.

On remarque également que plus la vitesse de cisaillement est élevée plus le paramètre structurel est élevé, c'est-à-dire que plus la vitesse de cisaillement augmente plus la microstructure est détruite. Cela peut être expliqué comme suit : au fur et à mesure du processus de cisaillement, de petits agrégats sont générés en continu suite à la destruction des agrégats plus grands [24]. Par conséquent, puisque les forces attractives dépendent de la taille des agrégats, la déstructuration augmente avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, ce qui explique l'origine de l'augmentation du paramètre structurel.

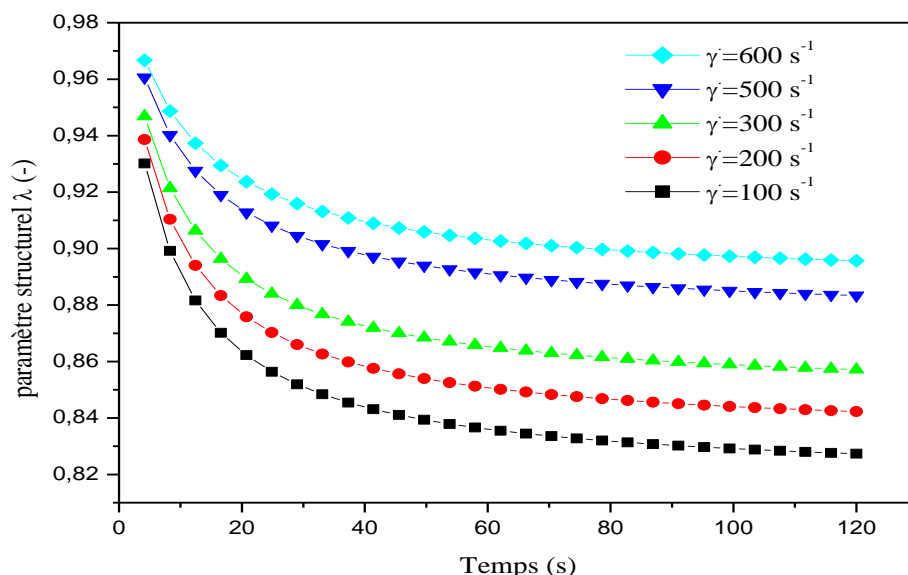


Figure III.18: Évolution du paramètre structurel (λ) en fonction du temps de cisaillement pour différentes vitesses de cisaillement.

Donc, les résultats obtenus par le modèle de Tiu, C., et Boger, D. V. (1974) [43], confirme les constatations obtenues à partir des essais d'écoulement et dynamiques.

III.2.2.3. Effet de la température

Les forces interparticulaires entre les particules argileuses dans une suspension, sont responsables des phénomènes de gélification, de dispersion et de sédimentation, ce qui détermine leurs propriétés rhéologiques [21]. L'effet de la température sur les propriétés d'écoulement de la suspension de bentonite de Maghnia a été étudié (Figure III.19).

Les essais d'écoulement sont réalisés suivant le même protocole expérimental appliqué pour les courbes d'écoulement. Les essais ont été effectués sur des suspensions de bentonite dans la plage de la température de 15°C à 45°C . La Figure III.19 présente la variation du comportement rhéologique (courbes d'écoulement) des suspensions de bentonite de 6% en fonction de la température, dans une plage allant de 15°C jusqu'à 45°C .

D'après la Figure III.19 on remarque que les courbes d'écoulement des suspensions de bentonite de Maghnia présentent le même comportement (rhéofluidifiant à seuil) sur toute la marge de température étudiée, et qui a été analysé, avec succès, par le modèle de Herchel-Bukley. On remarque que, pour la même vitesse de cisaillement, la contrainte de cisaillement augmente avec l'augmentation de la température. Ce qui montre que le réseau structurel développé par les suspensions de bentonite devient de plus en plus rigide avec l'augmentation de la température. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'exposition des suspensions de bentonite à des températures de plus en plus élevée (au moins pour la plage de températures étudiée) engendre une bonne dispersion des particules argileuses en solution, en conséquence, l'augmentation du nombre des particules individuelles en suspension et le renforcement du réseau structural.

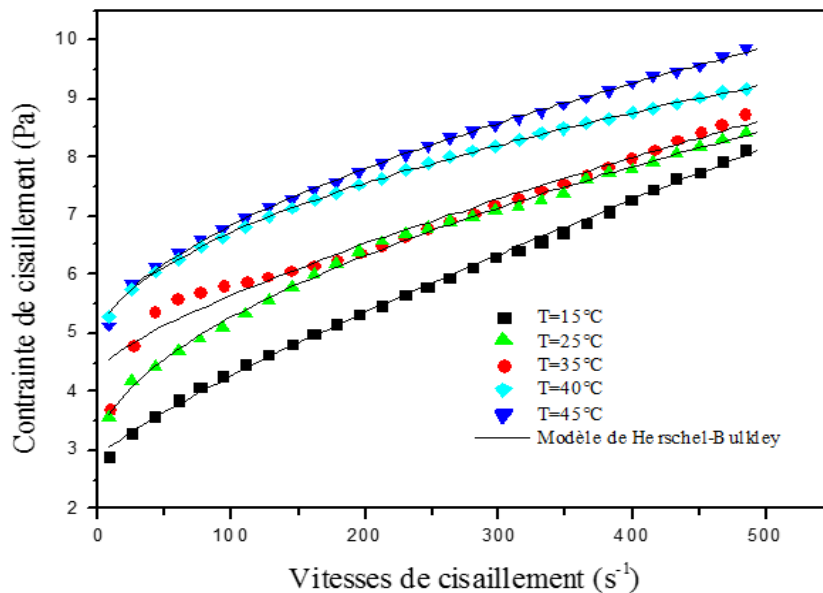


Figure III.19 : Courbe d'écoulement de bentonite (6 %) pour différentes températures (15, 25, 35, 40 et 45°C)

La détermination de la tendance de la contrainte de cisaillement en fonction de la température est très importante, surtout pour les opérations de forage, afin de comprendre les propriétés des fluides complexe, et optimisé l'efficacité de transport des déblais du fond du puits vers la surface, ainsi que la capacité du fluide de forage à suspendre les déblais de forage pendant l'arrêt de circulation durant les différentes opérations.

Les Figures III.20 et III.21 présentent l'évolution du seuil d'écoulement et des paramètres rhéologiques en fonction de la température. On remarque que le seuil d'écoulement et l'indice de consistance augmentent avec la température, ça veut dire qu'au fur et à mesure que la température augmente, le nombre des particules ou des individus en suspension augmente permettant plus de dispersion dans le milieu, et par conséquent, la viscosité à faible cisaillement augmente, ce qui donne au réseau développés plus de rigidité. La microstructure, ainsi développé présente, alors, de plus en plus de résistance au mouvement de cisaillement. On observe, également, une diminution de l'indice d'écoulement, qui montre que le fluide s'éloigne du comportement newtonien. Ces résultats indiquent que la capacité de suspension des déblais du fluide peut être améliorée avec l'augmentation de la température, qui est avantageuse dans les applications des puits profonds, où la température croît avec la profondeur du puits [10].

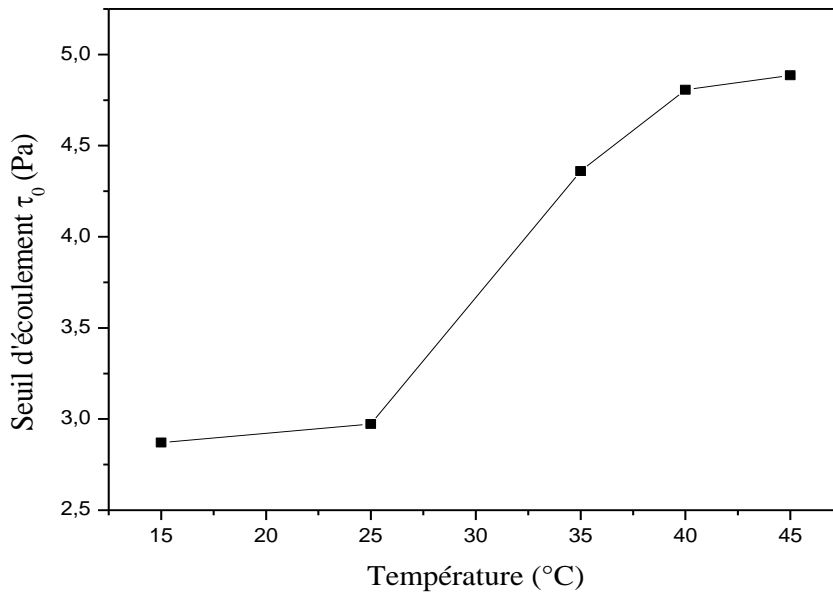


Figure III.20 : Evolution du seuil d'écoulement des suspensions de bentonite de Maghnia (6%) en fonction de la température.

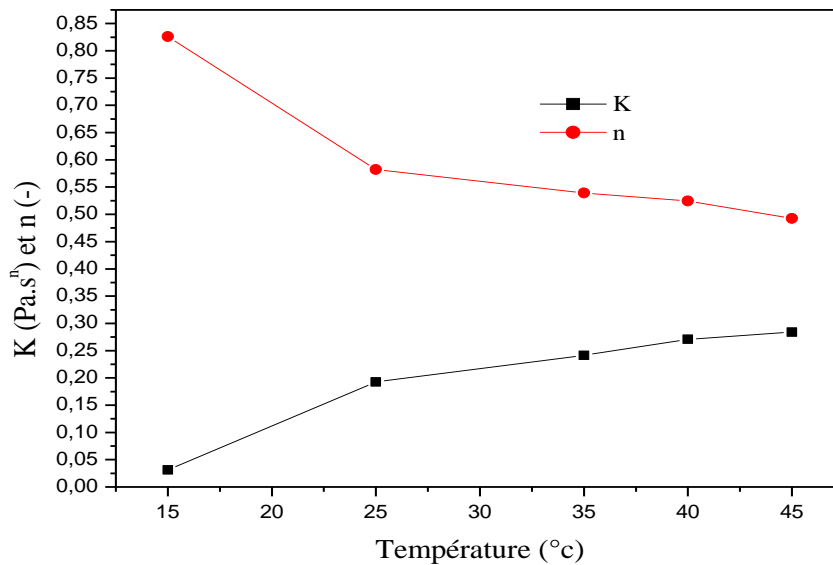


Figure III.21 : Evolution des paramètres rhéologiques (l'indice de consistance et l'indice d'écoulement) de la suspension de bentonite de Maghnia (6%) en fonction de la température.

Selon Annis, M.R. (1967) [22] et Zisis Vryzaset al (2016) [23], au fur et à mesure que la température augmente, la floculation de la bentonite donne naissance à la formation des associations face- face ou face-bord des particules en suspension, ce qui donne des contraintes de cisaillement et des viscosités plus élevées.

III.2.2.4. Effet de pH sur le comportement des suspensions de bentonite

La mesure du pH permet d’indiquer l’acidité ou l’alcalinité des suspensions argileuses. Il a été rapporté dans la littérature que le pH d’une suspension argileuse est un paramètre déterminant de l’état structural de la suspension [40]. Ainsi, un changement de pH modifiera le comportement colloïdal de la suspension de bentonite et par conséquent, son comportement rhéologique [41].

L’effet du pH sur les propriétés d’écoulement de la suspension de bentonite de Maghnia a été étudié (Figure III.24). Des essais en écoulement sont réalisés suivant le même protocole expérimental conduit pour les courbes d’écoulement. Les essais ont été effectués sur des suspensions de bentonite dans la plage pH de 0.5 à 11.4. Les mesures de pH ont été effectuées à l’aide d’un pH-mètre (HANNA instruments, HI 2211), avec une tige de verre et une précision de 0.01 / unité de pH à une température constante de 25 ± 0.5 °C.

Les différentes courbes d’écoulement de bentonite de base (6%) pour différentes valeurs de pH montrent que les propriétés rhéologiques de la suspension de bentonite de Maghnia dépendent du pH, avec un comportement rhéofluidifiant à seuil (Figure III.22).

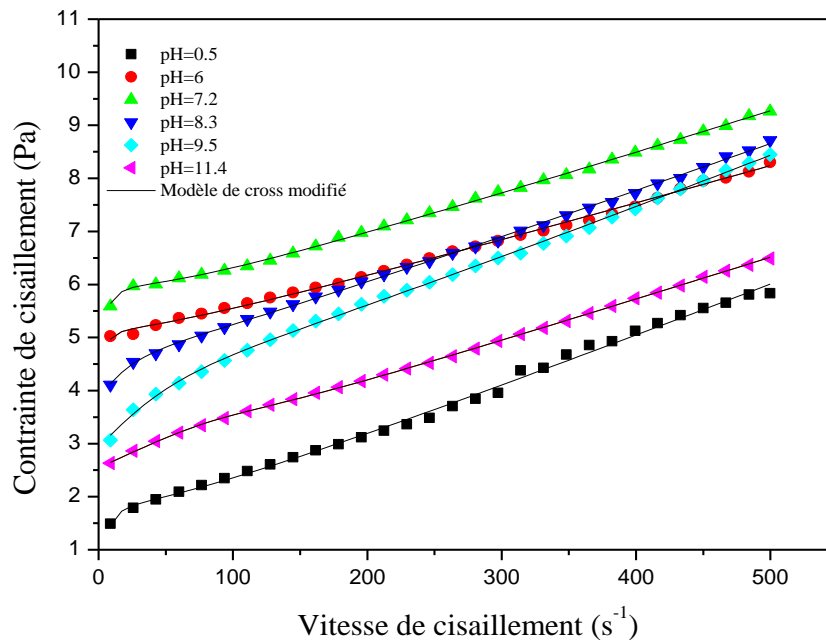


Figure III.22 : Courbes d’écoulement de suspension de bentonite (6%) pour différents pH (0.5, 6, 7.2, 8.3, 9.5, 11.4) à 20°C.

Le comportement rhéologique des suspensions de bentonite en fonction du pH peut être décrit par le modèle de Cross modifié (Eq.III.19).

$$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \dot{\gamma} + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty) \dot{\gamma}}{1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^m} \quad (\text{Eq.III.19})$$

Avec τ_0 : le seuil d’écoulement en Pa ; η_∞ : la viscosité à cisaillement infini en Pa.s ; η_0 : la viscosité à cisaillement nul ; λ_c : le temps caractéristique de relaxation du fluide en (s) et m est un paramètre sans dimension, mesurant la rapidité de la décroissance de la contrainte de cisaillement (ou de la viscosité apparente) dans la zone de fluidification.

Chapitre III : Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

Les paramètres rhéologiques du modèle de Cross modifié ont été déterminés et présentés sur les Figures III.23 et III.24.

On remarque sur les Figures III.23 et III.24 que l'augmentation du pH provoque une augmentation des paramètres rhéologiques du modèle de cross modifié (seuil d'écoulement, η_0 et η_∞) jusqu'à une valeur maximale pour une valeur de pH critique qui est égale à 7 (pH neutre). A partir de cette valeur critique du pH on observe une diminution des paramètres rhéologiques de modèle de cross modifié. Comme il est démontré dans la littérature par Lin. Y et al (2016) [42] que, pour des pH acide, les faces des particules argileuses portent une charge négative permanente et les bords portent des charges positives. Tandis que pour un pH alcalin, les faces et les bords de ces particules portes des charges négatives.

L'augmentation du seuil d'écoulement et des viscosités de la bentonite pour des pH inférieurs à 7 peut être expliquée par les interactions entre les charge négatives portées par les faces des particules argileuses et les charges positives porté par les bords, qui provoquent une restructuration de la suspension de bentonite à cause des forces attractives élevées entres les charges négatives et positives.

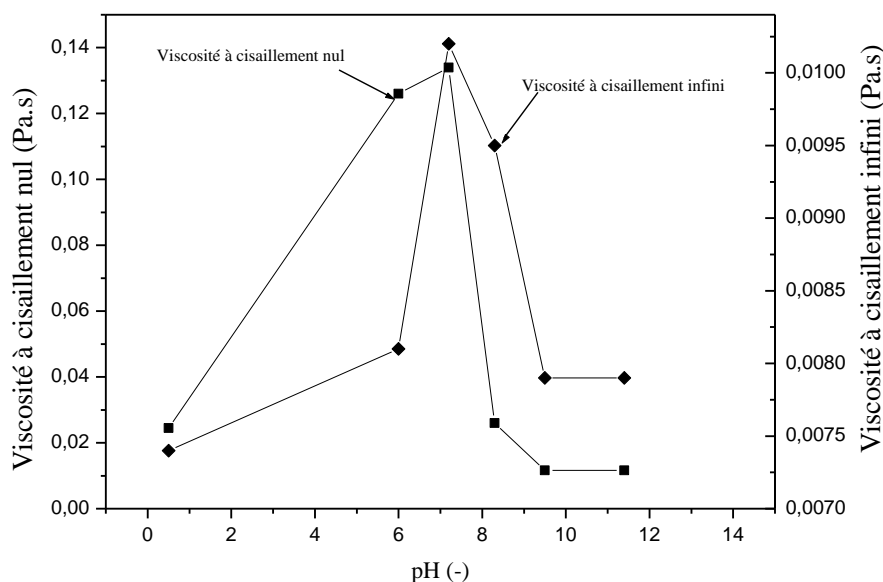


Figure III.23 : Evolution des paramètres rhéologiques (η_0 , η_∞) du modèle de Cross modifié des suspensions de bentonite en fonction du pH

Par contre, pour des valeurs de pH supérieures à 7. Dans ce cas, tous les bords sont chargés positivement ce qui rend les interactions bord-à-face faible par rapport à d'autres interactions possibles, provoquant la déstructuration des suspensions de bentonite et une diminution du seuil d'écoulement.

De plus, l'augmentation des valeurs de pH empêche la dispersion des particules argileuses, ce qui conduit à une faiblesse dans le réseau structural, et par la suite, une diminution des forces de cohésion. Ce phénomène réduit fortement la capacité de fluide de forage a transporté les déblais, ce qui est clairement visible sur les faibles valeurs de contrainte seuil pour des valeurs de pH élevées.

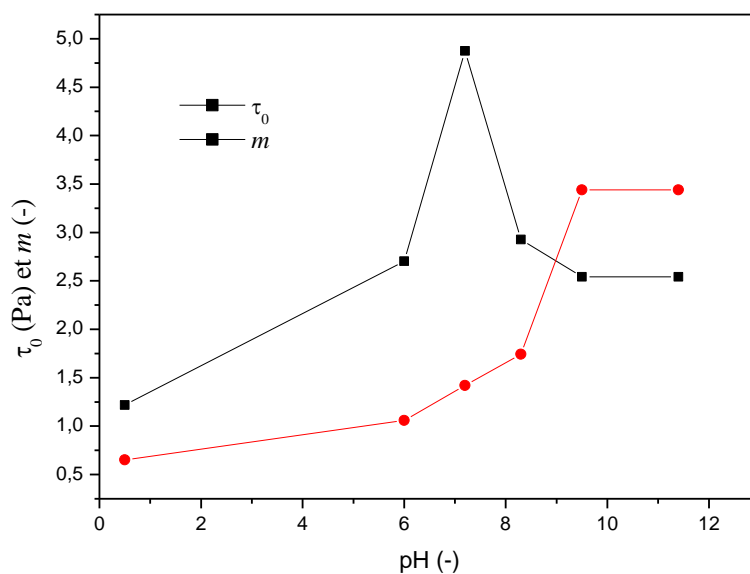


Figure III.24 : Evolution des paramètres rhéologiques (τ_0 , m) du modèle de Cross modifié des suspensions de bentonite en fonction du pH

Des résultats similaires ont été présentés par plusieurs auteurs [9, 27] dans le cadre d'étude d'une suspension de bentonite pour différentes valeurs de pH.

III.3. Conclusion

L'étude de la rhéologie des suspensions de bentonite, nous a permis de bien comprendre le système argile-eau, qui présente un comportement très complexe.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation physico-chimique de la bentonite de Maghnia. L'analyse minéralogique par la DRX a montré que la bentonite de Maghnia est composée essentiellement de montmorillonite avec la présence d'impuretés sous forme d'Illite, Kaolinite, Sépiolite, Quartz, Orthoclase, Dolomite, Calcite et l'Albite. Du point de vue composition chimique, il est clair que la valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ correspond à l'intervalle présenté dans la littérature et confirme la nature montmorillonitique de l'échantillon. L'analyse granulométrique de la bentonite de Maghnia a montré que la taille moyenne des particules analysées est de l'ordre de 30 à 80 μm , ce résultat assure la bonne qualité granulométrique de l'argile étudié et permet d'utiliser cette poudre dans les systèmes de boues de forage.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude rhéologique des suspensions de bentonite à différentes concentrations (4, 5, 6, 8 et 10%), tout en adoptant un protocole de préparation et de mesure qui permet la reproductibilité des résultats. On constate un comportement qui a pu être modélisé à l'aide de l'équation de Herchel-Bulkley et une augmentation de la contrainte seuil du système avec la concentration. Sur les suspensions dans l'état supposé d'équilibre, nous avons effectué des mesures en régime dynamique. Il s'avère que l'on est en présence d'un matériau qui a une structure de gel et qui est très élastique. Au-delà d'une certaine contrainte critique, le module G'' devient supérieur à G' , ce qui correspond à l'écoulement du matériau montrant, ainsi, le comportement viscoélastique des suspensions de bentonite de Maghnia. Ainsi, les courbes d'hystérésis des suspensions de bentonite de Maghnia (4, 5, 6, 8, et 10%) nous ont permis, également, la mise en évidence du comportement thixotrope de ces suspensions.

Une étude à vitesse de cisaillement constante nous a permis de confirmer que les suspensions de bentonite de Maghnia présentent un comportement non newtonien dépendant du temps et de la vitesse de cisaillement, ainsi qu'à l'état structurel de ces suspensions. L'analyse des courbes de la viscosité et le paramètre structurel en fonction du temps pour des vitesses de cisaillement constante, montrent que ces paramètres croît avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Il a été, également, intéressant de montrer que le modèle de Tiu and Boger donne des résultats satisfaisants pour les suspensions de bentonite de Maghnia.

Finalement, l'effet de la température et du pH sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia a été, également, investigué. Il a été montré que l'augmentation de la température (au moins pour l'intervalle étudié) affecte les propriétés rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia son affecté le comportement lui-même qui reste toujours fluidifiant a seuil. Et que le comportement rhéologique de ces suspensions est très sensible au pH.

References bibliographiques

- [1] Chaudhuri, S. D., Mandal, A., Dey, A., & Chakrabarty, D. (2020). Tuning the swelling and rheological attributes of bentonite clay modified starch grafted polyacrylic acid based hydrogel. *Applied Clay Science*, 185, 105405.
- [2] Ibrahim, A. S., & Al-Bidry, M. A. (2020). Study the Effect of Particle Sizes and Concentration on the Rheological Properties of Iraqi Bentonite for Using as Drilling Fluids. *Journal of Engineering*, 26(3), 65-76.
- [3] Abend, S., & Lagaly, G. (2000). Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied clay science*, 16(3-4), 201-227.
- [4] Rahmani, A., Hazzab, A., Aimer, H., Ghenaim, A., & Terfous, A. (2020). Improvement of Physical-Chemical and Rheological Properties of GHARDAÏA Loess (southern Algeria) Using Bentonite Clay and Lime. *Clays and Clay Minerals*, 68(5), 499-512.
- [5] Chouchane, T., Chouchane, S., & Boukari, A. (2013). Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique. *Journal of Renewable Energies*, 16(2), 313-335.
- [6] El Bouraie, M., & Masoud, A. A. (2017). Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide Mg (OH) 2. *Applied Clay Science*, 140, 157-164.
- [7] Laribi, S., Fleureau, J. M., Grossiord, J. L., & Kbir-Ariguib, N. (2005). Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. *Rheologica acta*, 44(3), 262-269.
- [8] Kelessidis, V. C., & Maglione, R. (2008). Yield stress of water-bentonite dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 318(1-3), 217-226.
- [9] Chang, S. H., Ryan, M. H., & Gupta, R. K. (1993). The effect of pH, ionic strength, and temperature on the rheology and stability of aqueous clay suspensions. *Rheologica acta*, 32(3), 263-269.
- [10] Li, M. C., Wu, Q., Lei, T., Mei, C., Xu, X., Lee, S., & Gwon, J. (2020). Thermothickening Drilling Fluids Containing Bentonite and Dual-Functionalized Cellulose Nanocrystals. *Energy & Fuels*, 34(7), 8206-8215.
- [11] PAUMIER, S., Monnet, P., & Pantet, A. (2007, August). Etude des propriétés viscoélastiques de suspensions de smectite homoionique à bi-ioniques (Ca²⁺, Na⁺): influence de la concentration (2-100 g/l), 18ème Congrès Français de Mécanique, Grenoble
- [12] Ouaer, H., Gareche, M., & Allal, A. (2018, June). Rheological study of concentrated dispersions. Application to the drilling fluid. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1045, No. 1, p. 012033). IOP Publishing.
- [13] Choo, K. Y., & Bai, K. (2015). Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions. *Applied Clay Science*, 108, 182-190.
- [14] Ben Azouz Ahmed, K. (2012). Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères (Doctoral dissertation, PhD thesis, Université de Strasbourg).
- [15] Benchabane, A. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)).
- [16] Abdou, M. I., Al-Sabagh, A. M., & Dardir, M. M. (2013). Evaluation of Egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22(1), 53-59.
- [17] Galindo-Rosales, F. J., & Rubio-Hernández, F. J. (2006). Structural breakdown and build-up in bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, 33(2), 109-115.

- [18] Ramos-Tejada, M., Ontiveros, A., Carmen Plaza, R., Delgado, A. V., & Durán, J. D. (2003). A rheological approach to the stability of humic acid/clay colloidal suspensions. *Rheologica Acta*, 42(1), 148-157.
- [19] Mori, M., Seyssiecq, I., & Roche, N. (2006). Rheological measurements of sewage sludge for various solids concentrations and geometry. *Process Biochemistry*, 41(7), 1656-1662.
- [20] Montoro, M. A., & Francisca, F. M. (2019). Effect of ion type and concentration on rheological properties of natural sodium bentonite dispersions at low shear rates. *Applied Clay Science*, 178, 105132.
- [21] Paineau, E., Michot, L. J., Bihannic, I., & Baravian, C. (2011). Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 2. Rheological characterization. *Langmuir*, 27(12), 7806-7819.
- [22] Annis, M. R. (1967). High-temperature flow properties of water-base drilling fluids. *Journal of Petroleum Technology*, 19(08), 1074-1080.
- [23] Vryzas, Z., Wubulikasimu, Y., Gerogiorgis, D., & Kelessidis, V. C. (2016, May). Understanding the temperature effect on the rheology of water-bentonite suspensions. In *Proceedings of the Nordic Polymer Days and Nordic Rheological Conference*, Helsinki, Finland (Vol. 30, pp. 199-208).
- [24] Bekkour, K., Leyama, M., Benchabane, A., & Scrivener, O. (2005). Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study. *Journal of Rheology*, 49(6), 1329-1345.
- [25] BOZDOĞAN, İ., ÖNAL, M., PEKDEMİR, A. D., & SARIKAYA, Y. (2020). Thermodynamic Interpretation on the Rheology of Aqueous Bentonite Suspensions. *Rev. Chim.*, 71 (6), 2020, 51-58
- [26] Lee, C. E., Chandra, S., & Leong, Y. K. (2012). Structural recovery behaviour of kaolin, bentonite and K-montmorillonite slurries. *Powder technology*, 223, 105-109.
- [27] Gamal, H., Elkatatny, S., Basfar, S., & Al-Majed, A. (2019). Effect of pH on rheological and filtration properties of water-based drilling fluid based on bentonite. *Sustainability*, 11(23), 6714.
- [28] Laribi, S., Fleureau, J. M., Grossiord, J. L., & Kbir-Ariguib, N. (2005). Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. *Rheologica acta*, 44(3), 262-269.
- [29] Didi, M. A., Makhoukhi, B., Azzouz, A., & Villemin, D. (2009). Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 336-344.
- [30] Hocine OUAER. (2019). Modélisation du comportement rhéologique des fluides complexes : Application aux fluides pétroliers. Thèse de doctorat.
- [31] Boufatit, M., Ait-Amar, H., & McWhinnie, W. R. (2007). Development of an Algerian material montmorillonite clay. Adsorption of phenol, 2-dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes. *Desalination*, 206(1-3), 394-406.
- [32] Kherroub, D. E., Belbachir, M. O. H. A. M. M. E. D., & Lamouri, S. (2014). Preparation and characterization of organophilic montmorillonite (12-maghnite) using Algerian clay. *Orient J Chem*, 30(4), 1647-51.
- [33] Abu-Jdayil, B. (2011). Rheology of sodium and calcium bentonite–water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *International journal of mineral processing*, 98(3-4), 208-213.
- [34] Daemi, H., & Barikani, M. (2012). Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. *Scientia Iranica*, 19(6), 2023-2028.

- [35] Petrellis, N. C., & Flumerfelt, R. W. (1973). Rheological behavior of shear degradable oils: kinetic and equilibrium properties. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 51(3), 291-301.
- [36] Benyounes. K (2010) «Etude de l'influence d'additifs sur le comportement rheologique des suspensions de bentonite de Maghnia : application aux fluides de forage.
- [37] Coussot, P., Nguyen, Q. D., Huynh, H. T., & Bonn, D. (2002). Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of rheology*, 46(3), 573-589.
- [38] Agha, M. A., Ferrell, R. E., Hart, G. F., El Ghar, M. S. A., & Abdel-Motelib, A. (2016). Physical properties and Na-activation of Egyptian bentonitic clays for appraisal of industrial applications. *Applied Clay Science*, 131, 74-83.
- [39] Bekkour, K., Leyama, M., Benchabane, A., & Scrivener, O. (2005). Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study. *Journal of Rheology*, 49(6), 1329-1345.
- [40] Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in colloid and interface science*, 82(1-3), 43-92.
- [41] Tombacz, E., & Szekeres, M. (2004). Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied clay science*, 27(1-2), 75-94.
- [42] Lin, Y., Cheah, L. K. J., Phan-Thien, N., & Khoo, B. C. (2016). Effect of temperature on rheological behavior of kaolinite and bentonite suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 506, 1-5.
- [43] Tiu, C., & Boger, D. V. (1974). Complete rheological characterization of time-dependent food products. *Journal of texture studies*, 5(3), 329-338.
- [44] Cheng, D. H. (1975). A differential form of constitutive relation for thixotropy. In *Rheological Theories· Measuring Techniques in Rheology Test Methods in Rheology· Fractures Rheological Properties of Materials· Rheo-Optics· Biorheology* (pp. 144-149). Steinkopff, Heidelberg.
- [45] Kembłowski, Z., & Petera, J. (1980). A generalized rheological model of thixotropic materials. *Rheologica Acta*, 19(5), 529-538.
- [46] Mujumdar, A., Beris, A. N., & Metzner, A. B. (2002). Transient phenomena in thixotropic systems. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 102(2), 157-178.
- [47] Roussel, N., Le Roy, R., & Coussot, P. (2004). Thixotropy modelling at local and macroscopic scales. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 117(2-3), 85-95.
- [48] Cheng, D. C., & Evans, F. (1965). Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids. *British Journal of Applied Physics*, 16(11), 1599.

CHAPITRE: IV

Caractérisation des solutions de polymères

Chapitre IV

Caractérisation des solutions de polymères

L'étude du comportement rhéologique des fluides polymériques continue d'attirer l'attention de nombreux chercheurs en raison de leur complexité et du nombre croissant de leurs applications industrielles. Citons, à titre d'exemple, les fluides de forage à base d'eau où le polymère est utilisé à cause de leur capacité à modifier les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite et de leur faible impact sur l'environnement [1, 48]. Ils sont utilisés comme additifs pour les fluides de forage à base d'eau pour stabiliser les schistes [3, 4], contrôler la viscosité et pour réduire les pertes de liquide dans les formations traversées [6]. Il est établi que les propriétés rhéologiques des solutions de polymères sont liées à la concentration et aux propriétés (formulation chimique, poids moléculaire...) du polymère, à la nature du solvant, à des paramètres externes (température, pression) [2], ainsi qu'à des interactions microscopiques dans le système [5].

Dans ce chapitre nous présentons la caractérisation physico-chimique et rhéologique de deux polymères qui sont le Poly-salt et le carboxyméthylcellulose. Ce sont des polymères utilisés comme réducteurs de filtrat dans la plupart des formulations des boues de forage à base d'eau.

La première partie de ce chapitre concerne la caractérisation physico-chimique et rhéologique du Poly-salt, par l'intermédiaire de l'analyse granulométrique ainsi qu'une étude rhéologique des solutions de ce polymère pour une large gamme de concentrations massique (1,5 ; 2 ; 2,5 ; 4 ; 6 ; 8 et 10%) tels que, les essais en écoulement, la thixotropie, ainsi que l'étude de l'effet de la concentration sur les propriétés viscoélastiques du Poly-salt. Cette partie est terminée par l'étude de l'effet de l'ajout des électrolytes sur le comportement rhéologique des solutions de Poly-salt.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude expérimentale du comportement rhéologique des solutions aqueuses de CMC. Elle est considérée comme une bonne solution pour les expériences de laboratoire. Notons que les solutions de carboxyméthylcellulose ont été largement utilisées au sein des laboratoires à travers différentes thèses et travaux de recherche [26, 27, 29, 30, 36, 50]. Nous avons étudié expérimentalement le comportement rhéologique des solutions aqueuses de CMC par des essais d'écoulement et d'oscillations. Ensuite une modélisation du comportement thixotrope des solutions de carboxyméthylcellulose est établie. Nous terminons ce chapitre par une étude de l'effet de la température sur la thixotropie de ces solutions.

IV.1. Caractérisation physique du Poly-salt

Le polymère utilisé dans ce travail est le Poly salt, c'est un polymère non ionique de chaîne linière $-[CH_2 - CH_2 - O]_n-$ de masse moléculaire de 10^6 g/mol souvent utilisé dans les formulations des fluides de forage comme un réducteur de filtrat.

Tableau IV.1 : les propriétés physiques du poly-salt.

| propriété | Poly salt |
|--------------------------|----------------------|
| Spécific gravity | 1.5 |
| pH | 7 |
| La solubilité dans l'eau | soluble |
| Bulk density | 561kg/m ³ |

IV.1.1. Analyse granulométrique du Poly-salt

Afin de mettre en évidence la taille des particules de Poly-salt, une analyse granulométrique à l'aide d'un granulomètre de type laser « Malvern Mastersizer » a été effectuée. La distribution de la taille des particules de Poly-salt est représentée sur la Figure IV.1. Son domaine de variation se situe entre 20 μm et 700 μm avec une taille moyenne de 345.54 μm et une surface spécifique de 0.0252 m^2/g ce qui reflète la nature macromoléculaire des particules de Poly-salt.

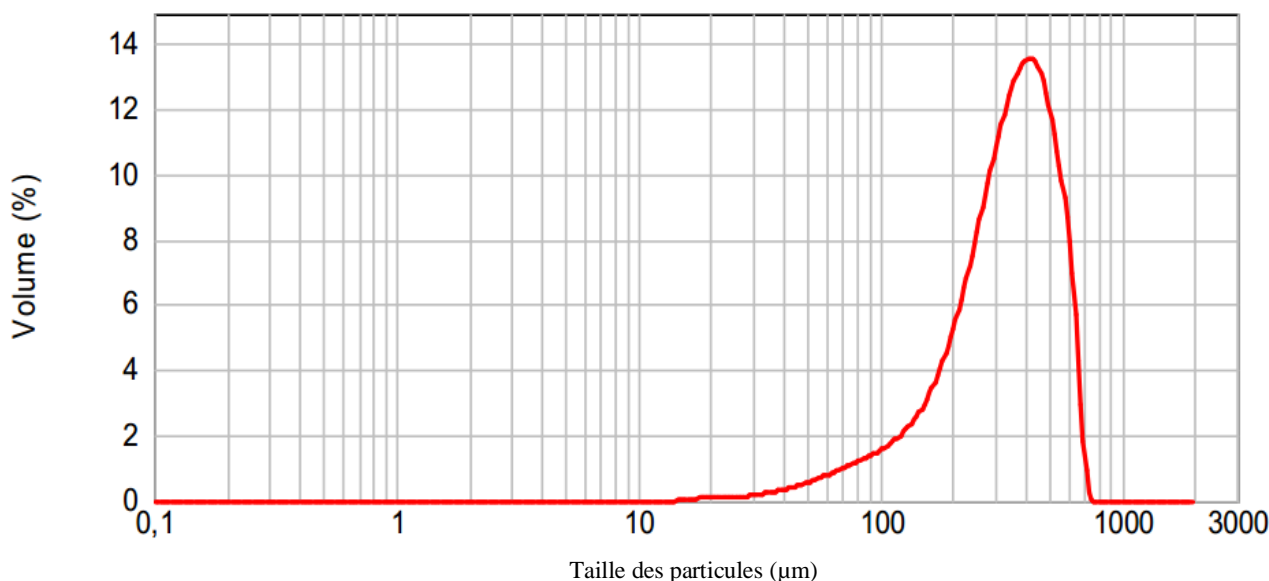


Figure IV.1 : Distribution granulométrique du Poly-salt

IV.2. Caractérisation rhéologique des solutions de Poly-salt

IV.2.1. Formulation des solutions aqueuses de Poly-salt

La préparation des solutions de Poly-salt a été réalisée en utilisant de l'eau déminéralisée à température ambiante. Le polymère sous forme d'une poudre est dissout à la concentration voulue dans l'eau distillée sous une faible agitation magnétique durant 24 heures, ce qui a permis d'obtenir une hydratation complète du polymère. Sept concentrations massique de Poly-salt ont été préparé (1.5 ; 2 ; 2,5 ; 4 ; 6 ; 8 et 10%) (Tableau IV.2).

Tableau IV.2 : Formulation des solutions aqueuses de Poly-salt.

| L'échantillon | Ps1 | Ps2 | Ps3 | Ps4 | Ps5 | Ps6 | Ps7 |
|------------------------------|--------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| $M_{\text{Poly-salt}}$ (g) | 1.5 | 2 | 2.5 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| M_{eaux} (g) | 98.5 | 98 | 97.5 | 96 | 94 | 92 | 90 |
| Pourcentage de Poly-salt (%) | 1.5 % Poly-salt | 2 % Poly-salt | 2.5 % Poly-salt | 4 % Poly-salt | 6 % Poly-salt | 8 % Poly-salt | 10 % Poly-salt |

IV.2.2. Protocole expérimentale

Les caractéristiques rhéologiques des échantillons de solutions de Poly-salt ont été effectuées au sein du « Laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes » (LRTTFC) au département d'Hydraulique de l'USTO-MB, Dans cette étude, le rhéomètre à couple de rotation imposé (RS600 de Thermo-Fischer) a été utilisé. C'est un rhéomètre équipé d'une géométrie cône-plane avec un plateau de 60 mm de diamètre, un entrefer de 105 μm et un angle du cône de 2 degrés.

Les courbes d'écoulement des solutions de Poly-salt étudié ont été obtenues en appliquant le protocole expérimental suivant :

- Avant chaque essai en écoulement, les échantillons sont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure pendant 2 minutes.
- Ensuite, les échantillons ont été maintenus au repos pendant 10 minutes afin de récupérer leurs structures initiales. Ces étapes permettent de mettre les solutions dans les mêmes conditions avant la mesure.
- une rampe croissante de vitesses allant de 0,5 à 500 s^{-1} a été appliquée aux échantillons pendant 10 minutes, les mesures ont été conduites à la température de 20 °C.

IV.2.3. Essais en écoulement des solutions de Poly-salt

Les Figures IV.2 et IV.3 montrent l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différents concentrations massiques des solutions de Poly-salt (1.5 ; 2 ; 2,5 ; 4 ; 6 ; 8 et 10%).

L'analyse des courbes d'écoulement (rhéogrammes des solutions de Poly-salt) montre que ces solutions ont un comportement non newtonien. D'après les Figure IV.2 et IV.3, pour toute la gamme de vitesse de cisaillement étudiée, l'ensemble des courbes d'écoulement se présentent sous forme d'une ligne droite ne passant pas par l'origine (présence de contraintes seuil).

Les courbes d'écoulement sont bien décrites par le modèle de Bingham (Eq.IV.1) :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Avec : τ_0 : le seuil d'écoulement en (Pa) et η_{pl} : la viscosité plastique en (Pa.s).

Nous remarquons que le comportement rhéologique des solutions aqueuses de Poly-salt est très sensible à la concentration. Ainsi, au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en polymères de 1.5 à 10%, la contrainte de cisaillement varie fortement pour des faibles variations de vitesse de cisaillement, ce qui explique l'augmentation de la pente des courbes d'écoulement (qui est la viscosité plastique dans notre cas). L'accroissement de la viscosité pouvait être expliqué par la densité d'enchevêtrement entre les chaînes de Poly-salt (interactions locales polymère-polymère), qui

s'accroît avec l'augmentation de la concentration du polymère et formant une structure responsable de la résistance à l'écoulement.

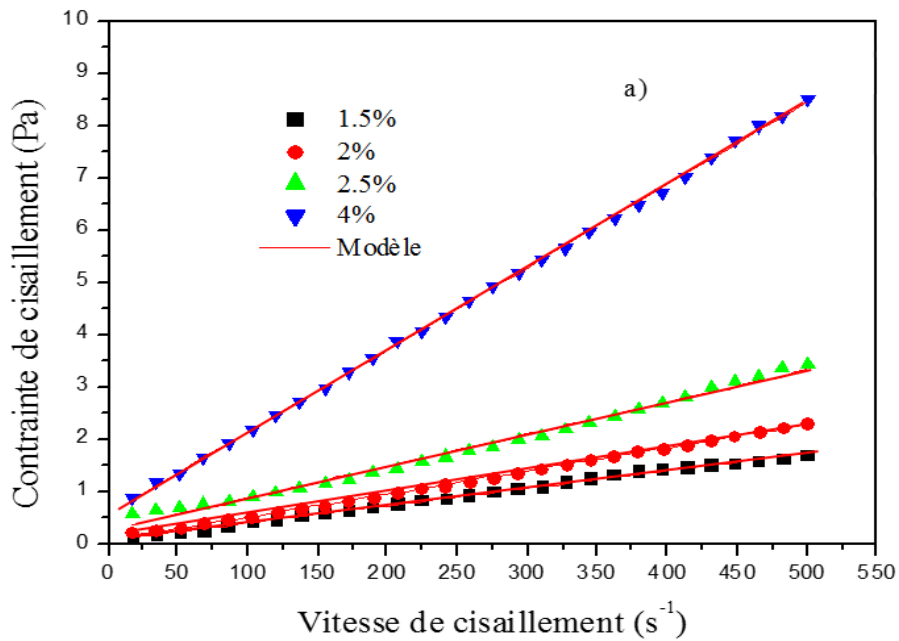


Figure IV.2 : Courbes d'écoulement des solutions de Poly-salt pour différentes concentrations massique (1,5 ; 2 ; 2,5 et 4 %).

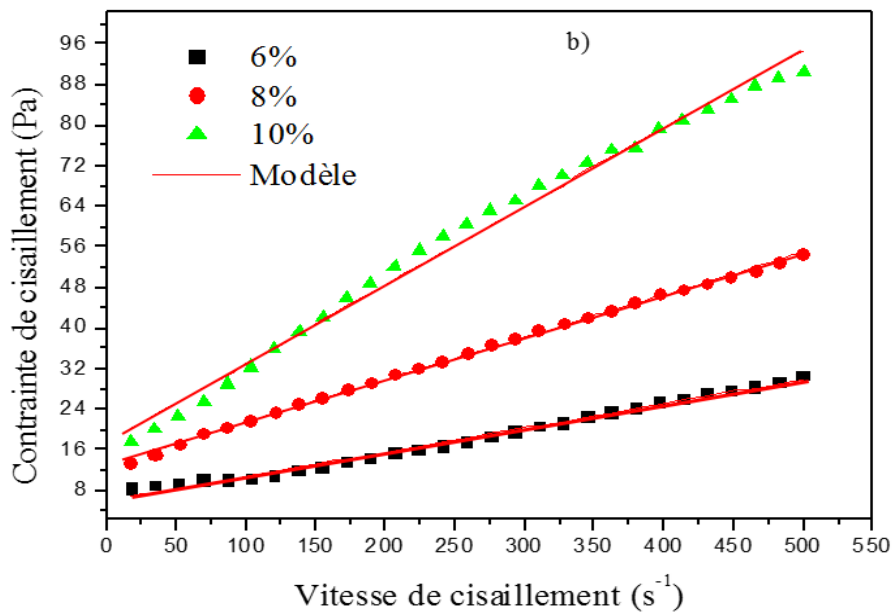


Figure IV.3 : Courbes d'écoulement des solutions de Poly-salt pour différentes concentrations massique (6 ; 8 et 10%)

Nous notons, également, que pour une concentration en polymère donné, la viscosité du système est constante ce qui montre que les suspensions de poly-salt ne développant aucune structure pendant l'écoulement et présentent la même résistance à l'écoulement quelle que soit la contrainte appliquée.

Selon Kamal.S.P et Manar.T.N (2015) [50], l'augmentation du nombre de molécules de polymère entraîne davantage d'interactions entre les chaînes de polymère, ce qui entraîne davantage d'effets de friction. A de très faibles concentrations, il n'y a pas d'interaction forte entre les molécules de polymère. Dans cette région, l'effet de la concentration n'est pas appréciable.

La Figure IV.4 représente la variation du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique en fonction de la concentration massique de polymère (solution aqueuse du Poly-salt). On remarque sur la figure une augmentation du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique avec l'augmentation de la concentration de Poly-salt. L'augmentation du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique est due à l'augmentation de la concentration en polymère qui renforce l'enchevêtrement des chaînes polymériques de Poly-salt et gêne davantage l'écoulement du fluide.

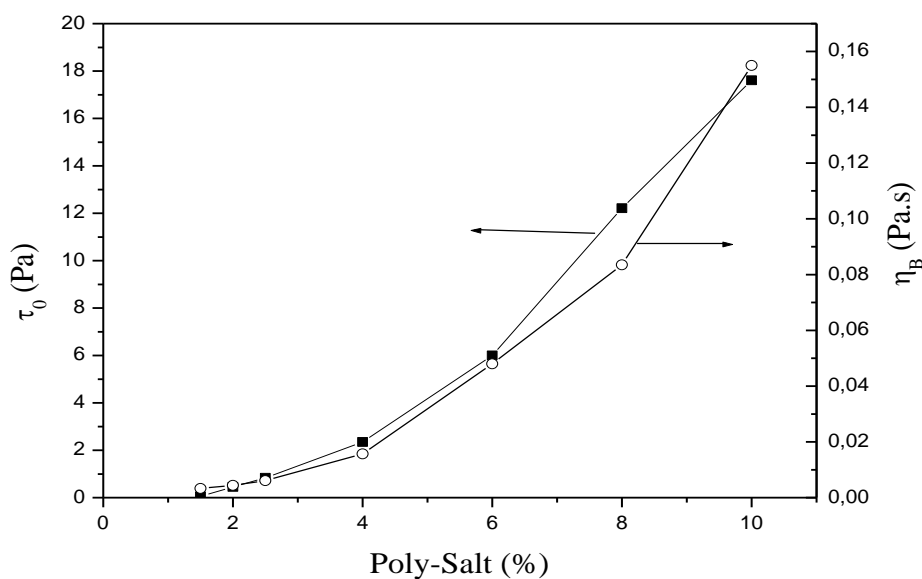


Figure IV.4 : Variation du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique en fonction de la concentration massique en Poly-salt.

Donc, l'existence de la contrainte seuil est un témoin d'un mécanisme de gélification des solutions de Poly-salt avec le temps de repos. Cette structure enchevêtrée, développée au repos, est détruite lorsque le seuil d'écoulement est dépassé, conduisant à l'orientation des chaînes de polymères dans le sens de l'écoulement. Ici, le poids moléculaire est suffisamment élevé pour s'enchevêtrer. Étant donné que les polymères à faible poids moléculaire ont moins d'enchevêtrements que ceux à haut poids moléculaire [35].

Généralement, on admet que pour des solutions de polymère relativement concentrées, l'augmentation du gradient de cisaillement modifie l'ordre des molécules dans le milieu. Les chaînes de polymères sont initialement très enchevêtrées, ce qui confère à la solution de Poly-salt une grande viscosité au repos qui se traduit par la contrainte seuil. L'augmentation de la vitesse de cisaillement permet aux chaînes moléculaires de s'étirer et de s'orienter en formant des couches parallèles dans la solution (permet de détruire la structure développée au repos). Le degré d'enchevêtrement augmente avec l'augmentation de la concentration du polymère [45].

On peut dire que, la raison principale est qu'une concentration plus élevée augmente le nombre de chaînes moléculaires par unité de volume, raccourcissant ainsi la distance entre les molécules et améliorant la force de l'enchevêtrement intermoléculaire pour former des réseaux. Il est évident que la viscosité varie à différents taux de cisaillement, principalement car dans la plage de faibles taux de

cisaillement, le réseau d'enchevêtrement entre les chaînes est relativement stable et est difficile à détruire par les forces de cisaillement (d'où, l'existence de la contrainte seuil). Alors qu'à des taux de cisaillement élevés, les chaînes moléculaires enroulées et alambiquées seraient étirées et la structure des chaînes enchevêtrées serait facilement rompue et l'écoulement se poursuit par une viscosité constante [9].

IV.2.4. La thixotropie des solutions aqueuses de Poly-salt

Des courbes d'hystérésis ont été tracées pour avoir une estimation de la thixotropie des solutions aqueuses de Poly-salt. Le protocole expérimental adopté est le suivant :

- Avant de procéder aux mesures rhéologiques, les échantillons ont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure pendant 2 minutes.
- Ensuite, les échantillons ont été maintenus au repos pendant 10 minutes afin de récupérer leurs structures initiales,
- Puis, une rampe croissante de vitesses de cisaillement a été appliquée aux échantillons pendant 600 secondes (courbes montantes d'écoulement).
- L'échantillon est laissé au cisaillement sur un palier de vitesse maximale durant 120 secondes.
- Puis une rampe descendant de vitesses de cisaillement a été appliquée aux échantillons pendant 600 secondes (courbes descendantes).

Les Figure IV.5 et IV.6 représente les courbes d'hystérésis obtenus pour les solutions aqueuses de Poly-salt étudiées (1.5, 2, 2.5, 4, 6,8 et 10%). Les courbes correspondant aux rampes montantes et descendantes des solutions de Poly-salt présentent des comportements différents.

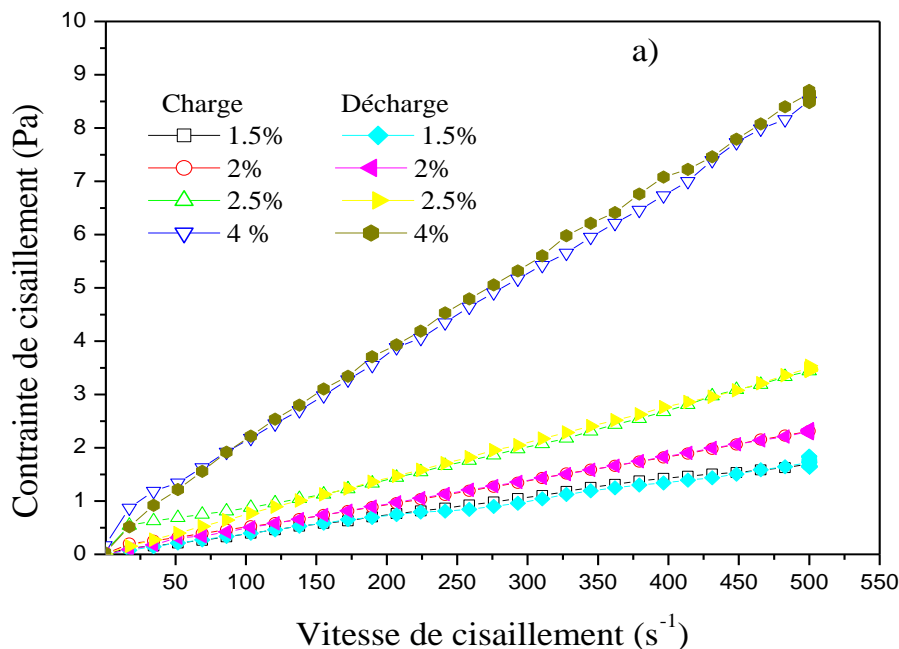


Figure IV.5 : Boucles d'hystérésis des solutions de Poly-salt (1.5 ; 2 ; 2.5 et 4%).

Selon leur comportement thixotrope, ces solutions peuvent être divisées en deux groupes :

- Pour les solutions de Poly-salt dont la concentration inférieures à 6% : nous avons observé un point de croisement qui divise les boucles en deux sections. pour des taux de cisaillement inférieur à 100 s⁻¹, la courbe montante est sous la courbe descendante (Figure IV.5 et IV.6). puis pour des taux de cisaillement supérieur à 100 s⁻¹, la courbe descendante est sous la courbe monte, ce qui indique un comportement thixotropique.
- Pour les solutions de Poly-salt dont la concentration supérieures à 4% : nous avons observé que, pour la même vitesse de cisaillement, les gradients de cisaillement de la rampe montante étant supérieur à ceux de la rampe descendante, le comportement rhéologique de la solution aqueuse est donc de caractère thixotrope.

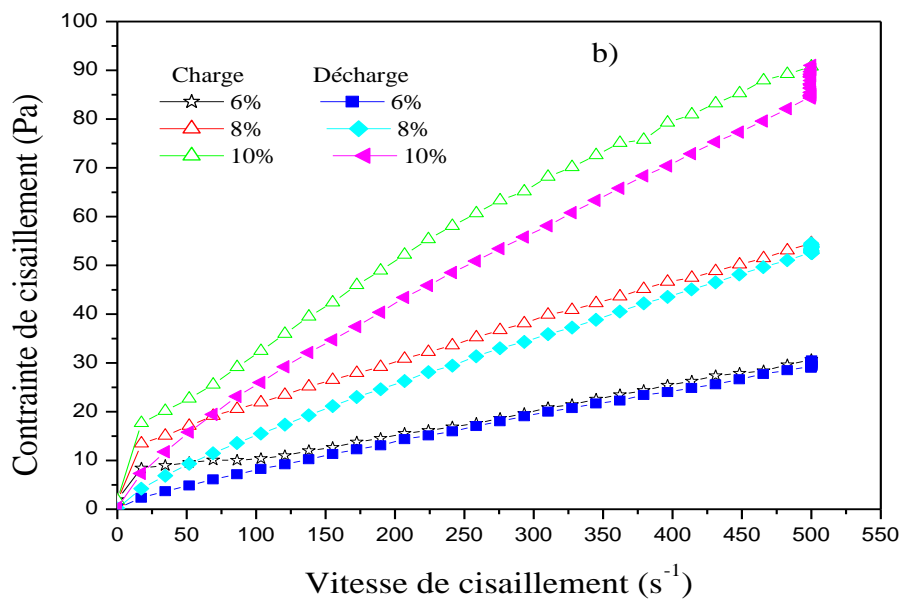


Figure IV.6 : Boucles d’hystérésis des solutions de Poly-salt (6 ; 8 et 10%).

La Figure IV.7 montre l’évolution de la surface de thixotropie en fonction de la concentration en Poly-salt. Nous constatons, d’après la figure, une augmentation de la surface de thixotropie avec l’augmentation de la concentration en polymère. Selon Benchabane. A et Bekkour. K (2008) [10] cette observation pourrait être expliquée par la densité d’enchèvement entre les chaînes de Poly-salt, qui amène les chaînes de polymères à développer un réseau de macromolécule dont la rigidité dépend de la concentration du polymère dans le milieu et qui augmente avec la concentration du polymère.

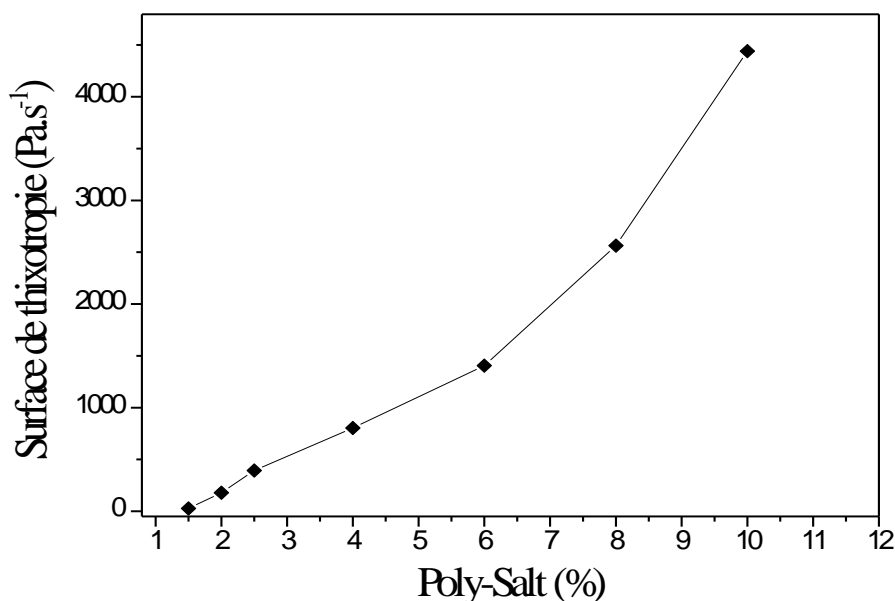


Figure IV.7 : Surface de thixotropie en fonction de la concentration de Poly-salt.

Plusieurs auteurs [46, 47] relient cette observation (le comportement thixotrope des solutions de polymères) au comportement fluidifiant de ces solutions et suggèrent que le taux de désenchevêtrement des macromolécules par cisaillement est supérieur à celui d'enchevêtrement. Par contre, le comportement thixotrope des solutions de Poly-salt ne présentent pas de rhéofluidification (diminution de la viscosité avec le cisaillement), mais présentent un caractère thixotrope qui se renforce en fonction de la concentration du Poly-salt en solution.

IV.1.2.5. La viscoélasticité des solutions aqueuses de Poly-salt

La viscoélasticité des solutions de Poly-salt a été caractérisée à travers les essais de fluage. Ils permettent de mieux caractériser l'état d'interaction entre les chaînes de polymères (Poly-salt) dans les conditions de repos, sans causer des perturbations significatives de la structure interne des solutions de polymères. Les essais de fluage ont été réalisés pour trois concentrations massiques en Poly-salt (6 ; 8 et 10%), en appliquant une contrainte constante $\tau = 0.05 \text{ Pa}$ dans le domaine de viscoélasticité linéaire, pour chaque concentration massique pendant un temps $t=180$ secondes et en enregistrant l'évolution au cours du temps de la complaisance élastique (J) pendant la phase de fluage, ou déformation par unité de contrainte ($J = \frac{\gamma(t)}{\tau}$). Au bout de 180s la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la complaisance élastique pendant la phase de recouvrance pendant un temps de 180 s. Avant de procéder aux mesures rhéologiques, les échantillons sont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure pendant 10 minutes. Ensuite, les échantillons ont été maintenus au repos pendant 10 minutes afin que l'échantillon puisse récupérer partiellement sa structure.

La Figure IV.8 montre l'évolution des courbes de fluage-recouvrance pour différentes concentrations massiques de Poly-salt (6 ; 8 et 10%). On remarque sur les courbes de fluage que l'augmentation de la concentration provoque une augmentation de la viscoélasticité (une diminution de la fluidité).

Les courbes de fluage-recouvrance ont été analysées en utilisant le modèle de Kelvin Voigt généralisé, qui est constitué par l'association en série d'un liquide de Maxwell et d'un certain nombre de corps de Kelvin-Voigt.

Comme il est observé sur les courbes de fluage de la Figure IV.8, ils peuvent être divisés en trois parties : (i) une variation instantanée à $t = 0$, d'amplitude J_0 : élasticité instantanée, (ii) Une variation assez rapide au cours du temps correspondant à l'élasticité retardée des différents éléments de solide de Kelvin-Voigt, (iii) Une variation linéaire de pente $1/\eta_0$ correspondant à un régime d'écoulement permanent. De même, la courbe de recouvrance ($\tau = 0$) peut être subdivisée en deux phases : (i) La recouvrance instantanée : correspond au ressort de l'élément de Maxwell, elle est théoriquement égale à la complaisance instantanée. (ii) La recouvrance retardée : elle est lente et représentée par une courbe de type exponentielle qui tend vers une asymptote quand t tend vers ∞ , cette recouvrance, est dû à l'élément Kelvin-Voigt. Elle est théoriquement égale à la complaisance retardée, si l'on reste dans le domaine de l'élasticité linéaire.

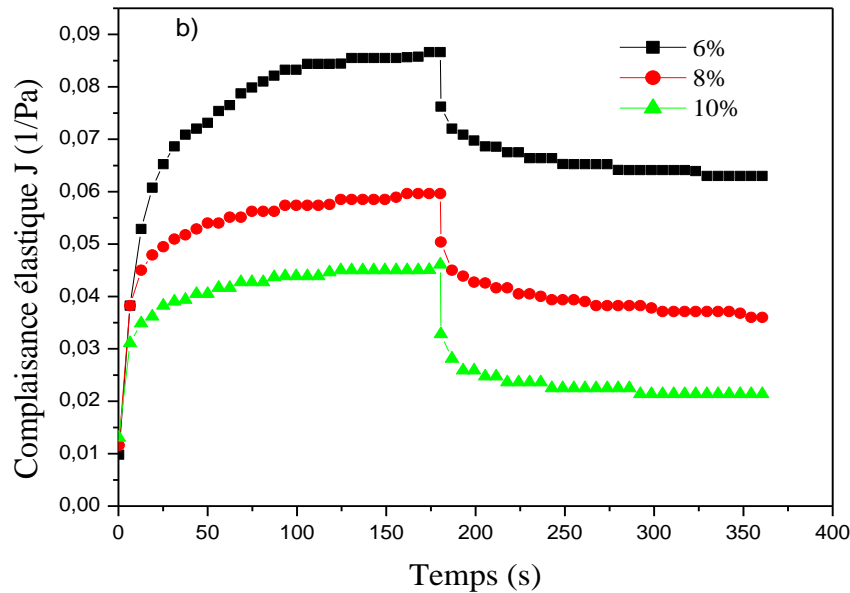


Figure IV.8 : Essais de fluage à différentes concentration de Poly-salt (6, 8 et 10%).

Afin de quantifier l'effet de la concentration massique sur le comportement viscoélastique de Poly-salt, nous avons calculé le taux de recouvrance en fonction de la concentration après l'annulation de la contrainte.

$$\Delta J = \frac{J(180) - J(360)}{J(180)} \times 100 \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Où :

ΔJ : Taux de recouvrance (%) ;

$J(180)$: Complaisance au temps 180 s ;

$J(360)$: Complaisance au temps 360s ;

On dit d'une solution qu'elle présente un comportement solide lorsque $\Delta J \approx 100\%$ et présente un comportement visqueux lorsque $\Delta J \approx 0\%$.

Le Tableau IV représente la variation du taux de recouvrance ΔJ en fonction de la concentration du Poly-salt. On observe une augmentation importante de ΔJ avec l'augmentation de la concentration en Poly-salt. Lorsque la concentration en Poly-salt passe de 6% à 10%, le taux de recouvrance varie entre 27 % et 56% respectivement, le paramètre ΔJ augmente d'une façon remarquable.

Selon Kamal.S.P et Manar.T.N (2015) [50], les polymères dont le poids moléculaire élevé présentent un comportement viscoélastique plus prononcé que les polymères à faible poids moléculaire.

Tableau IV.3 : Taux de recouvrance en fonction de la concentration en Poly-salt.

| La concentration (%) | $J(180)$ | $J(360)$ | Taux de recouvrance ΔJ (%) |
|----------------------|----------|----------|------------------------------------|
| 6 % | 0.086 | 0.063 | 27 |
| 8 % | 0.06 | 0.035 | 42 |
| 10 % | 0.045 | 0.02 | 56 |

On peut conclure que les solutions de Poly-salt présentent un comportement viscoélastique qui passe d'un régime visqueux pour les faibles concentrations à un régime viscoélastique pour de plus fortes concentrations, qui est expliqué par la modification de la structure interne du système et par l'enchevêtrement des macromolécules.

Les résultats obtenus par les essais de fluages confirment ceux obtenues en écoulement où on avait noté une augmentation de la contrainte seuil en fonction de l'augmentation de la concentration en polymères.

IV.1.2.6. Effet des électrolytes sur le comportement rhéologique de Poly-salt

Les solutions de polymères, contrairement à l'eau, présentent des propriétés non newtoniennes, telles qu'un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant par cisaillement [11, 12, 13]. En raison de l'immense intérêt de ces solutions dans le domaine du forage pétrolier, certaines des observations expérimentales et des prévisions théoriques ont mis en évidence un grand nombre de variables, y compris les types de polymères, les concentrations de polymères, les différents électrolytes en solution, etc. [16, 17, 18].

Afin de mettre en évidence l'effet des électrolytes sur le comportement rhéologique des solutions de Poly-salt, différents types d'électrolyte (NaCl, BaCl₂ et le KCl) ont été utilisés avec différentes concentrations.

IV.1.2.6.1. Formulation des solutions de Poly-salt + électrolyte

Puisque le protocole de préparation a un effet sur l'état final des solutions de polymère et par conséquent, sur son comportement rhéologique [19, 20], nous avons adopté le protocole de préparation suivant :

Différentes solutions de Poly-salt ont été préparées avec une concentration fixe en Poly-salt (2%). La concentration de l'électrolyte à ajouter aux solutions de Poly-salt varie de 0.2 et 0.8 wt% (1 % pour le KCl) (Tableau VI.4, VI.5, VI.6).

Tableau VI.4 : Formulation des solutions de Poly-salt + NaCl

| Echantillon | PN ₁ | PN ₂ | PN ₃ | PN ₄ |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| M _{poly-salt} (g) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| M _{NaCl} (g) | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
| M _{eau} (g) | 97.8 | 97.6 | 97.4 | 97.2 |

Tableau VI.5 : Formulation des solutions de Poly-salt + BaCl₂

| Echantillon | PB ₁ | PB ₂ | PB ₃ | PB ₄ |
|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| M _{poly-salt} (g) | 2 | 2 | 2 | 2 |
| M _{BaCl₂} (g) | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
| M _{eau} (g) | 97.8 | 97.6 | 97.4 | 97.2 |

Tableau VI.6 : Formulation des solutions de Poly-salt + KCl

| Echantillon | PK ₁ | PK ₂ | PK ₃ | PK ₄ | PK ₅ |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| M _{poly-salt} (g) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| M _{KCl} (g) | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1 |
| M _{eau} (g) | 97.8 | 97.6 | 97.4 | 97.2 | 97 |

Toutes ces solutions ont été préparées selon la procédure suivante : dans la première étape, une quantité de Poly-salt (2 wt%) a été dispersée dans de l'eau distillée sous une agitation magnétique pour bien disperser ces particules de polymère dans l'eau. Les solutions de Poly-salt ont été doucement agitées au moyen des agitateurs magnétiques à température ambiante afin d'obtenir une hydratation complète du polymère et d'éviter la formation de bulles d'air. La poudre de l'électrolyte (le sel NaCl, BaCl₂ et le KCl) de différentes concentrations allant de 0.2 à 0.8 wt% a été ajoutée au mélange. Le système obtenu a été laissé sous agitation pendant 24 h. les symboles PN, PB et PK représente respectivement les dénominations données, respectivement, aux solutions Poly-salt-électrolyte (NaCl, BaCl₂ et KCl)

IV.1.2.6.2. Effet du NaCl sur la rhéologie des solutions de Poly-salt

Le chlorure de sodium (NaCl) est l'un des sels les plus couramment utilisés dans la formulation des fluides de forage [21]. On remarque que les solutions des systèmes Poly-salt-NaCl présentent un comportement d'un liquide plastique (décrit par le modèle de Bingham), qui ne s'écoule qu'à partir d'une certaine contrainte seuil d'écoulement. Ça veut dire que l'ajout de NaCl n'affecte pas le comportement rhéologique des solutions de Poly-salt.

La Figures IV.9 montre l'évolution du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique de ces solutions Poly-salt en fonction de la concentration de NaCl ajouté. On remarque une diminution du seuil d'écoulement et la viscosité plastique avec l'augmentation NaCl. Cette observation peut être expliquée par la dissociation des chaînes polymériques provoquée par les électrolytes, ainsi que par le changement de la forme des chaînes de polymères en présence des électrolytes dans la solution. Les chaînes de polymère sont faiblement étirées, ce qui conduit à la diminution de l'enchevêtrement des macromolécules entre elles, conduisant par la suite à la réduction de la rigidité du réseau développé et de la viscosité du système.

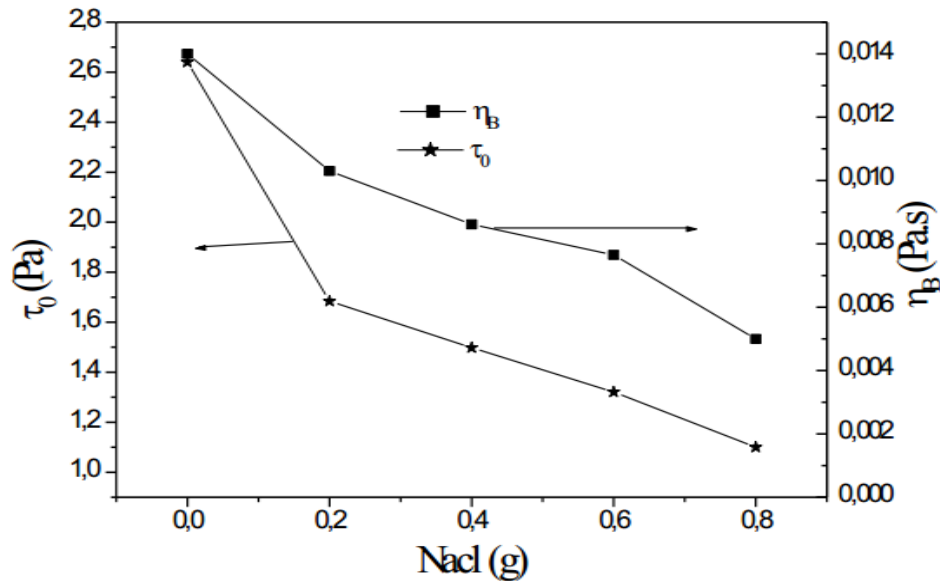


Figure IV.9 : Effet de NaCl sur le seuil d'écoulement et la viscosité plastique de Poly-salt.

Pour une concentration fixe de Poly-salt (2%), on observe que les paramètres rhéologiques des systèmes (poly salt-NaCl) sont très sensibles à la concentration de l'électrolyte ajouté.

Donc, l'ajout du NaCl aux solutions de Poly-salt réduit, voire même élimine la contrainte seuil de ces solutions. Ce qui est défavorable dans les formulations de fluides de forage qui doit assurer plusieurs fonctions dont l'une des plus importantes est la suspension des déblais de forage pendant l'arrêt des pompes, ou la contrainte seuil est nécessaire [22]. Ainsi que la diminution de la capacité de nettoyage de la boue de forage, surtout dans le cas des puits déviés ou la rhéologie des fluides de forage présente un facteur important pour améliorer la vitesse d'avancement.

IV.1.2.6.3. Effet du $BaCl_2$ sur la rhéologie des solutions de Poly-salt

La Figure IV.10 montre la variation la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement (les rhéogrammes) des solutions de Poly-salt (2%) pour différentes quantités ajoutées de $BaCl_2$ (0, 0.2, 0.4, 0.6 et 0.8%). Les courbes d'écoulement sont bien décrites par le modèle de Bingham, dont l'équation rhéologique est représentée au-dessus (Eq.IV.1).

Pour une concentration donnée de Poly-salt (2%), on remarque que le comportement rhéologique des solutions de poly salt est très sensible à l'ajoute du $BaCl_2$. Ainsi, au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en électrolyte de 0.2 à 0.4%, la contrainte de cisaillement varie fortement pour des faibles variations de vitesse de cisaillement. Ainsi qu'une diminution de la pente des courbes d'écoulement (qui est la viscosité plastique dans notre cas) est observée. Tandis que pour des concentrations de 0.6 et 0.8% en électrolytes, les courbes d'écoulement des solutions de poly salt ne suivent plus le même ordre.

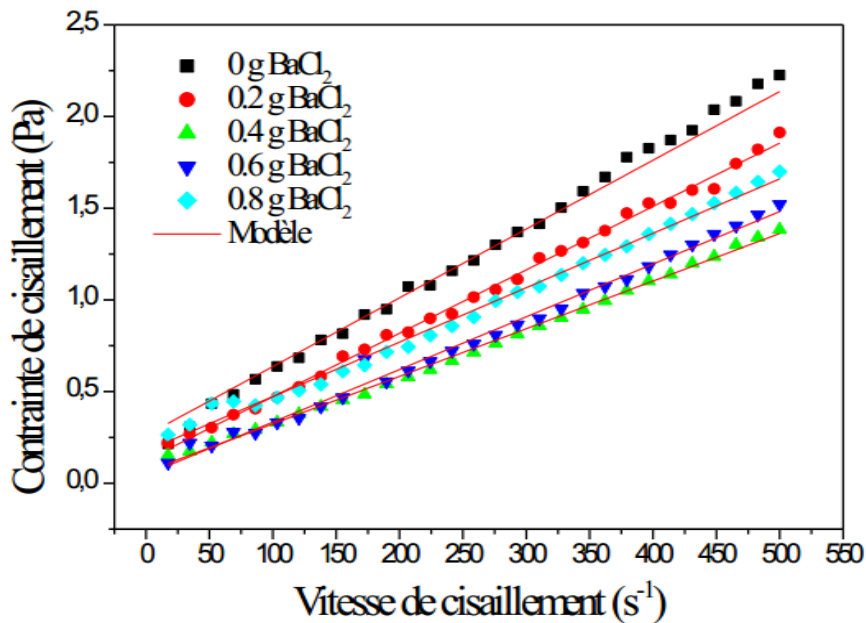


Figure IV.10 : Courbes d’écoulement des solutions de Poly-salt (2%) pour différentes quantité BaCl₂ après 24h de préparation.

La Figure IV.11 présente la variation de la contrainte seuil et de la viscosité plastique des solutions de Poly-salt en présence du BaCl₂ (0.2, 0.4, 0.6 et 0.8%). On observe qu’une diminution remarquable des paramètres rhéologiques des solutions de Poly-salt est engendré par l’ajout de l’électrolyte, jusqu’à des valeurs presque nulle.

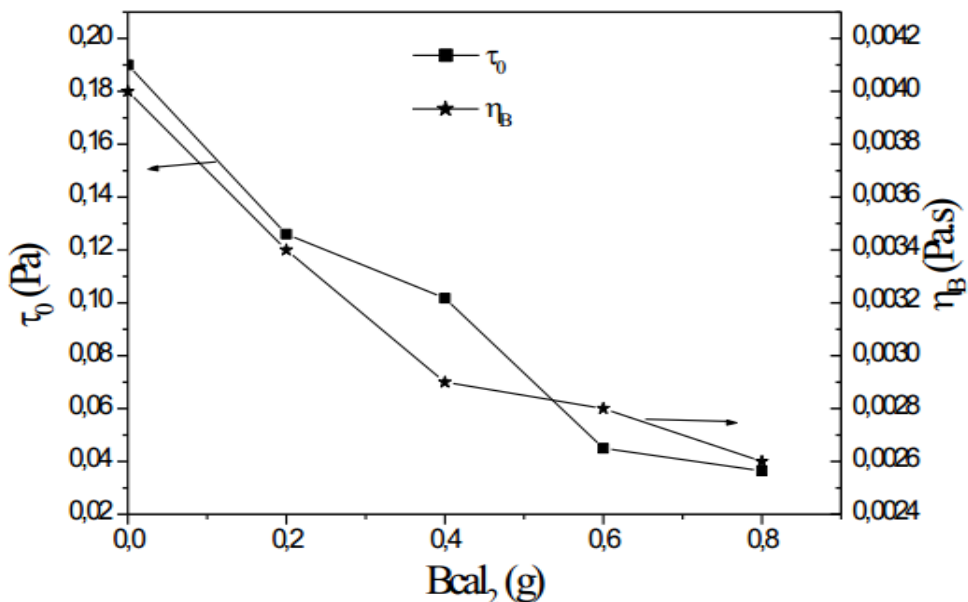


Figure IV.11 : Effet de BaCl₂ sur le seuil d’écoulement et la viscosité plastique de Poly-salt.

Ces résultats montrent que l’ajout du BaCl₂ aux solutions de Poly-salt détruit le réseau développé par l’enchevêtrement des particules polymérique au fur et à mesure de l’augmentation de la concentration du BaCl₂ de 0.2 à 0.8%, ce qui entraîne une réduction de la contrainte seuil. Cette réduction devient plus significative avec l’augmentation de la concentration en BaCl₂.

IV.1.2.6.4. Effet du KCl sur la rhéologie des solutions de Poly-salt

La Figure IV.12 montre la variation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes quantités de KCl (0, 0.2, 0.4, .06, 0.8 et 1%). Les courbes d'écoulement sont bien décrites par le modèle de Herschel-Bulkley. Contrairement aux autres électrolytes (NaCl et BaCl₂), les courbes d'écoulement des solutions de poly salt en présence de KCl présentent un comportement rhéofluidifiant à seuil qui a été bien décrit par le modèle de Herschel-Bulkley.

On remarque sur la (Figure IV.12) que le comportement rhéologique des solutions aqueuse de Poly-salt est très sensible l'ajout du KCl. Ainsi, au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en polymère de 0.2% à 0.6%, on remarque que la contrainte de cisaillement varie fortement pour des faibles variations de vitesse de cisaillement. On remarque également le changement des pentes des courbes d'écoulement qui représente la fluidification du système poly salt-KCl (diminution de la viscosité du système), c'est-à-dire, la diminution de la viscosité avec le cisaillement. Ce phénomène peut être expliqué la diminution du degré d'enchevêtrement des polymères.

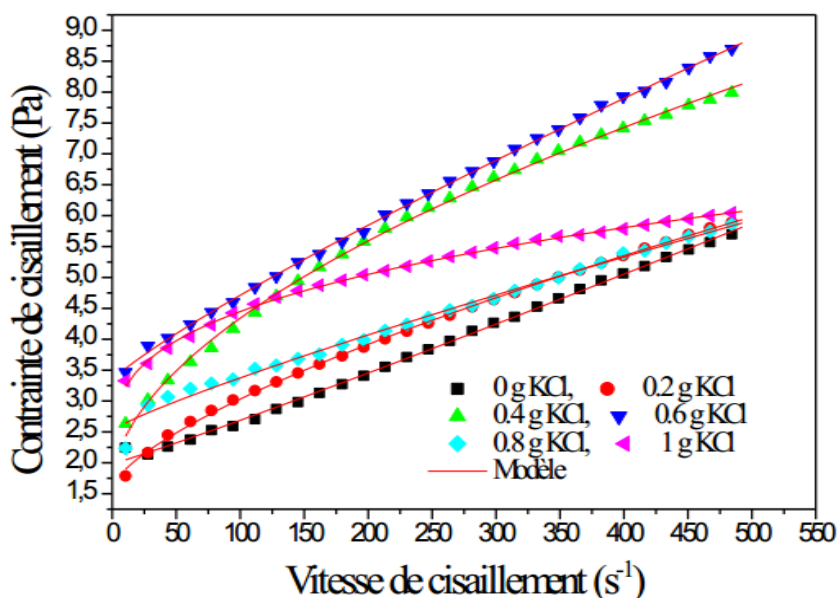


Figure IV.12 : Courbe d'écoulement des solutions de Poly-salt (2%) pour différentes quantités **KCl** (0, 0.2, 0.4, .06, 0.8 et 1%), après 24 h de préparation.

Les Figures IV.13 et IV.14 montrent l'évolution du seuil d'écoulement, de l'indice de consistance et de l'indice d'écoulement en fonction de la dose de **KCl**. Les figures montrent que la présence de **KCl** augmente le seuil d'écoulement, l'indice de consistance et diminue l'indice d'écoulement du mélange jusqu'à une dose critique de 0.6g de **KCl**. À partir de cette dose, le seuil d'écoulement, l'indice de consistance diminue et l'indice d'écoulement augmente.

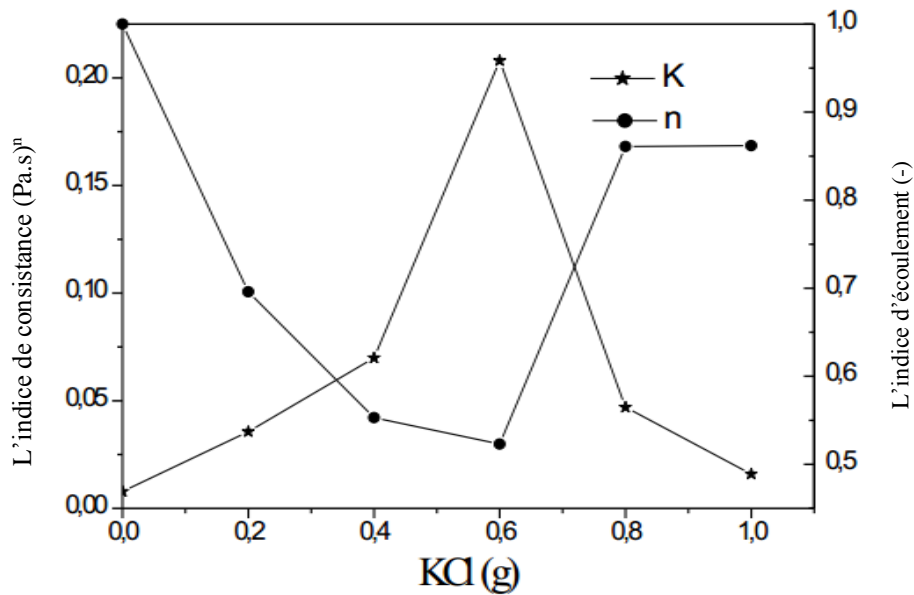


Figure IV.13 : Effet de NaCl sur le l'indice de consistance et l'indice d'écoulement de Poly-salt.

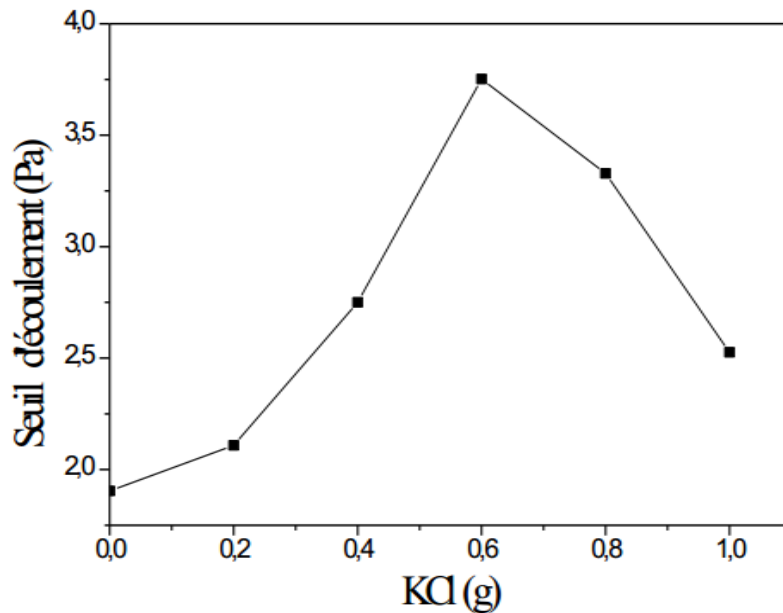


Figure IV.14 : Effet de KCl sur le seuil d'écoulement de Poly-salt.

Les mesures rhéologiques effectuées sur les systèmes Poly-salt-sel montrent que la viscosité de toutes les solutions de polymère diminuait et que La salinité a un impact majeur sur le comportement rhéologique de ces systèmes. De plus, on pense que les chaînes polymères se détendent et s'étendent dans l'eau douce (Figure IV.15), et que le chutent des paramètres rhéologiques est lié à l'enroulement des chaînes de polymère après l'ajout du sel.

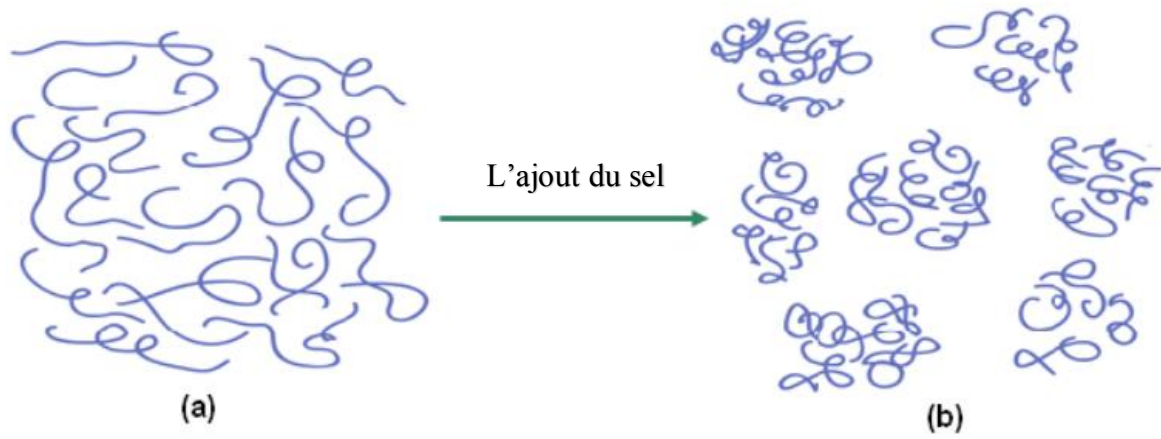


Figure IV.15 : les chaînes de polymère en solution : (a), en absence de sel. (b), en présence de sel.

IV.2. Caractérisation rhéologique des solutions de carboxyméthylcellulose

IV.2.1. Formulation des solutions aqueuses de CMC

Le CMC utilisé dans ce chapitre est un polymère de masse moléculaire élevée ($7 \cdot 10^5$ g/mol) souvent utilisé dans les formulations des fluides de forage [26]. Il est considéré comme un polyélectrolyte, une fois dissous dans l'eau, la molécule Na-CMC est séparée en cations de sodium et en polymère anionique. La préparation des solutions de carboxyméthylcellulose de sodium a été réalisée en utilisant de l'eau déminéralisée à température ambiante.

Le polymère sous forme d'une poudre est dissous sous agitation magnétique pendant 24 heures, ce qui a permis d'obtenir une hydratation complète du polymère. Huit concentrations massiques de CMC ont été préparées (1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4 ; et 5%). (Tableau IV.7).

Tableau IV.7 : Formulation des solutions aqueuses de carboxyméthylcellulose de sodium.

| L'échantillon | Cmc1 | Cmc2 | Cmc3 | Cmc4 | Cmc5 | Cmc6 | Cmc7 | Cmc8 |
|------------------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|------------|
| M_{CMC} | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 3.5 | 4 | 5 |
| M_{eaux} | 99 | 98.5 | 98 | 97.5 | 97 | 96.5 | 96 | 95 |
| Pourcentage de CMC (%) | 1 % CMC | 1.5 % CMC | 2 % CMC | 2.5 % CMC | 3 % CMC | 3.5 % CMC | 4 % CMC | 5 % CMC |

IV.2.2. Protocole expérimental

La caractérisation rhéologique des échantillons de solutions aqueuses de carboxyméthylcellulose de sodium a été effectuée au sein du « Laboratoire de Rhéologie, Transport et Traitement des Fluides Complexes » (LRTTFC) au département d'Hydraulique de l'USTO-MB. Dans cette étude, le rhéomètre à couple de rotation imposé (RS600 de Thermo-Fischer) a été utilisé. Il est équipé d'une géométrie cône-plane avec un plateau de 60 mm de diamètre, un entrefer de 105 μm et un angle du cône de 2 degrés.

Les courbes d'écoulement des solutions de CMC étudié ont été obtenues en appliquant le protocole expérimental suivant :

- Avant chaque essai en écoulement, les échantillons sont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure pendant 10 minutes.
- Ensuite, les échantillons ont été maintenus au repos pendant 10 minutes afin de récupérer leurs structures initiales. Ces étapes permettent de mettre les solutions dans les mêmes conditions avant la mesure.
- une rampe croissante de vitesses allant de 0,5 à 200 s^{-1} a été appliquée aux échantillons pendant 10 minutes, les mesures ont été conduites à la température de 20 °C.

IV.2.3. Essais en écoulement des solutions de CMC

Les Figure IV.16 et IV.17 montrant l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations massiques des solutions de CMC, respectivement, (1, 1.5, 2 et 2.5% pour la Figure IV.16) et (3, 3.5, 4 et 5% pour la Figure IV.17). Il est clairement évident que le comportement rhéologique des solutions aqueuses du carboxyméthylcellulose est très sensible à la concentration.

Nous remarquons sur la Figure IV.16 que les rhéogrammes des solutions de CMC (1, 1.5, 2 et 2.5%) présentent un comportement rhéofluidifiant sans contrainte seuil. Tandis que les rhéogrammes des solutions de CMC (3, 3.5, 4 et 5%) présentent le même comportement mais avec contrainte seuil (Figure IV.17).ces Figures (IV.16 et IV.17) montrent, également, que les pentes (la viscosité) des courbes d'écoulement augmente quand la concentration augmente. Cette augmentation de la viscosité est due à l'augmentation des interactions intermoléculaires entre molécules de CMC [29, 30].

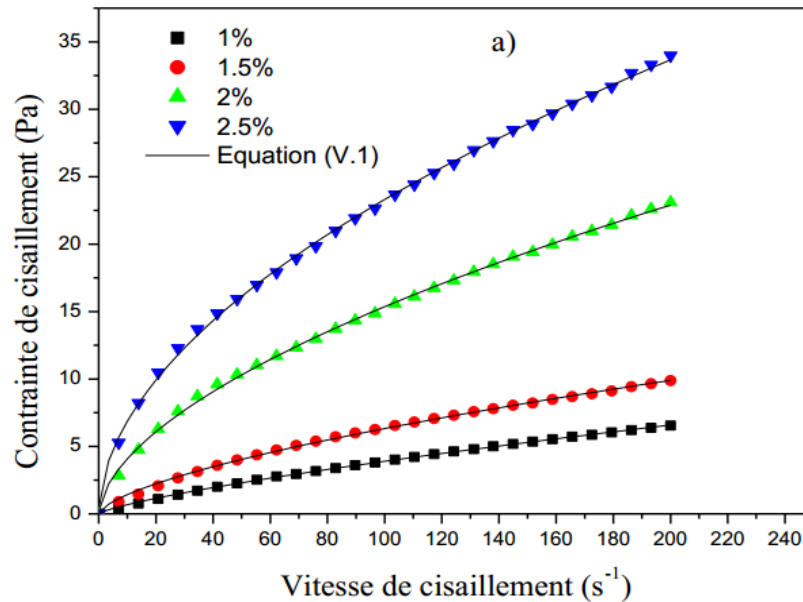


Figure IV.16 : Courbe d'écoulement pour les solutions de CMC pour différentes concentrations massique (1 ; 1,5 ; 2 et 2,5) Données corrélées par le modèle de d'Oswald Wael.

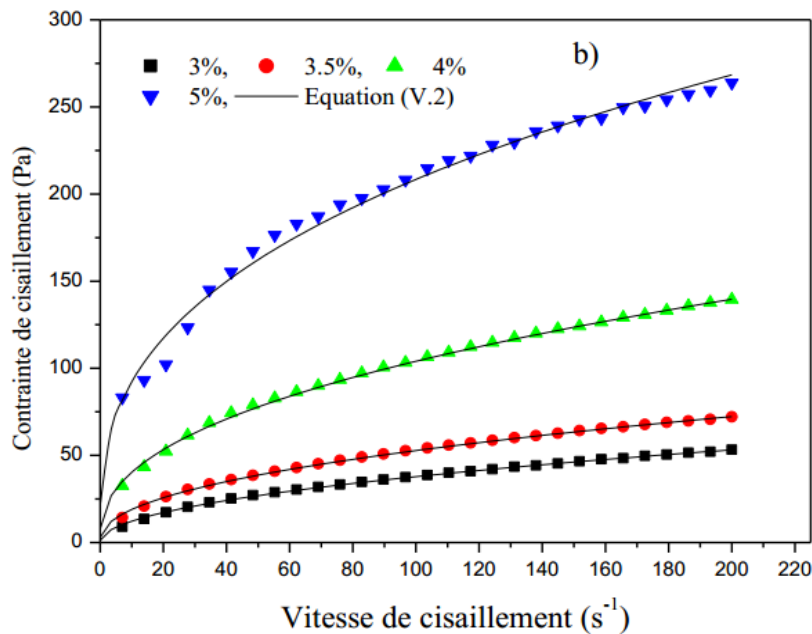


Figure IV.17 : Courbe d'écoulement pour les solutions de CMC pour différentes concentrations massique (3 ; 3,5 ; 4 et 5%), Données corrélées par le modèle de Herschel-Bulkley.

Nous remarquons, pour une concentration donnée de CMC, une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. L'augmentation de la vitesse de cisaillement permet aux chaînes moléculaires de s'étirer et de s'orienter en formant des couches parallèles dans la solution. Cet alignement moléculaire facilite le glissement entre les chaînes polymériques entraînant la réduction de la viscosité (rhéofluidification) [37].

Les courbes d'écoulement pour des concentrations inférieures à 2,5% sont bien décrites par le modèle d'Oswald Wael ((Eq.IV.3). tandis que pour des concentrations supérieures à 2,5%, le modèle de Herschel-Bulkley (Eq.IV.4), présente d'une façon satisfaisante les résultats obtenus :

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq.IV.3})$$

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (\text{Eq.IV.4})$$

Avec :

τ_0 : Le seuil d'écoulement en (Pa), k l'indice de consistance en (Pa.s) et n indice d'écoulement.

On trouve dans la littérature que, pour la modélisation du comportement rhéologique des solutions de carboxyméthylcellulose, certains chercheurs utilisent le modèle d'Ostwald-de Waele [26, 29, 30, 34], tandis que d'autres auteurs utilisent des modèles à plusieurs paramètres tel que le modèle de Cross et le modèle de Carreau-Yassuda [28, 33, 36, 31]. L'utilisation des modèles à plusieurs paramètres est basée sur quelques observations : l'apparition d'un premier plateau newtonien qui correspond à la viscosité à cisaillement nul pour les solutions de CMC et notamment pour les solutions de CMC de masse moléculaire moyenne. Ce premier plateau a tendance à disparaître pour les concentrations $>2\%$ pour les solutions de CMC de masse moléculaire élevée (7.10^5 g/mol). Par contre, à fortes vitesses de cisaillement, le deuxième plateau newtonien, qui correspond à la viscosité à l'infini, n'apparaît pas sur les courbes d'écoulement.

La Figure IV.18 représente la variation de l'indice d'écoulement (n) et de la consistance (k) en fonction de la concentration massique de polymère (solution aqueuse de CMC). On observe sur la figure une augmentation de l'indice de consistance et une diminution de l'indice d'écoulement de CMC. L'indice d'écoulement varie de 0.76 pour de concentration de 1% de CMC, qui est proche de l'unité (pour un comportement newtonien), jusqu'à 0.4 pour des concentrations de l'ordre de 5 % en CMC. Ce qui montre que plus la concentration en carboxyméthylcellulose est élevée, plus le comportement s'éloigne du comportement newtonien.

La diminution de l'indice d'écoulement est due à l'augmentation de la concentration en polymère qui renforce l'enchevêtrement des chaînes et gêne davantage l'écoulement du fluide. Cette difficulté de mouvement des chaînes polymériques assure un comportement rhéofluidifiant de CMC.

Selon Bouldin, M. et al (1988) et Clasen, C. et W.-M. Kulicke (2001) [32, 33], l'augmentation de la concentration en CMC de 0 à 5% fait évoluer le système d'un état dilué à un état concentré, le rendant plus compact et par conséquent, plus consistant (Figure IV.18).

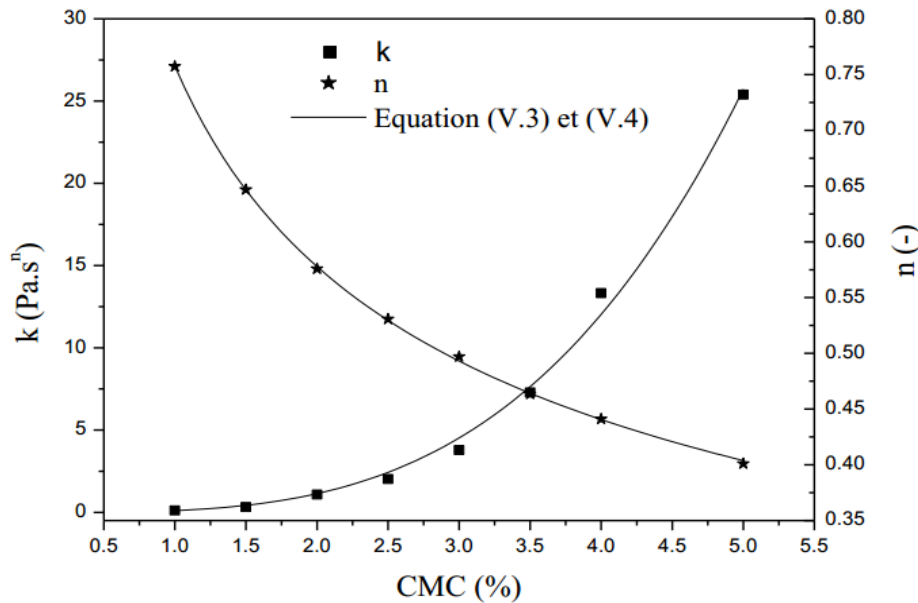


Figure IV.18 : Variation de l'indice d'écoulement (n) et de la consistance (k) en fonction de la concentration de CMC en solution aqueuse.

L'évolution de l'indice de consistance et d'écoulement en fonction de la concentration massique de CMC est bien présentée par loi de puissance de la forme

$$k = a \cdot C^b \tag{Eq.IV.5}$$

$$n = a \cdot C^b \tag{Eq.IV.6}$$

D'après les résultats obtenues on déduit que :

$$k = 0.107 \times C^{3.402} \tag{Eq.IV.7}$$

Et

$$n = 0.757 \times C^{-0.391} \tag{Eq.IV.8}$$

La Figure IV.19 représente la variation du seuil d'écoulement en fonction de la concentration massique de CMC (pour des concentrations supérieures à 2.5%). Elle montre que le seuil d'écoulement croît avec l'augmentation de la concentration massique des solutions aqueuses de CMC. Des contraintes seuil de l'ordre de l'unité sont observées pour 2.5 % en CMC, tandis que pour 5 % de concentration en CMC, les solutions présentent jusqu'à 10 Pa comme contrainte seuil. Cette augmentation pourrait être expliquée par la densité d'enchevêtrement élevé entre les chaînes de CMC, ce qui confère à la solution une grande viscosité au repos ou aux faibles vitesses de cisaillement [27].

Dans le cadre du travail de thèse de Benchabane, A. (2006) [26] sur le comportement rhéologique des solutions de CMC de masse moléculaire de (7.10⁵ g/mol) on fonction de la concentration, il a mis en évidence une valeur autour de 2.5 à 3% pour la concentration critique pour les solutions de CMC. Cette concentration, qui se situe dans le régime semi-dilué enchevêtré, est rapprochée de la concentration critique c** pour laquelle la solution de CMC passe de l'état semi-dilué enchevêtré à un état concentré. Et qui est lié directement à un changement de la structure interne des solutions de carboxyméthylcellulose pour des concentrations supérieures à 2.5%.

Ce qui est en parfait accord avec l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la concentration en polymère. C'est-à-dire que pour des concentrations en CMC inférieur à 3% (inférieur à la concentration critique), les solutions de CMC ne présentent pas des contraintes seuil. Tandis que pour

des concentrations en CMC supérieur à 2.5% (supérieur à la concentration critique), un changement de la structure interne des solutions de carboxyméthylcellulose conduit à l'apparition de la contrainte seuil qui croît avec l'augmentation de la concentration en polymère.

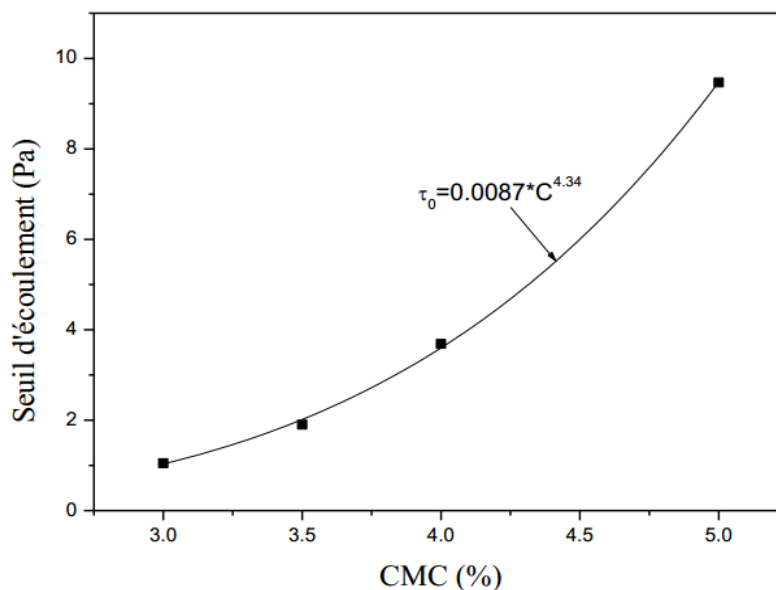


Figure IV.19 : Variation du seuil d'écoulement (τ_0) en fonction de la concentration de CMC en solution aqueuse.

L'évolution du seuil d'écoulement (τ_0) en fonction de la concentration massique de CMC est bien présentée par loi de puissance (Eq.IV.9).

$$\tau_0 = 0.0087 \times C^{4.34} \quad (\text{Eq.IV.9})$$

IV.2.4. Essais en oscillation des solutions de CMC

Les essais dynamiques présentent un outil extrêmement utile pour étudier et évaluer le comportement viscoélastique des solutions de polymères. Ils permettent par la suite de caractériser l'état des interactions entre les chaînes de polymère. Il s'agit de mesurer : i) le module élastique, G' , qui est proportionnel à l'énergie élastique emmagasinée et restituée au cours d'une période et, ii) le module visqueux, G'' , l'énergie dissipée par frottement visqueux au cours du même cycle. Bien que ces grandeurs rhéologiques dynamiques (G' et G''), dépendent de la nature du matériau et de la température, elles dépendent également de la fréquence de cisaillement (ω). Par conséquent, un échantillon peut avoir un comportement très visqueux à une fréquence donnée et très élastique à une autre. Si bien que la balance entre propriétés élastiques et visqueuses dépend étroitement de la fréquence (ω) considérée [49].

Dans cette étude, les essais dynamiques sont utilisés pour caractériser la viscoélasticité des solutions de CMC. Les essais dynamiques sont réalisés pour une amplitude de contrainte de 1 Pa et une fréquence de 0,01 à 100 Hz dont le but de comprendre la structure interne des solutions de CMC. La Figure IV.20 montre l'évolution du module élastique (G') et le module visqueux (G'') en fonction de la fréquence pour différentes concentrations massique en CMC (0,8; 1 ; 1.5 ; 2 et 2,5%).

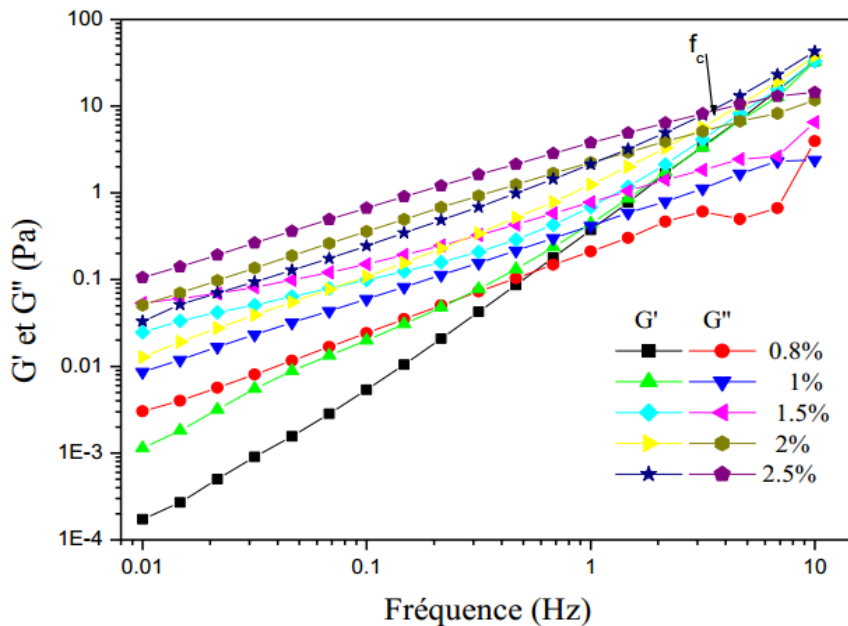


Figure IV.20 : Variation du module élastique G' et visqueux G'' de carboxyméthylcellulose de sodium (CMC) en fonction de la fréquence pour cinq concentrations massique (0,8 ; 1 ; 1.5 ; 2 et 2,5%) en CMC.

Nous remarquons sur la Figure IV.20 que, pour toutes les concentrations de CMC étudié (0,8; 1 ; 1.5 ; 2 et 2,5%) que le module visqueux G'' montrent des valeurs élevées par rapport à celle du module élastique G' , ce qui signifie que ces solutions ont un comportement de dominance visqueuse. On remarque également que ces solutions sont fortement dépendantes de la fréquence. Pour des fréquences inférieures à la fréquence caractéristique, qui dépend de la concentration massique en polymère, le module élastique G' est inférieur au module visqueux G'' . Les solutions de CMC dans ce cas se présentent alors comme un fluide visqueux. Lorsque la fréquence caractéristique est dépassée, le module élastique G' devient supérieur au module visqueux G'' et les solutions de CMC se présentent dans un état élastique [29].

La Figure IV.21 montre la variation de la fréquence caractéristique et du temps de relaxation (Eq.IV.9) en fonction de la concentration massique en CMC. Sur la Figure IV.21 on observe une augmentation de la fréquence caractéristique avec l'augmentation de la concentration en CMC qui provoque une augmentation du domaine visqueux. On observe, aussi, une diminution rapide du temps de relaxation de CMC avec l'augmentation de la concentration massique en CMC. Donc l'augmentation de la concentration en CMC provoque une restructuration rapide de CMC [30, 38].

$$tr = 1/2\pi f c \quad (\text{Eq.IV.9})$$

Avec : tr le temps de relaxation en s et $f c$ la fréquence caractéristique en Hz.

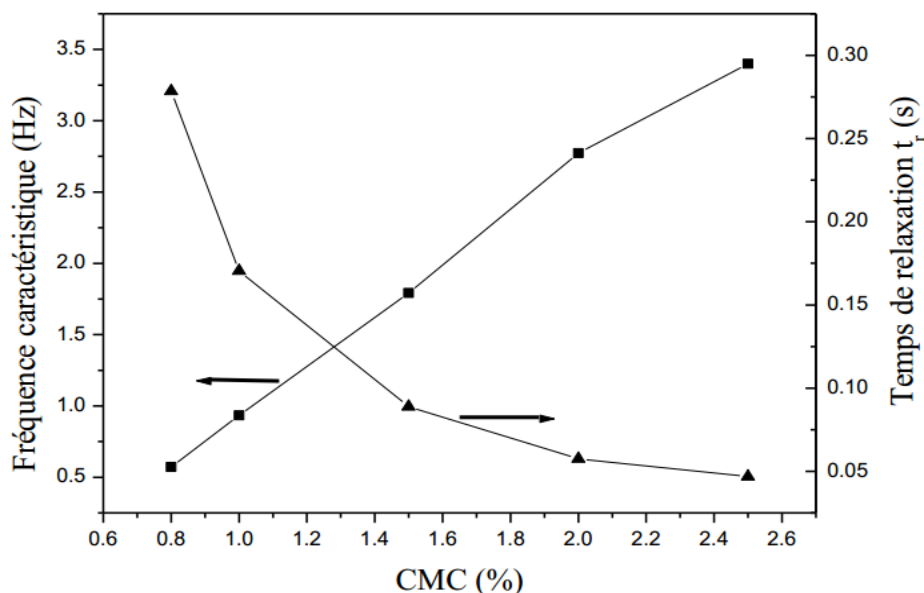


Figure IV.21 : Variation de la fréquence caractéristique et du temps de relaxation en fonction de la concentration massique en CMC.

Benyounes.K et Benmounah.A (2012) [34], rapporte que les solutions de CMC dont la concentration inférieure à 1 % présentent un comportement de nature visqueuse son contrait seuil.

IV.2.5. Modélisation du comportement thixotrope des solutions de carboxymethylcellulose

Il est bien connu que les solutions de polymères présentent des propriétés dépendantes du temps appelées « thixotropie » ou « anti-thixotropie », dont le premier est le plus commun. Le comportement d'une telle solution sous écoulement stationnaire et sous des cycles de cisaillement à taux de cisaillement croissant et décroissant (boucles d'hystérésis) a été étudié par un grand nombre de chercheurs, et l'explication qualitative de ces phénomènes en termes de déstructuration et restructuration est généralement acceptée. Mais il existe encore une incertitude générale quant à la meilleure façon et le meilleur modèle a adapté pour caractériser le comportement rhéologique de ces solutions dépendantes du temps.

Dans cette étude, nous avons appliqué le modèle cinétique structurel (SKM) développé par Nguyen. Q. D. et al (1998) [41], qui a été utilisé avec succès pour les pâtes d'amidon et des suspensions concentrées de minéraux, afin d'évaluer le comportement structurel des solutions de carboxymethylcellulose. L'approche structurale cinétique suppose que le changement dans le comportement rhéologique est associé à la rupture induite par le cisaillement de la structure interne des solutions de carboxymethylcellulose.

En utilisant l'analogie avec les réactions chimiques, nous pouvons exprimer les processus de dégradation structurelle (la déstructuration) sous la forme [structuré + Non-structuré]. Le taux de rupture de la structure au cours du cisaillement dépend de la cinétique de la « réaction » ci-dessus.

L'état structuré de la structure thixotrope à tout instant t et sous un taux de cisaillement, peut être représenté par un paramètre structurel adimensionnel (λ):

$$\lambda = \lambda(t, \dot{\gamma}) \quad (\text{Eq.IV.10})$$

(λ) : est un paramètre sans dimension représentant l'état structuré à tout instant t et sous un taux de cisaillement appliqué.

Le taux de déstructuration (The rate of structural breakdown) peut être exprimé par :

$$-d\lambda/dt = k(\lambda - \lambda_e)^n \quad (\text{Eq.IV.11})$$

Où $k = k(\dot{\gamma})$ est la constante de vitesse qui est en fonction de la vitesse de cisaillement. n est l'ordre de rupture de la structure (déstructuration). Initialement, à l'état complètement structuré, à $t = 0$: $\lambda = \lambda_0$, et à l'état stationnaire (à l'équilibre) lorsque $t \rightarrow \infty$: $\lambda = \lambda_e$

A taux de cisaillement appliqué constant, l'intégration de (Eq.IV.11) de $t=0$ à t donne :

$$(\lambda - \lambda_e)^{1-n} = (n - 1)kt + (\lambda_0 - \lambda_e)^{1-n} \quad (\text{Eq.IV.12})$$

Pour appliquer Eq.IV.12 aux données expérimentales, une relation entre (λ) et les grandeurs rhéologiques mesurables est spécifiée comme :

$$\lambda(t, \dot{\gamma}) = (\eta - \eta_e) / (\eta_0 - \eta_e) \quad (\text{Eq.IV.13})$$

Où η_0 est la viscosité apparente initiale à $t=0$ (état structuré), et η_e est la viscosité apparente à l'équilibre lorsque $t \rightarrow \infty$ (état non structuré). Notez que η_0 et η_e sont tous deux des fonctions du taux de cisaillement appliqué uniquement [42]. Le paramètre structural λ variait d'une valeur initiale (valeur de l'unité) pour un temps de cisaillement nul jusqu'à une valeur d'équilibre inférieure à l'unité.

En substituant (Eq.IV.13) dans l'équation (Eq.IV.12) on obtient, pour un taux de cisaillement constant :

$$[(\eta - \eta_e) / (\eta_0 - \eta_e)]^{(1-n)} = (n - 1) kt + 1 \quad (\text{Eq.IV.14})$$

La forme de l'équation (Eq.IV.14) permet un moyen simple de tester la validité du modèle et la détermination des paramètres du modèle (n) et (k). Notez que (Eq.IV.14) n'est valable que sous des conditions de cisaillement constant.

Après un temps de repos (temps pendant lequel l'échantillon est laissé au repos sous géométrie) de 600 s, les échantillons ont été cisailés pendant 180 s à différents taux de cisaillement constants (100 s⁻¹, 150 s⁻¹, 200 s⁻¹, 250 s⁻¹, 300 s⁻¹ et 350 s⁻¹) à température constante (20±0,2 °C). Un nouvel échantillon frais a été utilisé pour chaque taux de cisaillement appliqué afin d'éviter toute évolution irréversible des solutions de CMC.

Les (Figure IV.22 et IV.23) montrent la dépendance de la viscosité apparente du temps de cisaillement pour deux concentrations de CMC (2% et 4% w/v) à différents taux de cisaillement constants ajusté par le modèle cinétique structural (SKM) de second ordre ($n = 2$). Une bonne concordance a été trouvée entre les résultats ajustés du modèle (ligne continue) et les données expérimentales de viscosité apparente transitoire pour tous les taux de cisaillement appliqués et pour les deux concentrations.

Pour tous les taux de cisaillement étudiés (100 s⁻¹, 150 s⁻¹, 200 s⁻¹, 250 s⁻¹, 300 s⁻¹ et 350 s⁻¹) et les deux concentrations de CMC (2% et 4% w/v), la viscosité diminue significativement avec le temps de cisaillement, en particulier dans les étapes initiales du cisaillement. Après une période de cisaillement d'environ 40 s pour 2 % p/v de CMC et après environ 100 s de période de cisaillement pour 4 % de CMC, puis la viscosité tend vers une valeur d'équilibre.

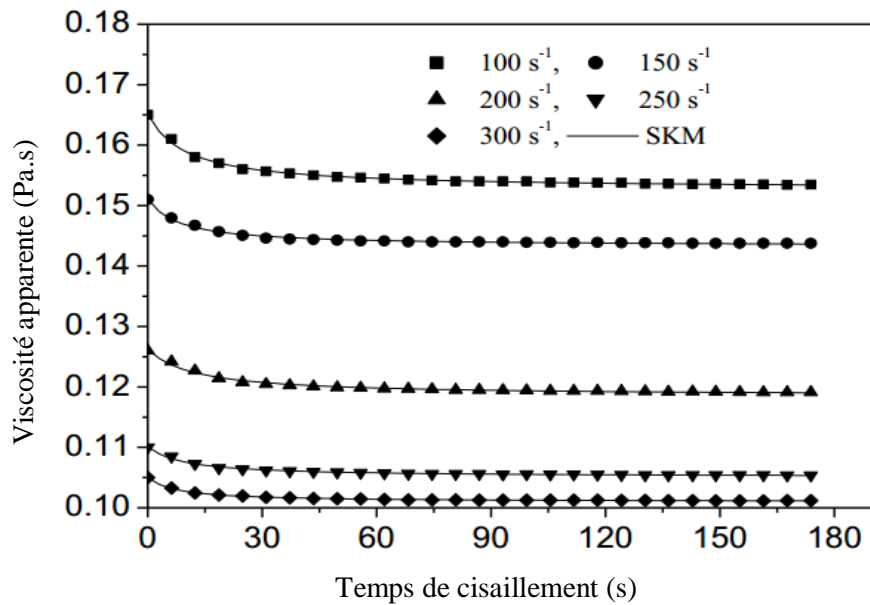


Figure IV.22 : Données de viscosité apparente de 2% w/v CMC en fonction du temps de cisaillement à 20°C pour un cisaillement constant différent (100 s-1, 150 s-1, 200 s-1, 250 s-1 et 300 s-1) . La ligne continue correspond à l'ajustement de la courbe à l'équation 5 où $n = 2$.

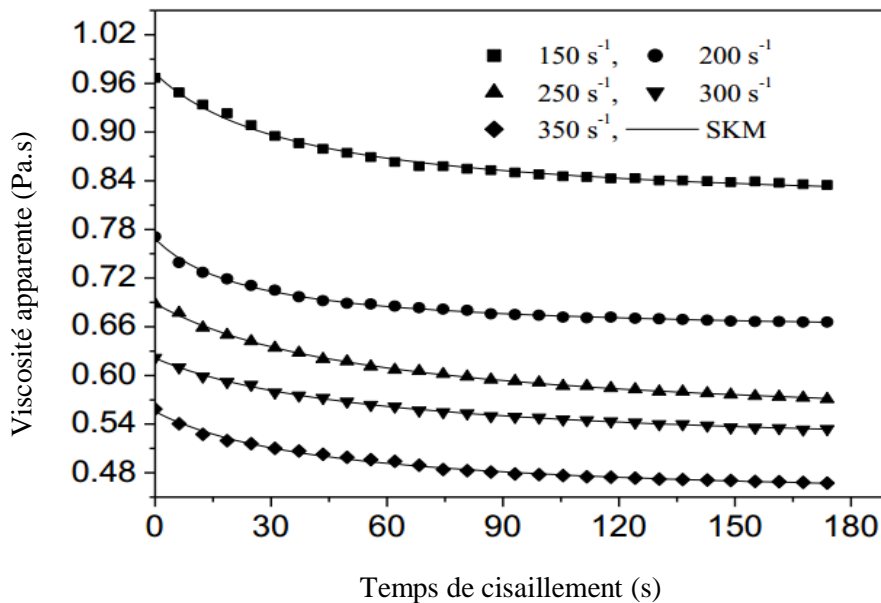


Figure IV.23 : Données de viscosité apparente de 4% w/v CMC en fonction du temps de cisaillement à 20°C pour un cisaillement constant différent (150 s-1, 200 s-1, 250 s-1, 300 s-1 et 350 s-1). La ligne continue correspond à l'ajustement de la courbe à l'équation 5 où $n = 2$.

Les Figure IV.24 et IV.25 illustre la variation du paramètre $[(\eta_0 - \eta_e) / (\eta - \eta_e)]^{-1}$ en fonction du temps pour des vitesses de cisaillement constante et pour deux concentration de CMC.

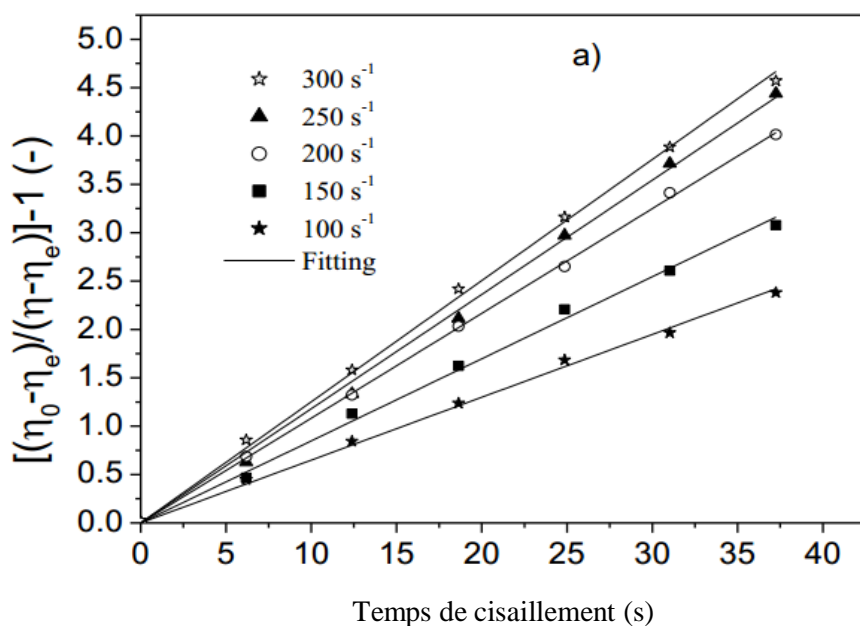


Figure IV.24 : Test du modèle cinétique structural de second ordre, (Eq.IV.14), pour une concentration de CMC de 2% wt

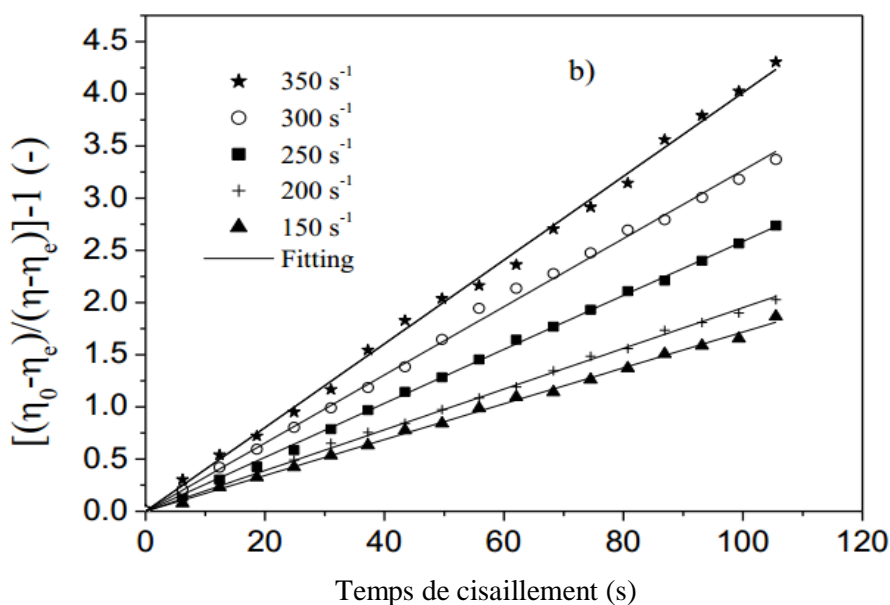


Figure IV.25 : Test du modèle cinétique structural de second ordre, (Eq.IV.14), pour une concentration de CMC de 4% wt

Les tracés de $[(\eta_0 - \eta_e) / (\eta - \eta_e)]^{-1}$ en fonction de temps (t) pour tous les taux de cisaillement appliqués et pour les deux concentrations de CMC (2% w/v et 4% w/v) étaient linéaires, ce qui a confirmé l'applicabilité du modèle cinétique structural SKM pour la modélisation du comportement thixotrope des solutions de carboxymethylcellulose à taux de cisaillement constant.

Dans les graphes des (Figure IV.24 et IV.25), les pentes des lignes représentent les valeurs de (k) sont. La constante de vitesse (k) peut être considérée comme une mesure de la vitesse de déstructuration. D'autre part, le rapport de la viscosité à l'équilibre et la viscosité initiale peut être considéré comme un paramètre structural d'équilibre $\lambda_e = \eta_e / \eta_0$. Les valeurs de (k) et (λ_e) en fonction

du taux de cisaillement appliqué pour les deux concentrations de CMC (2% w/v et 4% w/v) sont reportées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Valeurs de k et λe en fonction du taux de cisaillement appliqué pour les deux concentrations de CMC (2 % p/v et 4 % wt).

| | | | |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------|
| CMC 4 % | $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹) | K (s ⁻¹) | λe (-) |
| | 150 | 0.026 | 0.827 |
| | 200 | 0.041 | 0.848 |
| | 250 | 0.047 | 0.875 |
| | 300 | 0.050 | 0.881 |
| | 350 | 0.052 | 0.890 |
| CMC 2% | $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹) | K (s ⁻¹) | λe (-) |
| | 100 | 0.101 | 0.876 |
| | 150 | 0.156 | 0.902 |
| | 200 | 0.185 | 0.950 |
| | 250 | 0.210 | 0.970 |
| | 300 | 0.234 | 0.998 |

D'après Abu-Jdayil. B (2003) [42] et Coussot. P et Ovarlez. G. (2010) [43], et pour une solution thixotrope (structurée), k augmente généralement avec l'augmentation du taux de cisaillement. Cela signifie que le taux de rupture de la structure interne dans les solutions de CMC sous l'application du taux de cisaillement externe augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement appliqué. C'est-à-dire qu'à fur et à mesure que le cisaillement augmente plus les chaînes de CMC s'alignent avec le sens de l'écoulement conduisant à une diminution de la viscosité et facilitant l'écoulement.

Nous remarquons, également, sur le Tableau IV.8 une augmentation du paramètre structurel d'équilibre avec l'augmentation du taux de cisaillement. Selon M. Iotti et al (2011) [44], le cisaillement provoque une rupture lente de la structure non cisailée et à mesure que le taux de cisaillement augmente, la fluidification est l'effet dominant.

On conclut que l'application du modèle de Nguyen. Q. D. et al (1998) [41] sur les solutions de carboxyméthylcellulose donne des résultats satisfaisants. Et qu'au repos, les chaînes de polymères sont enchevêtrées aléatoirement, mais elles ne mettent pas en place une structure car les forces électrostatiques et majoritairement répulsives. Lorsque le fluide est en mouvement, les chaînes ont tendance à s'aligner parallèlement au sens d'écoulement, cette tendance augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement, de sorte que la viscosité effective diminue [50].

IV.2.6. Effet de la température sur le comportement thixotropique de CMC

De nombreux polymères déformables, industriels ou naturels, tels que les CMC, l'xanthane... etc. peuvent passer, progressivement et de façon réversible, d'un état de gel élastique au repos à un état plus ou moins liquide selon l'importance du cisaillement auquel elle est soumise. Dans cette

partie, nous allons étudier l'effet de la température sur la thixotropie des solutions aqueuses de CMC. Avant chaque essai, les échantillons sont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure pendant 10 minutes. Puis, l'échantillon est laissé au repos toujours sous la géométrie de mesure pendant 10 minutes. Cela permettrait à la solution de retrouver au moins partiellement sa structure initiale. Cette opération est répétée avant chaque test. Après le temps de repos, une succession de vitesses est imposée à l'échantillon selon une rampe montante de 600 secondes (courbes montantes d'écoulement). Ensuite, un palier de vitesse maximale durant 120 secondes. Enfin, une rampe descendante durant 600 secondes.

La Figure IV.26 représente les boucles d'hystérésis obtenues pour les solutions des carboxyméthylcellulose de 5% en fonction de la température (10°C, 20°C, 40°C, 60°C et 80°C). Nous remarquons que les courbes correspondant aux rampes montantes et descendantes ne se superposent pas et montrent une dépendance au temps de cisaillement. Pour les mêmes vitesses de cisaillement, les contraintes de cisaillement de la rampe montante étant supérieures à celles de la rampe descendante, le comportement rhéologique des solutions aqueuses de CMC est, alors, thixotrope.

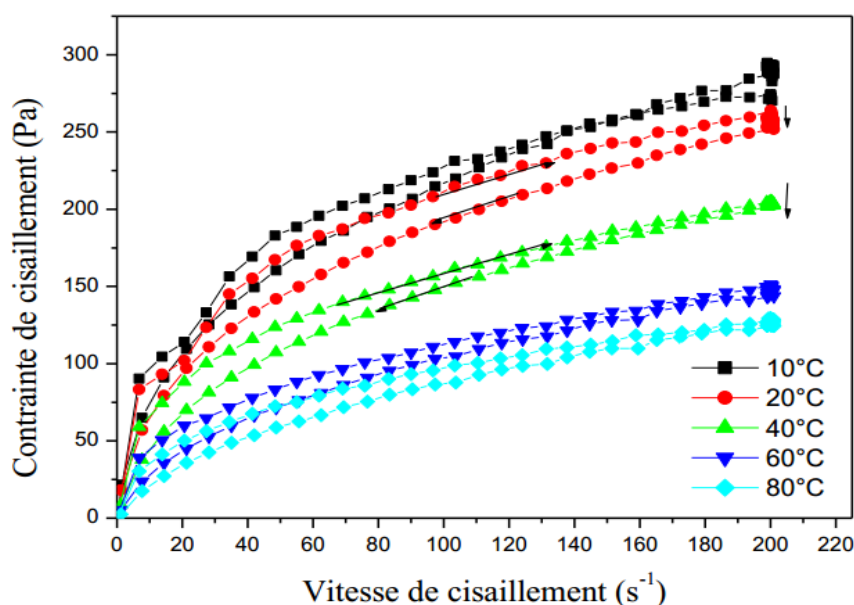


Figure IV.26 : Rhéogrammes obtenus suivant une montée – un palier – une descente de vitesse de 5% CMC pour différentes températures (10, 20, 40, 60 et 80°C) et 5% de CMC.

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la thixotropie des solutions CMC, nous avons calculé la surface entre les courbes montantes et descendantes. La Figure IV.27 présente la surface thixotropique à partir des boucles d'hystérésis de 5% de CMC en fonction de la température. Il est clair que la surface de thixotropie diminue avec l'augmentation de la température, ce comportement s'explique par la dissociation des chaînes polymériques provoquée par la température [39, 40].

Liu et al (2007) [35], ont conclu que la viscosité des matériaux diminue à mesure que la température augmente. Cela est dû à l'augmentation des distances entre les particules de polymère qui provoque de faibles forces d'attraction. L'augmentation de la température détruit la liaison entre les particules.

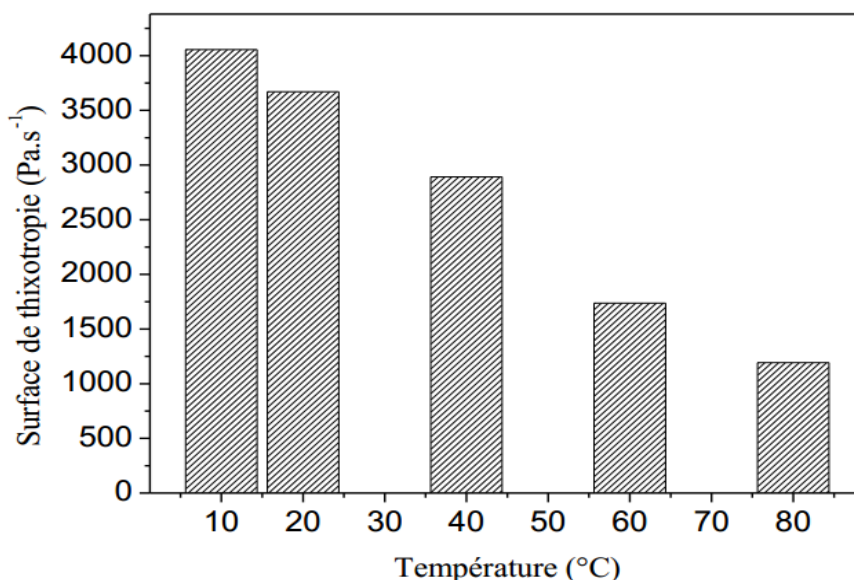


Figure IV.27 : Surface de la thixotropie de 5% CMC en fonction de la température.

Un certain nombre de publications ont rapporté des résultats similaires concernant la variation de la viscosité des solutions de polymère en fonction de la concentration et de la température. Dans le cas de la solution de sodium CMC, qui appartenait à une solution de polyélectrolyte, une interaction électrostatique entre les ions existait globalement dans la solution. Non seulement les polyions électrolysés de la CMC interagissent avec les petits contre-ions qui rendaient le système électroneutral (électrostatiquement neutre), mais aussi le dipôle électrique du groupe OH sur la molécule CMC s'est joint à l'interaction. En fait, la solution CMC est un système plein d'interactions électrostatiques, par lequel la liaison ionique et la liaison hydrogène pouvait connecter deux ou plusieurs polyions en un polyion efficace plus grand. Tout comme la solution de polymère neutre, le processus stochastique de température dans la solution avait tendance à séparer certains ions liés à un état d'équilibre. Il y avait donc un équilibre ; auquel; l'ensemble du mécanisme d'interaction dans la solution atteint [25].

IV.3. Conclusion

Les caractéristiques rhéologiques des solutions de deux polymères utilisés dans le cadre de ce travail de recherche ont été étudiées.

Dans la première partie nous avons étudié le comportement rhéologique des solutions de poly sal en fonction des concentrations en polymère et de la température, dans des gammes de concentrations allant de 1.5% jusqu'à 10% de poly salt. Ces solutions présentent un comportement non newtonien avec une contrainte seuil, qui a été modélisé avec succès par le modèle de Bingham. Et que la contrainte seuil et la viscosité plastique augmentent avec la concentration en polymère à cause de l'accroissement du degré d'enchevêtrement des chaînes de polymères. Le comportement viscoélastique et la thixotropie ont été, également, mis en évidence pour la gamme de concentrations étudiées et surtout pour des concentrations supérieures à 4% en polymère. Une augmentation de ces paramètres est marquée, en fonction de l'augmentation de la température.

L'étude a montré que l'ajout des électrolytes aux solutions de poly salt affecte le comportement rhéologique des solutions comme suivant :

- l'ajout du NaCl et de BaCl₂ : les solutions étudiées gardent le même comportement rhéologique mais la contrainte seuil et la viscosité plastique diminue en fonction de la concentration du sel ajouté.
- l'ajout du KCl : les solutions contenant du KCl présentent un comportement rhéofluidifiant avec contrainte seuil, qui a été décrit avec succès par le modèle de Herschel-Bulkley. Pour de faibles concentrations en KCl (0.6 %<), la contrainte seuil et l'indice de consistance présentent un profil croissant en fonction de la concentration. Ensuite, ils diminuent brusquement à partir de cette concentration (0.6%). Alors que l'indice d'écoulement évolue inversement de la contrainte seuil et de l'indice de consistance.

La deuxième partie comprend la caractérisation rhéologique des solutions de CMC de haute masse moléculaire (7.105 g/mol), en fonction de la température, de la concentration en CMC et du taux de cisaillement, dans le but de l'utilisées dans des applications de l'industrie pétrolière comme additive dans les formulations des fluides de forage.

L'étude a montré que les solutions de carboxyméthylcellulose présentent un comportement rhéofluidifiant qui dépend fortement de la concentration. Pour des concentrations inférieures à 2.5%, ces solutions obéissent à la loi en puissance (modèle d'Ostwald de Waele). Tandis que pour des concentrations supérieures à 2.5%, ces solutions présentent une contrainte seuil qui s'accroît avec la concentration en polymère, et qui a été décrite d'une façon satisfaisante par le modèle de Herschel-Bulkley. Nous avons conclu, également, que les paramètres rhéologiques des deux modèles augmentent avec la concentration du CMC.

Les essais dynamiques sur les solutions de (0,8 ; 1 ; 1.5 ; 2 et 2,5%) en CMC montrent un comportement de dominance visqueux et que ces solutions sont fortement dépendantes de la fréquence. Ainsi qu'une augmentation de la fréquence caractéristique avec l'augmentation de la concentration de carboxyméthylcellulose est marquée. Ce comportement a provoqué une augmentation du domaine visqueux.

L'étude de la viscosité en fonction du temps, pour des vitesses de cisaillement constante, nous a permis de conclure que les solutions de CMC présentent un comportement dépend du temps et de la vitesse de cisaillement, et qu'elles diminuent avec l'augmentation de ces paramètres. L'augmentation de la vitesse de cisaillement provoque davantage d'alignement des macromolécules dans le sens du mouvement, conduisant à la diminution de la viscosité du système. On conclut, également, que

l'application du modèle de Nguyen. Q. D. et al (1998) sur les solutions de carboxyméthylcellulose donne des résultats satisfaisants.

Il est à noter aussi que, le degré de thixotropie diminue lorsque la température augmente, ce comportement est dû à la dissociation des chaînes de polymères causées par l'élévation de la température.

Références

- [1] Dolz, M., Jiménez, J., Hernández, M. J., Delegido, J., & Casanovas, A. (2007). Flow and thixotropy of non-contaminating oil drilling fluids formulated with bentonite and sodium carboxymethyl cellulose. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 57(3-4), 294-302.
- [2] Kelessidis, V. C., Maglione, R., Tsamantaki, C., & Aspirtakis, Y. (2006). Optimal determination of rheological parameters for Herschel–Bulkley drilling fluids and impact on pressure drop, velocity profiles and penetration rates during drilling. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 53(3-4), 203-224.
- [2] Briscoe, B., Luckham, P., & Zhu, S. (1996). Rheological study of poly (ethylene oxide) in aqueous salt solutions at high temperature and pressure. *Macromolecules*, 29(19), 6208-6211.
- [3] Vipulanandan, C., & Mohammed, A. (2015). Smart cement modified with iron oxide nanoparticles to enhance the piezoresistive behavior and compressive strength for oil well applications. *Smart Materials and Structures*, 24(12), 125020.
- [4] Vipulanandan, C., Krishnamoorti, R., Mohammed, A., Boncan, V., Narvaez, G., Head, B., & Pappas, J. M. (2015, May). Iron nanoparticle modified smart cement for real time monitoring of ultra deepwater oil well cementing applications. In *Offshore technology conference*. OnePetro.
- [5] Mahmood, W., Mohammed, A., & Ghafor, K. (2019). Viscosity, yield stress and compressive strength of cement-based grout modified with polymers. *Results in materials*, 4, 100043.
- [5] Ebagninin, K. W., Benchabane, A., & Bekkour, K. Comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO de différents poids moléculaires. In *42ème Colloque du GFR* (pp. 65-68).
- [6] Mohammed, A., Mahmood, W., & Ghafor, K. (2020). Shear stress limit, rheological properties and compressive strength of cement-based grout modified with polymers. *Journal of Building Pathology and Rehabilitation*, 5(1), 1-17.
- [7] Vipulanandan, C., & Mohammed, A. (2020). Quantify the effect of temperature on the electrical resistivity, yield stress, and HPHT fluid loss of the bentonite-clay drilling mud modified with acrylamide polymer. *Journal of Building Pathology and Rehabilitation*, 5, 1-16.
- [8] Gareche, M. (2013). *Formulation et caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite en présence d'additifs polymériques* (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).
- [9] Zheng, W., Wu, X., & Huang, Y. (2020). Impact of polymer addition, electrolyte, clay and antioxidant on rheological properties of polymer fluid at high temperature and high pressure. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(2), 663-671.
- [10] Benchabane, A., & Bekkour, K. (2008). Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science*, 286(10), 1173-1180.
- [11] Mnekbi, C., Vincent, M. & Agassant, J.F. Polymer rheology at high shear rate for microinjection moulding. *Int J Mater Form* 3, 539–542 (2010).
- [12] Ouaer, H., & Gareche, M. (2018). The rheological behaviour of a water-soluble polymer (HEC) used in drilling fluids. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40(8), 1-8.
- [13] Cheraghian, G., Nezhad, S. S. K., Kamari, M., Hemmati, M., Masihi, M., & Bazgir, S. (2015). Effect of nanoclay on improved rheology properties of polyacrylamide solutions used in enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 5(2), 189-196.
- [14] Tehrani, A., Young, S., Gerrard, D., & Fernandez, J. (2009, April). Environmentally friendly water based fluid for HT/HP drilling. In *SPE International symposium on oilfield chemistry*. OnePetro.

- [15] Stamatakis, E., Young, S., & Stefano, G. D. (2013). Meeting the ultrahigh-temperature/ultrahigh-pressure fluid challenge. *SPE Drilling & completion*, 28(01), 86-92.
- [16] Ghannam, M., & Esmail, N. (2002). Flow behavior of enhanced oil recovery alcoflood polymers. *Journal of applied polymer science*, 85(14), 2896-2904.
- [17] Pancharoen, M. (2009). Physical properties of associative polymer solutions. Master of Science Thesis, Stanford: Department Of Energy Resources Engineering of Stanford University.
- [18] Al-Hashmi, A. R., Luckham, P. F., Heng, J. Y. Y., Al-Maamari, R. S., Zaitoun, A., Al-Sharji, H. H., & Al-Wehaibi, T. K. (2013). Adsorption of high-molecular-weight EOR polymers on glass surfaces using AFM and QCM-D. *Energy & fuels*, 27(5), 2437-2444.
- [19] Laribi, S., Fleureau, J. M., Grossiord, J. L., & Kbir-Ariguib, N. (2005). Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. *Rheologica acta*, 44(3), 262-269.
- [20] Kelessidis, V. C., & Maglione, R. (2008). Yield stress of water-bentonite dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 318(1-3), 217-226.
- [21] Amani, M., Khorasani, M. H. M., & Ghamary, M. H. (2016, March). Effect of salinity on the viscosity of water based drilling fluids at elevated pressures and temperatures. In *Qatar Foundation Annual Research Conference Proceedings Volume 2016 Issue 1 (Vol. 2016, No. 1, p. EEPP2318)*. Hamad bin Khalifa University Press (HBKU Press).
- [22] Chauhan, G., Verma, A., Das, A., & Ojha, K. (2018). Rheological studies and optimization of Herschel-Bulkley flow parameters of viscous karaya polymer suspensions using GA and PSO algorithms. *Rheologica Acta*, 57(3), 267-285.
- [23] Chang, W. Z., & Leong, Y. K. (2014). Ageing and collapse of bentonite gels—effects of Li, Na, K and Cs ions. *Rheologica Acta*, 53(2), 109-122.
- [24] Zheng, W., Wu, X., & Huang, Y. (2020). Impact of polymer addition, electrolyte, clay and antioxidant on rheological properties of polymer fluid at high temperature and high pressure. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10(2), 663-671.
- [25] Yang, X. H., & Zhu, W. L. (2007). Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. *Cellulose*, 14(5), 409-417.
- [26] Benchabane, A. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg), (1971-2008)).
- [27] Benchabane, A., & Bekkour, K. (2008). Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science*, 286(10), 1173-1180.
- [28] Benyounes, K., Mellak, A., & Benchabane, A. (2007). L'influence de carboxyméthylcellulose de sodium et du sel sur le comportement rhéologique d'une suspension d'argile. *European journal of scientific research*, 19(1), 121-127.
- [29] Ghannam, M. T., & Esmail, M. N. (1997). Rheological properties of carboxymethyl cellulose. *Journal of applied polymer science*, 64(2), 289-301.
- [30] Edali, M., Esmail, M. N., & Vatistas, G. H. (2001). Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions. *Journal of applied polymer science*, 79(10), 1787-1801.
- [31] Benchabane, A., & Bekkour, K. (2008). Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science*, 286(10), 1173-1180.
- [32] Bouldin, M., Kulicke, W. M., & Kehler, H. (1988). Prediction of the non-Newtonian viscosity and shear stability of polymer solutions. *Colloid and Polymer Science*, 266(9), 793-805.

- [33] Clasen, C., & Kulicke, W. M. (2001). Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Progress in polymer science*, 26(9), 1839-1919.
- [34] Khaled, B., & Abdelbaki, B. (2012). Rheological and electrokinetic properties of carboxymethylcellulose-water dispersions in the presence of salts. *International Journal of Physical Sciences*, 7(11), 1790-1798.
- [35] Liu, W., Cheng, L., Zhang, H., Zhang, Y., Wang, H., & Yu, M. (2007). Rheological behaviors of polyacrylonitrile/1-butyl-3-methylimidazolium chloride concentrated solutions. *International Journal of Molecular Sciences*, 8(3), 180-188.
- [36] Yang, X. H., & Zhu, W. L. (2007). Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose solutions. *Cellulose*, 14(5), 409-417.
- [37] Dunstan, D. E., Hill, E. K., & Wei, Y. (2004). Direct measurement of polymer segment orientation and distortion in shear: semi-dilute solution behavior. *Polymer*, 45(4), 1261-1266.
- [38] Hammadi, L., Boudjenane, N., & Belhadri, M. (2014). Effect of polyethylene oxide (PEO) and shear rate on rheological properties of bentonite clay. *Applied Clay Science*, 99, 306-311.
- [39] Salabat, A., & Mehrdad, A. (2010). Viscometric and volumetric study of dilute aqueous solutions of binary and ternary poly (ethylene glycol)/poly (vinyl alcohol) systems at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 157(1), 57-60.
- [40] Lu, Y., Zhou, K., Ding, Y., Zhang, G., & Wu, C. (2010). Origin of hysteresis observed in association and dissociation of polymer chains in water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(13), 3188-3194.
- [41] Nguyen, Q. D., Jensen, C. T., & Kristensen, P. G. (1998). Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 165-171.
- [42] Abu-Jdayil, B. (2003). Modelling the time-dependent rheological behavior of semisolid foodstuffs. *Journal of food engineering*, 57(1), 97-102.
- [43] Coussot, P., & Ovarlez, G. (2010). Physical origin of shear-banding in jammed systems. *The European Physical Journal E*, 33(3), 183-188.
- [44] Iotti, M., Gregersen, Ø. W., Moe, S., & Lenes, M. (2011). Rheological studies of microfibrillar cellulose water dispersions. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1), 137-145.
- [45] Benchabane, A. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)(1971-2008)).
- [46] Mao, C. F., & Chen, J. C. (2006). Interchain association of locust bean gum in sucrose solutions: An interpretation based on thixotropic behavior. *Food Hydrocolloids*, 20(5), 730-739.
- [47] Manoj, P., Watson, A. D., Hibberd, D. J., Fillery-Travis, A. J., & Robins, M. M. (1998). II. Steady-state rheological investigations. *Journal of colloid and interface science*, 207(2), 294-302.
- [48] KOK, M. V., & Alikaya, T. (2005). Effect of polymers on the rheological properties of KCl/polymer type drilling fluids. *Energy Sources*, 27(5), 405-415.
- [49] Ebagninin, K. W., Benchabane, A., & Bekkour, K. (2007, October). Rhéologie des solutions de poly oxyde d'éthylène (PEO) à différents poids moléculaires. In 42ème Colloque du GFR (pp. 167-170).
- [50] Pak, K. S., & Nasser, M. T. (2015). Experimental study on the rheological properties of polymer solutions and solid suspensions. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 5(2), 1170-1177.

CHAPITRE : V

Caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-additif

Chapitre V

Caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-additif

La capacité de la bentonite sodique activée à gonfler en présence d'eau fait de la suspension correspondante un fluide très attractif pour remonter les déblais jusqu'à la surface lors du forage pétrolier, et les suspendre lorsque l'opération est arrêtée [1]. De nombreux additifs sont ajoutés aux suspensions de bentonite pour améliorer à la fois les caractéristiques de transport et de suspension, mais aussi pour aider de manière critique à réduire la quantité de liquide qui filtre à travers les pores des parois du puits [2,3], tout en maintenant de faibles teneurs en bentonite [4]. Les additifs réducteurs de filtrat sont constamment recherchés pour faire face aux problèmes de pertes de circulation et de fournir un fluide de forage innovant avec un comportement de préférence thixotrope et rhéofluidifiant, conduisant à une faible viscosité à des débits élevés et une viscosité élevée à des débits plus faibles [5-6].

La connaissance des propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite et des additifs de bentonite ainsi que le degré d'interactions bentonite-additif sont importants dans les applications de forage pétrolier, afin de fournir des informations pour l'évaluation, le contrôle et la formulation des fluides de forage capable d'accomplir leur rôle et de faire face contre les problèmes rencontrés pendant le forage d'un puits. Il est à noter que le comportement rhéologique des dispersions de bentonite dépend de différents facteurs tels que le type et la concentration de bentonite, la taille des particules de bentonite, le pH, la nature et la concentration des additifs dans les dispersions [7,8].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de l'effet de l'ajout de trois additifs. Un polymère anionique (le CMC), un polymère non ionique (Poly-salt) et de la barytine, qui est un additif chimiquement neutre, sur le comportement rhéologique d'une argile locale (la bentonite de Maghnia de l'ouest de l'Algérie). Les formulations de boues de forage étudiées vont aider à mieux comprendre les interactions dans les systèmes argile-polymère et argile-barytine et à contribuer à une meilleure formulation des fluides de forage, afin d'éviter autant de problèmes pendant les opérations de forage pétrolier et d'optimiser les coupes de forage des puits des hydrocarbures.

L'étude du comportement rhéologique des suspensions de bentonite nous permet de choisir d'utiliser une concentration de bentonite de Maghnia de 4% (concentration fixe) dans toutes les formulations étudiées. Les formulations finales des boues de forage étudiées sont obtenues par l'ajout de quantité variable soit de CMC (0,5 ; 1 ; 1.5, et 2 %), du Poly-salt (0.4 ; 0.6 ; 0.8 et 1%), soit de la barytine (1 ; 2 ; 3 et 4%) aux suspensions de bentonites (4 %) préalablement préparées. Ce chapitre est divisé en trois parties :

La première partie est consacrée à la caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-CMC à différentes concentrations de polymères (0,5 ; 1 ; 1.5, et 2 %) et (4 %) de bentonite. Différents essais rhéologiques ont été réalisés afin de déterminer l'effet de l'ajout du polymère anionique sur le comportement des suspensions de bentonite de Maghnia.

Dans la deuxième partie, l'étude est menée sur l'effet de l'ajout d'un nouveau polymère non ionique (Poly-salt), utilisé dans les formulations des boues de forage comme un réducteur de filtrat, sur le comportement rhéologique de la bentonite de Maghnia. Nous avons effectué des essais rhéologiques sur une plage de concentration en Poly-salt allant de 0.2 à 1% contenant dans des suspensions de bentonite de 4%. Les résultats sont essentiellement rhéologiques en régimes permanent, transitoire et dynamique.

Dans la dernière partie, nous avons mis en évidence l'influence de l'ajout de la barytine, pour des concentrations allant de 1 à 4%, sur les propriétés viscoélastiques des suspensions de bentonite suivie d'une étude sur le comportement thixotrope du mélange Bentonite-Barytine à température constante.

V.1 Caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-CMC

Nous avons montré précédemment que les suspensions de bentonite de Maghnia présentent une structure de gel avec un comportement viscoélastique qui a pu être modélisé à l'aide de l'équation de Herchel-Bulkley, et que les solutions de carboxyméthylcellulose présentent un comportement visqueux (au moins pour la gamme de concentrations étudiées, de 0.5 à 2%) qui était décrit par loi rhéologique d'Ostwald-de-Waele. Par conséquent, une série de mesures rhéologiques ont été effectuées dans le but de mettre en évidence le comportement rhéologique des systèmes bentonite-CMC.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un Rhéomètre à couple de rotation imposé (RS600 de Thermo-Fischer), équipé d'une géométrie cône-plan (diamètre : 60 mm ; angle : 2° ; entrefer: 105 μ m). Il dispose d'un système de contrôle de température Peltier qui permet d'avoir une réponse très rapide à tout changement de température. Afin d'éviter les changements de composition lors des mesures dues à l'évaporation de l'eau, un piège à solvant a été placé autour de l'appareil de mesure.

V.1.1 Formulation des systèmes bentonite-CMC

Étant donné que le mode de préparation a une grande influence sur l'état final des mélanges bentonite-polymère, donc sur le comportement rhéologique, tous les tests ont été soigneusement effectués dans des conditions égales pour permettre la reproductibilité des résultats.

Pour la préparation des mélanges eau-bentonite- CMC (Tableau V.1), le protocole expérimental est le suivant : La poudre de bentonite a été dispersée dans la quantité requise d'eau distillée. L'homogénéisation a été réalisée sous agitation continue pendant 24 heures. Les additifs à différentes concentrations ont ensuite été ajoutés aux suspensions de base, puis les mélanges obtenus ont été soumis à une agitation continue pendant 24 heures. Un pH compris entre 9,6 et 11,5 a été mesuré.

Tableau V.1 : Formulation des systèmes bentonite-eau-CMC

| L'échantillon | Bc1 | Bc 2 | Bc 3 | Bc 4 | Bc5 |
|----------------------------|------------|--------------|-----------|-------------|-----------|
| M _{bentonite} (g) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| M _{CMC} (g) | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 |
| M _{eaux} (g) | 96 | 95.5 | 95 | 94.5 | 94 |
| Pourcentage de CMC (%) | 0 % CMC | 0.5 % CMC | 1% CMC | 1.5% CMC | 2% CMC |

À noter que le pH de toutes les suspensions varie entre 9.5 et 10.5, ce qui montre que le milieu est toujours basique après l'ajout de l'additif.

V.1.2 Effet de l'ajout de CMC sur l'écoulement de bentonite

Les courbes d'écoulement des systèmes bentonite-CMC étudiés ont été obtenues en appliquant le protocole expérimental suivant : Avant chaque essai en écoulement, les échantillons ont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure pendant 60 secondes dans l'appareil de mesure afin d'éviter tout effet de mémoire. Ensuite, les échantillons ont été maintenus au repos pendant 600 secondes afin de récupérer leurs structures initiales. Après le repos, une rampe croissante de vitesses

allant de $0,5$ à 500 s^{-1} a été appliquée aux échantillons. Toutes les mesures ont été conduites à la température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les courbes d'écoulement de la suspension de bentonite de Maghnia de base (4%) contenant les différentes concentrations de CMC (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2%) de poids moléculaire 7.10^5 g/mol sont illustrées dans La Figure V.1.

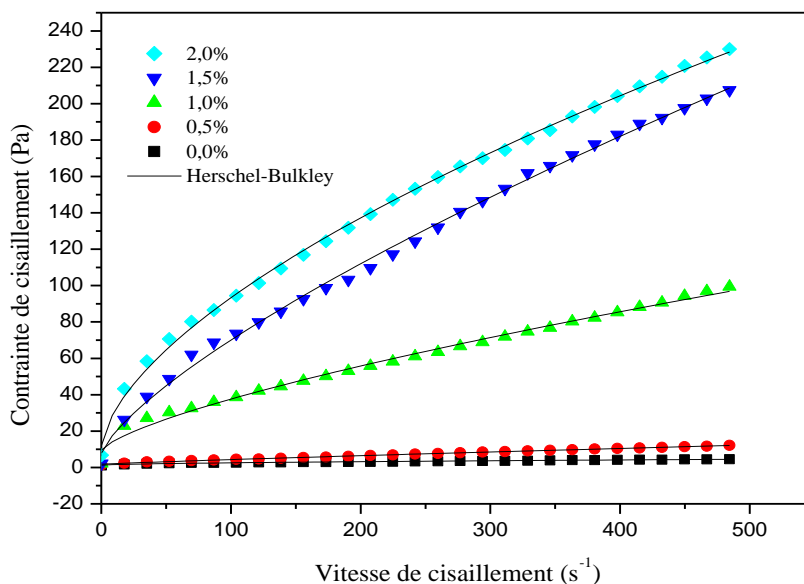


Figure V.1 : Courbe d'écoulement des mélanges de bentonite de Maghnia (4%)-CMC (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2%)

Il est clair que toutes les courbes d'écoulement présentent un comportement rhéofluidifiant avec une faible contrainte seuil, notamment pour la suspension de bentonite de base (0% CMC), que l'on peut décrire par le modèle de Herschel-Bulkley. L'allure générale des courbes des mélanges bentonite-CMC est identique à celle des solutions de polymère (CMC) présenté dans le chapitre précédent (chapitre IV) avec un comportement à loi de puissance.

Les rhéogrammes dans la Figure V.1 présentent des pentes de plus en plus élevées, ce qui décrit la croissance de la viscosité avec la concentration de polymères ajoutés. Pour de faibles concentrations en CMC (0.5%), la pente de la courbe d'écoulement est légèrement plus élevée que celle de la bentonite de Maghnia seule. Une légère augmentation de la concentration du polymère (de 0.5 à 1% et plus), conduit à un changement radical des pentes des rhéogrammes. L'augmentation de la viscosité des systèmes bentonite de Maghnia- CMC avec la concentration se traduit par l'adsorption du polymère sur les particules de bentonite et le renforcement du réseau créé dans le système.

La figure V.2 montre l'évolution du seuil d'écoulement des mélanges bentonite de base -CMC en fonction de la concentration massique en CMC ajoutée.

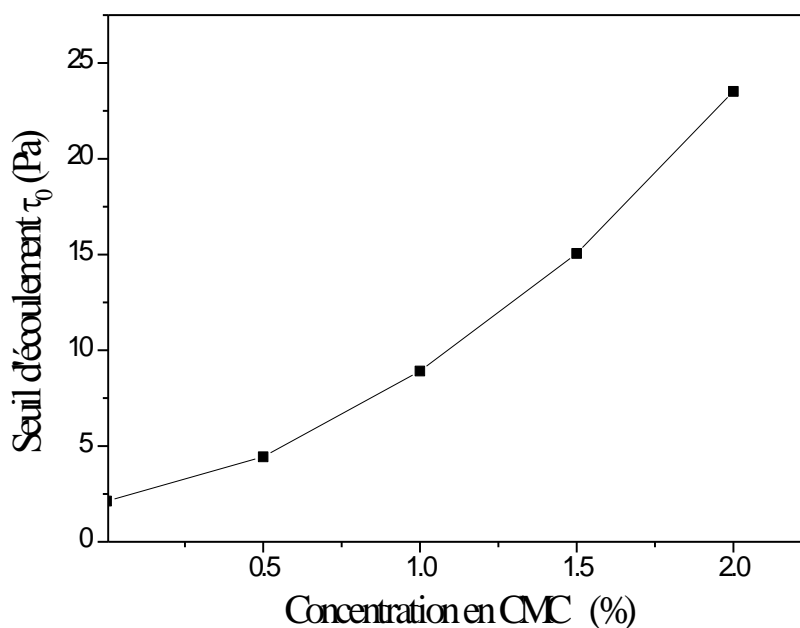


Figure V.2 : Variation du seuil d'écoulement de bentonite (4%)-CMC en fonction de la concentration massique en CMC (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2%)

Nous avons observé sur la Figure V.2 une augmentation rapide du seuil d'écoulement avec la concentration du CMC ajouté. La contrainte seuil de la suspension de bentonite de Maghnia de (4%) est de l'ordre de 2 Pa. tandis que, pour un système bentonite- CMC (0.5%), elle est de l'ordre de 5 Pa, l'ajout davantage de polymères fait croître la contrainte seuil jusqu'à 23 Pa pour 2% de CMC dans une suspension de bentonite de Maghnia de 4%. Cette augmentation est attribuée aux cinétiques d'adsorption du CMC par les particules argileuses qui rendent la surface spécifique de la bentonite de Maghnia très rigide et provoque une augmentation du potentiel d'interaction physico-chimique entre les particules de bentonite. D'après M'bodj, O. et al (2004) [10], l'adsorption est assurée par les forces de van der Waals et les liaisons d'hydrogène.

En général, lorsqu'une macromolécule est adsorbée sur une surface colloïdale, elle interconnecte plusieurs particules (Figure V.3). Ce pontage interparticulaire conduit à une augmentation des propriétés viscoélastiques. Le phénomène de pontage se produit lorsque la macromolécule adsorbée peut s'étendre suffisamment loin de la surface de la particule jusqu'à une distance où la répulsion électrique opère [12]. Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la concentration du polymère ajouté. L'analyse de la distribution granulométrique des différents systèmes bentonite (5%)-CMC (0.5 et 1%) effectué par Benchabane, A., & Bekkour, K. (2004) [33], montrent que la présence du polymère CMC GV, même à faible concentration, provoque une augmentation du nombre de particules de petite taille et réduit le pourcentage des grandes particules. De plus, des particules, plus grandes que celles présentes dans la suspension de bentonite de base, sont observées ($>100 \mu\text{m}$). Il s'agirait de particules d'argile (ou agglomérats) enrobées par le polymère dont la structure est suffisamment ferme pour résister au cisaillement induit par l'agitation. Dans le même cadre d'étude, ils n'ont pas observé l'apparition des grandes particules (de taille supérieure à $100 \mu\text{m}$), même à des concentrations plus élevées (3%) de CMC de faible masse moléculaire [9, 32].

Ces observations montrent que les macromolécules de CMC enrobent les particules et les agrégats de particules argileuses, et créent un réseau à travers l'enchevêtrement et les liaisons développées au repos qui se traduit par la contrainte seuil, indiquant, ainsi, qu'une force plus

importante est nécessaire pour initier l'écoulement du fluide. La rigidité du réseau développé s'accroît en fonction de la concentration du CMC.

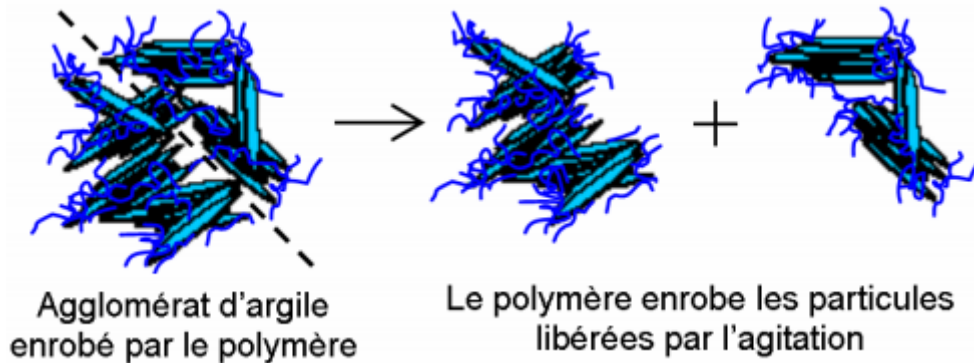


Figure V.3 : Schéma représentatif des particules de bentonite enrobées par le CMC [13]

La figure V.4 présente l'évolution de l'indice de consistance et d'écoulement des mélanges bentonite de base-CMC avec la concentration massique en CMC. Nous remarquons une diminution de l'indice d'écoulement et une forte augmentation de l'indice de consistance des mélanges en fonction de l'augmentation de la concentration du carboxyméthyl ajouté.

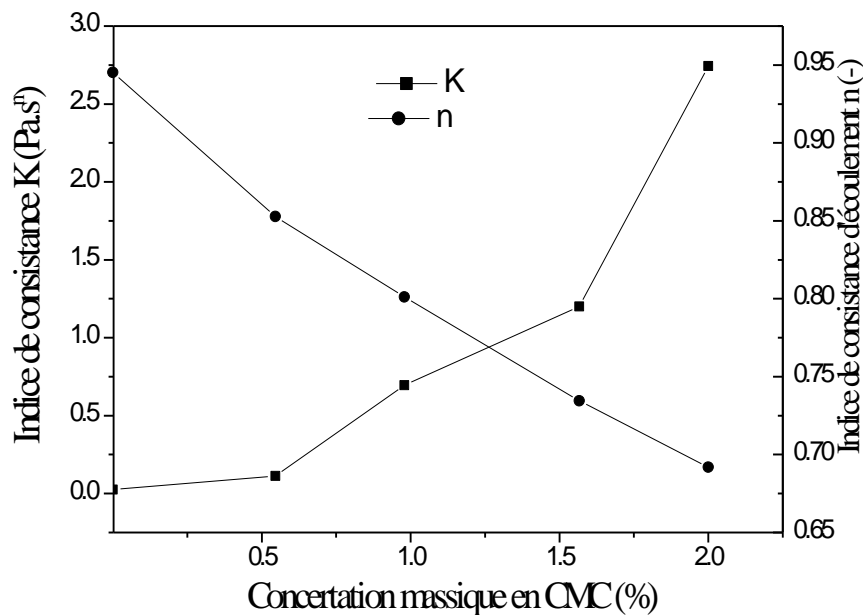


Figure V.4 : Variation de l'indice de consistance et d'écoulement de bentonite (4%)-CMC en fonction de la concentration massique en CMC (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2%)

La croissance remarquable de l'indice de consistance est due à l'augmentation des frottements causés par les interactions produites entre les particules solides dans le système étudié. L'augmentation de la concentration en CMC provoque une augmentation de la densité des particules en suspension dans le mélange eau-bentonite-CMC. Dans ce cas, les interactions entre les particules d'argile et de polymère s'intensifient et les mouvements dans le milieu dispersant deviennent plus difficiles. Ce qui se traduit sur la Figure V.4, par la diminution de l'indice d'écoulement.

Dans le cas des mélanges bentonite-CMC où le pH des systèmes est basique (de 9.5 à 10.5), les faces et les bords des particules argileuses sont chargés négativement. Les interactions entre les particules d'argile chargées négativement et le polymère anionique peut être résumé à l'une des trois possibilités suivantes : (i) l'échange ionique se produit entre les ions OH⁻ des surfaces d'argile et la partie anionique du polymère, (ii) des liaisons hydrogène peuvent se former entre les particules d'argile et les chaînes de polymère ou (iii) les cations existants au début dans les espaces interfoliaires peuvent établir des ponts électrostatiques entre la partie anionique de polymère et la surface des particules d'argile [7, 32, 33].

Notons que des résultats similaires ont été présentés préalablement par plusieurs auteurs [9, 10, 33, 34]. Benchabane, A., et Bekkour, K. (2004) [7, 31], ont effectué une étude rhéologique en régime permanent sur des mélanges constitués de CMC ($7 \cdot 10^5$ g/mol) et de la bentonite (5%) en présence d'eau, montrent une augmentation drastique de toutes les propriétés rhéologiques de la suspension de bentonite (y compris la contrainte seuil) avec l'addition du CMC. Et que les courbes d'écoulement obtenues sont décrites par le modèle d'Herschel-Bulkley. Les travaux menés ultérieurement par Kaouther.B.A et al (2010) [9] ont montré que le mélange contenant la bentonite purifiée à 5% et le CMCHV à 1% préparé après 24 heures affirme les mêmes résultats. Tandis que l'étude de Benyounes, K. et al (2007) [11, 28], sur l'effet de la masse moléculaire sur le comportement rhéologique du mélange bentonite (3%)-CMC, montre un comportement fluidifiant sans contrainte seuil (un comportement à loi de puissance) pour les différentes masses moléculaires.

Benslimane.A et al (2013) [35] ont étudié la rhéologie des mélanges de bentonite de 5% et de CMC (0.5 et 1%). Ils ont montré que toutes les solutions étudiées présentent un comportement rhéofluidifiant à seuil. Dans le même contexte, Benmounah.A et al (2017) [37] ont conduit des essais en écoulement sur des systèmes contenant la bentonite de Maghnia (3%) et le CMC (0.1, 0.25, 0.5, 1 et 2%). Ils ont observé que l'augmentation de la concentration de CMC engendre une augmentation de la viscosité apparente et la disparition de la contrainte seuil. Récemment Amel.H.A et al (2018) [36] ont conduit une étude comparative sur l'effet de plusieurs polymères sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite d'Iraq. Les auteurs remarquent que l'ajout du CMC aux suspensions de bentonite provoque l'accroissement des propriétés rhéologiques du système (la viscosité et la contrainte seuil).

V.1.3 Etude de la viscoélasticité du système bentonite-CMC

Afin d'étudier l'effet de l'ajout de carboxyméthylcellulose sur le comportement viscoélastique des suspensions de bentonite de Maghnia, des essais dynamiques ont été effectués sur le mélange bentonite de base-CMC. Les essais dynamiques sont réalisés pour une fréquence constante de 1 Hz. Des essais de fluage ont été aussi réalisés en appliquant une contrainte constante $\tau = 1 \text{ Pa}$ pendant un temps $T = 120$ secondes avec une recouvrance de 120 secondes.

V.1.3.1 Essais d'oscillation

L'évolution du module élastique G' et visqueux G'' en fonction de la contrainte pour différentes concentrations en CMC ajouté à la bentonite de base est illustré sur la Figure V.5.

Pour des contraintes inférieures à la contrainte critique, Il est clair pour toutes les formulations étudiées que le module élastique est supérieur au module visqueux, ainsi qu'ils présentent, presque, des valeurs constantes pour la même concentration. Ceci signifie que les mélanges bentonites de base-CMC se comportent comme un solide élastique. Sur la Figure V.5, on peut également remarquer que l'addition de CMC à la suspension de bentonite de Maghnia de base augmente l'élasticité du système colloïdal combiné, c'est-à-dire que les modules de conservation et de perte augmentent avec l'augmentation de CMC. Pour les concentrations de CMC de 0.5, 1 et 1.5%, on note que les modules

complexes présentent des courbes presque superposées (pour des contraintes inférieures à la contrainte critique).

Au-delà de la contrainte critique, qui est dépendante de la concentration massique en CMC ajouté à la bentonite de base, le module visqueux G'' devient supérieur au module élastique G' et le mélange se présente dans un état visqueux. Ceci indique la transition du comportement d'un solide élastique à un comportement d'un liquide. Au-delà de cette valeur critique de la contrainte de cisaillement, le fluide commence à s'écouler. Les deux modules chutent et le module visqueux prédomine. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par les courbes d'écoulement.

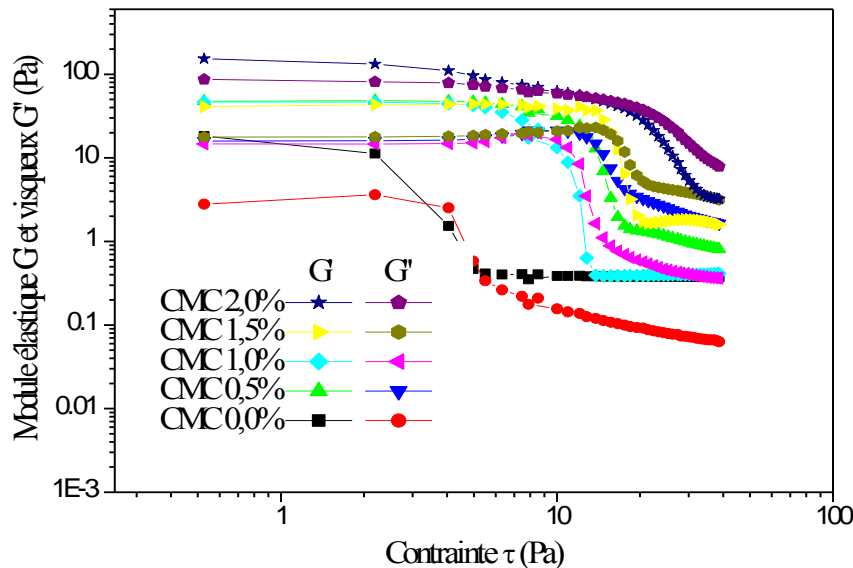


Figure V.5 : Evolution du module élastique et visqueux des mélanges bentonite de base-CMC en fonction de la contrainte à 1Hz (Concentration en CMC de 0,5 ; 1 ; 1,5 ; et 2%).

L'analyse des courbes, sur la Figure V.5, des modules complexes montre clairement l'augmentation du caractère viscoélastique des suspensions de bentonite de Maghnia obtenue après l'addition du polymère anionique (le carboxyméthylcellulose), cet effet étant d'autant plus marqué que la concentration en polymère augmente. C'est-à-dire que l'augmentation de la concentration en polymère conduit au renforcement de la structure interne du système qui est marqué par le caractère élastique.

Lorsque les macromolécules du CMC sont ajoutées au système étudié, ces dernières sont adsorbées sur les surfaces des particules argileuse bentonite, détruisant, ainsi, le réseau tridimensionnel de la bentonite et crée un nouveau réseau dans lequel les interactions entre les chaînes de polymère, qui enrobe les particules et les agrégats argileux, sont dominantes. Ce qui amène à un système colloïdal viscoélastique dominé par le comportement du polymère.

Des résultats similaires ont été présentés par Benchabane, A. (2006) [13] dans son travail de thèse. Les essais dynamiques conduits sur des systèmes contenant la bentonite (6%) et le CMC (0,5 et de 1%). Il a constaté que le module visqueux G'' est inférieur au module élastique G' sur toute la gamme de fréquences étudiées. Ce qui est caractéristique d'un comportement intermédiaire viscoélastique qui s'accroît avec l'addition de CMC dans le système. Il a montré, également, que le comportement élastique des suspensions de bentonite et des mélanges bentonite – CMC est plus visible à partir de 4% de bentonite. Ce qui caractérise un comportement à forte dominante élastique.

L'étude de Kaouthar.b.a (2010) [38] sur des suspensions de bentonite de 5% avec le carboxyméthylcellulose montre les mêmes constatations. Le module élastique domine, les deux modules sont indépendants de la contrainte jusqu'à une certaine valeur critique au-delà de laquelle, ils chutent. Quand la concentration de CMC HV augmente, l'élasticité du fluide augmente aussi. Elle a également constaté que la fréquence n'influe pas beaucoup sur les modules.

V.1.3.2 Essais de fluage

Dans les tests de fluage-recouvrance on enregistre la variation de la complaisance élastique. Pour cela on procède à un pré-cisaillement du fluide à une vitesse de cisaillement de 600 s^{-1} pendant 120s, puis on le laisse au repos pendant 120s. Après le temps de repos on appliquant une contrainte constante $\tau = 1 \text{ Pa}$ pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire (une contrainte appliquée inférieure au seuil d'écoulement) pendant un temps $t=120\text{s}$ et en enregistrant l'évolution au cours du temps de la complaisance élastique, ou déformation par unité de contrainte, $J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau}$, pendant la phase de fluage. À $t=120 \text{ s}$ la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la complaisance élastique pendant la phase de recouvrance pendant un temps de 120 s.

L'évolution de complaisance pendant la phase de fluage et recouvrance en fonction du temps de bentonite de Maghnia seul et des mélanges bentonite de Maghnia-CMC sont illustré sur la Figure V.6.

Nous remarquons sur la Figure V.6 une diminution de la complaisance élastique avec l'augmentation de la concentration en CMC, ce qui caractérise un comportement du type solide élastique. Donc, l'augmentation de la concentration du carboxyméthylcellulose dans la solution de bentonite de Maghnia renforce la force de cohésion entre les chaînes polymériques et les particules argileuses.

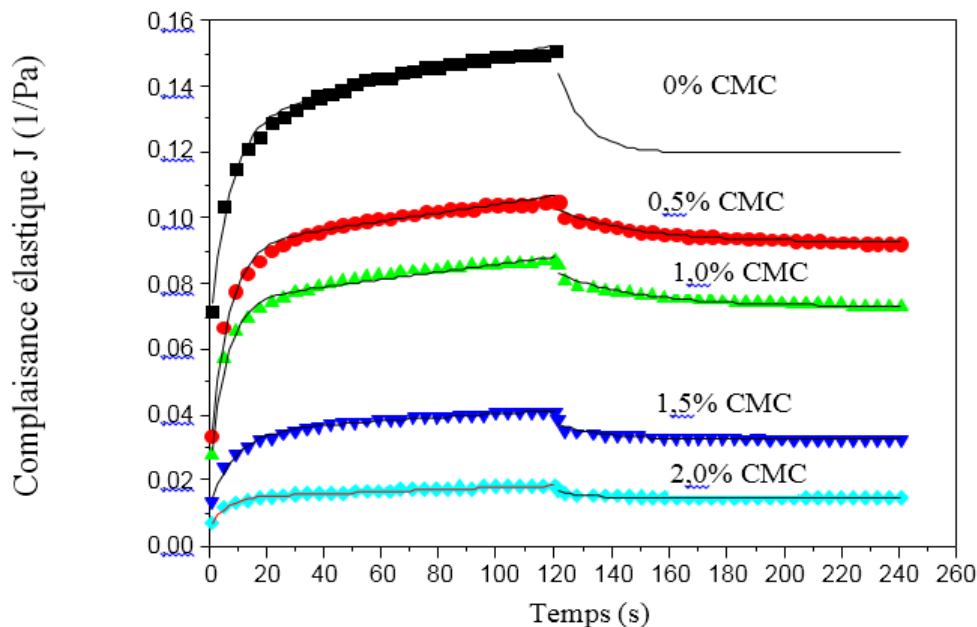


Figure V.6 : Courbes de fluage-recouvrance bentonite de Maghnia-CMC (concentrations 0, 0.5, 1, 1.5 et 2%)

Au début du fluage, on remarque une réponse instantanée suivie d'une réponse retardée. Le comportement des systèmes bentonite-CMC est celui d'un gel élastique. La suspension de bentonite son additif présente une valeur de complaisance élastique instantanée de l'ordre de 0.069 Pa^{-1} , c'est-

à-dire une élasticité de l'ordre de 14 Pa. Tandis qu'après l'ajout du CMC, le système présente une complaisance instantanée plus faible (0.006), c'est-à-dire une élasticité de l'ordre de 166 Pa.

L'analyse des courbes de fluage représentées sur la Figure V.6 montre clairement l'augmentation du caractère viscoélastique de la suspension de bentonite de base obtenue après l'addition d'additif anionique (CMC), cet effet étant d'autant plus marqué que la concentration en polymère augmente. Cela est en parfait accord avec les résultats des mesures en écoulement permanent et en oscillation.

L'analyse des résultats obtenus montre qu'un modèle analogique de Kelvin-Voigt généralisé constitué par l'assemblage d'un liquide de Maxwell (amortisseur en série avec un ressort) et un certain nombre de solides de Kelvin-Voigt (amortisseur en parallèle avec un ressort) peuvent représenter de manière satisfaisante le comportement viscoélastique des systèmes étudiés. La complaisance pendant la phase de fluage de ce modèle s'écrit alors [6] :

$$J_F(t) = J_0 + \sum_{i=1}^N J_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta_i}}\right) + \frac{t}{\eta_0} \quad (\text{Eq.V.1})$$

La complaisance pendant la phase de recouvrance est donnée par l'équation (V.6) :

$$J_R(t) = \frac{t_1}{\eta_0} + \sum_{i=1}^N J_i \left(e^{\frac{t_1}{\theta_i}} - 1\right) e^{-\frac{t}{\theta_i}} \quad (\text{Eq.V.2})$$

Où : Avec : $\theta_i = J_i \eta_i$, $i=1,2,\dots,N$ le temps de retard du i^{eme} solide de Kelvin-Voigt et N : nombre de solides de Kelvin-Voigt, (pour notre cas N=1), J_0 la complaisance élastique instantanée à $t=0$, η_0 la viscosité newtonienne correspondant au régime permanent et J_i complaisance élastique retardée du i^{eme} éléments de Kelvin-Voigt. Les lignes continues dans la Figure V.6 représentent l'ajustement des courbes de fluage-recouvrance par le modèle de Kelvin-Voigt. Les tableaux V.2 résumant les valeurs des paramètres du modèle Kelvin-Voigt généralisé en fonction de la concentration massique en polymère ajoutée à la bentonite de Maghnia.

Tableau V.2 : paramètres du modèle Kelvin-Voigt en fonction de concentration massique en polymère ajoutée à la bentonite de base

| Fluage | | | | | |
|--------------------|--------------|--------------|-----------------|----------------|-----------|
| C (%) | J_0 (1/Pa) | J_1 (1/Pa) | η_0 (Pa.s) | θ_1 (s) | R^2 (-) |
| 0,0 | 0.069 | 0.061 | 5325,10 | 117,94 | 0,990 |
| 0,5 | 0.030 | 0.060 | 7864,12 | 102,58 | 0,991 |
| 1 | 0.024 | 0.050 | 8903,98 | 110,27 | 0,997 |
| 1,5 | 0.013 | 0.021 | 18923,80 | 411,04 | 0,993 |
| 2 | 0.006 | 0.008 | 31876,99 | 640,19 | 0,990 |
| Recouvrance | | | | | |
| C (%) | J_1 (1/Pa) | | η_0 (Pa.s) | θ_1 (s) | R^2 (-) |

| | | | | |
|-----|-------|---------|-------|-------|
| 0,0 | 0,01 | 1218,37 | 49,97 | 0,996 |
| 0,5 | 0,008 | 1544,26 | 37,28 | 0,995 |
| 1 | 0,007 | 1966,15 | 44,61 | 0,993 |
| 1,5 | 0,003 | 4392,32 | 26,56 | 0,987 |
| 2 | 0,001 | 9714,42 | 16,24 | 0,971 |

V.2 Caractérisation physico-chimique et rhéologique des systèmes bentonite-Poly salt

Le polymère utilisé dans ce travail (Poly-salt) est conçu pour réduire la perte de circulation de toutes les boues à base d'eau. Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur la rhéologie des systèmes bentonite-Poly-salt avec pour objectif de comprendre le lien de la structure de ces suspensions de mélanges via la contrainte seuil, la viscosité et les modules viscoélastiques.

V.2.1 Analyse granulométrique

Afin d'éviter la formation d'agrégats lors des mesures, des analyses granulométriques ont été effectuées sur les échantillons de la bentonite de Maghnia et de poly salt utilisé par l'intermédiaire d'un granulomètre de type laser Mastersizer-2000-, Malvern Instrument-Ltd UK-, à température ambiante.

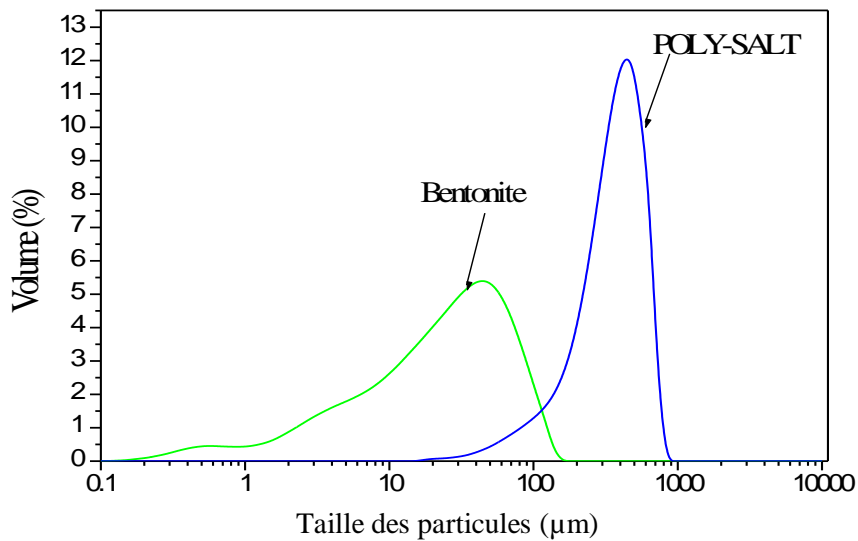


Figure V.7 : Distribution granulométrique de la bentonite et du poly-salt

Nous avons observé sur la Figure V.7 que les tailles de particules de bentonite comprises entre 1 et 138 µm ont été trouvées avec une distribution symétrique centrée à environ 46 µm, et les tailles de particules de polymère Poly-salt comprises entre 17 et 830 µm ont été trouvées avec une distribution symétrique centrée à environ 455 µm. Nous avons également observé que la distribution volumique maximale du Poly-salt est supérieure à la distribution volumique maximale de la bentonite.

V.2.2 Caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-Poly-salt

Cette partie consiste à étudier expérimentalement la rhéologie des systèmes bentonite de Maghnia-Poly-salt dans le but de comprendre la nature des interactions microscopiques à travers les différents essais rhéologiques.

V.2.2.1 Formulation des systèmes bentonite- Poly-salt

Pour la préparation des mélanges eau-bentonite- Poly-salt (Tableau V.3), le protocole expérimental et le mode préparatoire des systèmes eau-bentonite-Poly salt sont similaires à ceux des systèmes bentonite-CMC, avec des concentrations de Poly-salt de (0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 and 1wt%).

Les mesures rhéologiques ont été réalisées en utilisant un rhéomètre à couple contrôlé (Discovery Hybride Rhéometer DHR2 de TA instrument), équipé d'une géométrie cône-plan (diamètre : 60 mm ; angle : 2° ; écartement : 54 µm). Il dispose d'un système de contrôle de température Peltier qui permet d'avoir une réponse très rapide à tout changement de plage de températures entre -40 à 150°C. Afin d'éviter les changements de composition lors des mesures dues à l'évaporation de l'eau, un piège à solvant a été placé autour de la géométrie de mesure. Un pH moyen compris entre 9,6 et 11,5 a été mesuré.

Tableau V.3 : Formulation des systèmes bentonite–eau– Poly-salt

| L'échantillon | Bps1 | Bps 2 | Bps 3 | Bps 4 | Bps 5 |
|------------------------------|------------------|--------------------|-------------------|--------------------|------------------|
| M _{bentonite} (g) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| M _{Poly-salt} (g) | 0 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1 |
| M _{eaux} (g) | 96 | 95.6 | 95.4 | 95.2 | 95 |
| Pourcentage de Poly-salt (%) | 0 % Poly-salt | 0.4 % Poly-salt | 0.6% Poly-salt | 0.8 % Poly-salt | 1 % Poly-salt |

V.2.2.2 Effet de l'ajout de Poly-salt sur l'écoulement de bentonite

Les courbes d'écoulement de la suspension de bentonite (4%) contenant les différentes concentrations de Poly-salt (0 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 et 1%) sont illustrées dans la Figure V.8.

La variation de la contrainte de cisaillement (τ) en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) à différentes concentrations de Poly-salt de 0 à 1 % ajouté dans la suspension de bentonite montre clairement deux comportements séparés par un taux de cisaillement critique : un comportement non newtonien après une limite d'élasticité suivie d'un comportement plastique (Figure V.8). Les données expérimentales ont été ajustées par le modèle de Cross modifié (Eq.V.3) développé par Grassi et al (1996).

$$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \dot{\gamma} + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty) \dot{\gamma}}{1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^m} \tag{Eq.V.3}$$

Où (τ_0) est la contrainte seuil, (η_0) est la viscosité à taux de cisaillement nul (plateau newtonien inférieur), (η_∞) est la viscosité à taux de cisaillement infini (plateau newtonien supérieur), (λ_c) est un temps caractéristique et (m) est un exposant sans dimension.

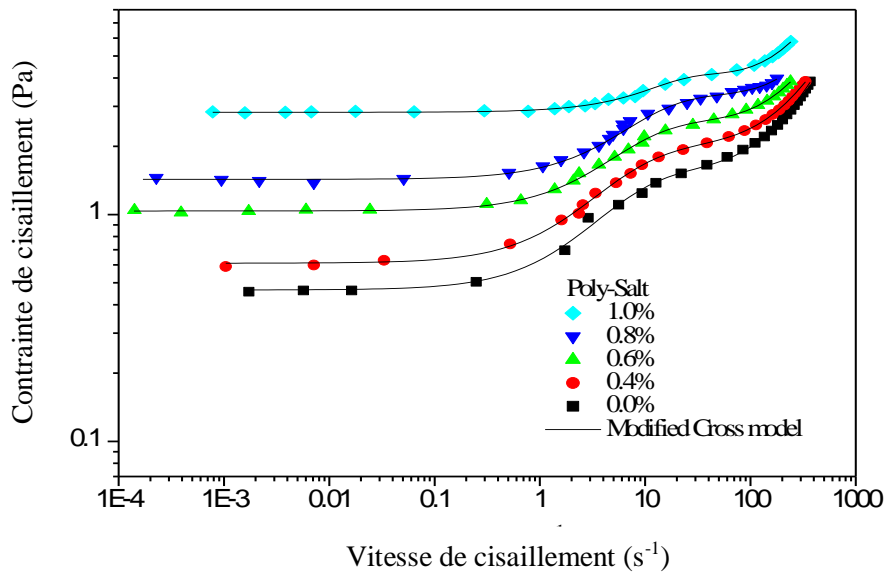


Figure V.8 : Courbes d’écoulement du mélange bentonite– Poly-salt ajustées par le modèle Cross modifié.

À partir de ces courbes, il est clair que la contrainte de cisaillement augmente avec l’augmentation de la concentration de Poly-salt, indiquant qu’une force plus importante est nécessaire pour initier l’écoulement du fluide. Cette augmentation est attribuée au Poly-salt hautement enchevêtré, qui peut lier des particules de bentonite et par conséquent, un réseau tridimensionnel est formé dans tout le système du fluide. L’ajout du Poly-salt dans les suspensions de bentonite permet le recouvrement progressif des particules de bentonite réduisant ainsi les interactions particule-particule et favorisant les interactions particule-additif.

Les Figure (V.9 et V10) montrent la variation des paramètres du modèle de Cross modifié pour les systèmes de mélanges bentonite-Poly-salt en fonction de différentes concentrations de Poly-salt ajouté à la suspension de bentonite de Maghnia.

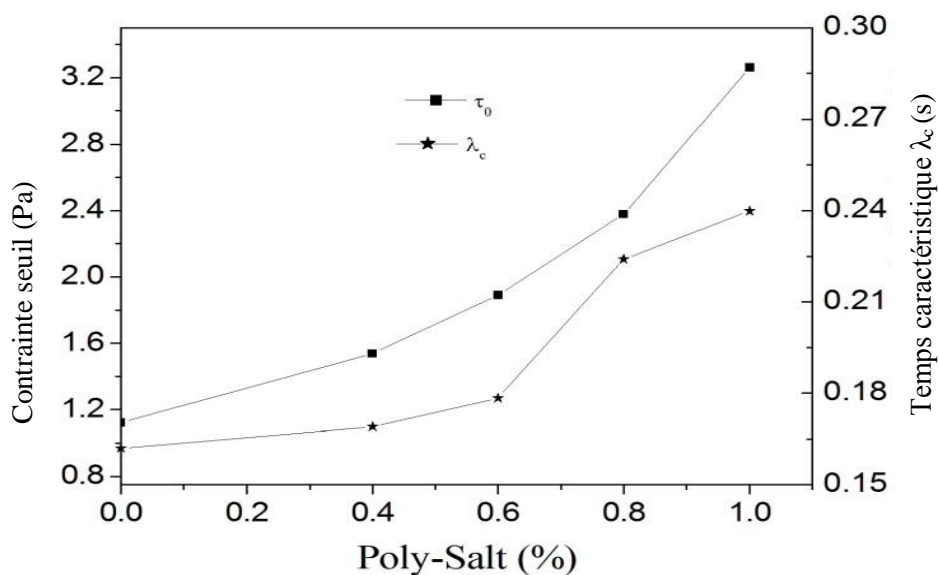


Figure V.9 : Variation de la contrainte seuil et du temps caractéristique du système Poly-salt - eau- bentonite à différentes concentrations de Poly-salt (0, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 %).

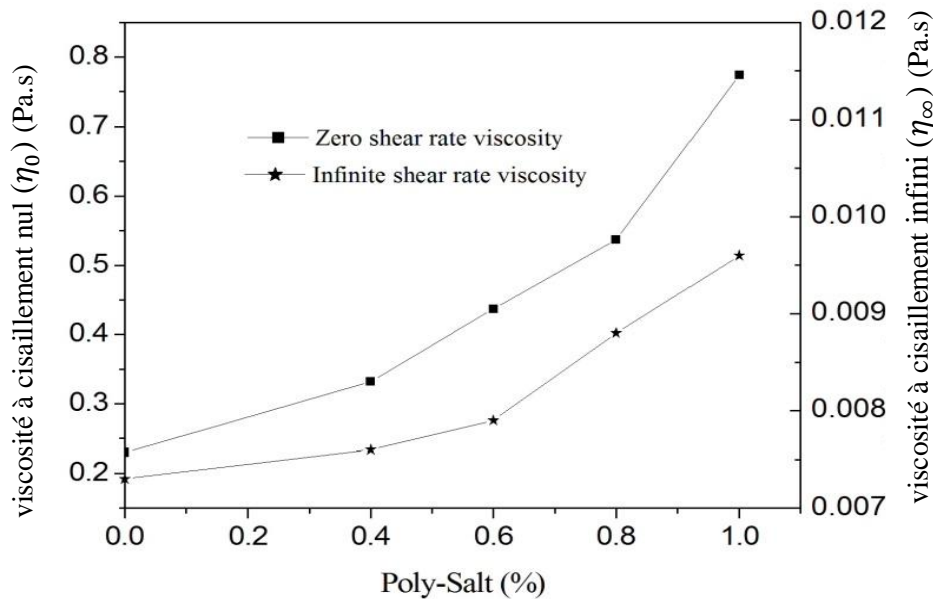


Figure V.10 : Variation de la viscosité à taux de cisaillement nul (η_0) et de la viscosité à taux de cisaillement infini (η_∞) du système Poly-salt-bentonite à différentes concentrations de Poly-Salt (0,0,0,4, 0,6, 0,8 et 1%).

On observe sur les Figure (V.9 et V10), une augmentation rapide de la contrainte seuil (τ_0), de la viscosité à cisaillement nul (η_0) et la viscosité à cisaillement infini (η_∞) avec l'augmentation de la concentration du Poly-salt. L'augmentation de ces paramètres est due à l'adsorption des chaînes de polymère de Poly-salt sur les surfaces des particules de bentonite de Maghnia. Cette adsorption rend la surface spécifique de la bentonite très rigide et provoque une augmentation de l'interaction entre les particules de bentonite. La taille élevée des particules de Poly-salt provoque l'augmentation des interactions hydrodynamiques interparticulaires, qui provoquent par la suite l'augmentation de la contrainte seuil (τ_0) et de la viscosité dans les systèmes Poly-salt-bentonite. L'augmentation de des paramètres rhéologiques du mélange peut être due, également, aux liaisons hydrogène construites entre l'hydrogène et l'hydroxyle de l'argile.

Selon Hammadi.L et al (2014) [15], Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration d'un polymère non ionique dans les suspensions de bentonite, les chaînes de polymère forment un réseau d'agrégats et de particules pour former une structure de type gel. Les interactions entre les particules de bentonite et le polymère permettent le renforcement de la rigidité et de la consistance du mélange, qui provoque par la suite l'augmentation de la contrainte seuil (τ_0) et de la viscosité du système. De plus, Abu-Jdayil B (2011) [16] a expliqué que l'augmentation de la contrainte seuil est une conséquence directe d'un réseau tridimensionnel interconnecté de floccs.

D'après les résultats obtenus par les essais en écoulement, on peut constater que l'addition de petites quantités de poly salt de 0,4 à 1% à la suspension de bentonite de Maghnia de base augmente considérablement la viscosité et la contrainte seuil du mélange, ce qui permet aux fluides de forage de transporter davantage de déblais et de mieux les suspendre pendant l'arrêt de circulations des boues de forage. Par conséquent, cette formulation de fluide de forage est très performante dans le cas de forage des zones à pertes et les drains horizontaux pour améliorer le nettoyage et le transport des déblais.

V.2.2.3 Boucle d'hystérésis de suspension de bentonite – Poly-salt

Les tests des boucles d'hystérésis comportent quatre étapes : l'historique des contraintes a été minimisé en pré cisailant l'échantillon à 4 Pa pendant 120 s, ensuite, les échantillons ont été maintenus au repos pendant 10 minutes afin de récupérer leurs structures initiales. Puis, la contrainte de cisaillement a été augmentée linéairement de 0 à la contrainte de cisaillement maximale en 600 s. par la suite, l'échantillon est cisailé à la contrainte de cisaillement maximale pendant 120s, enfin cette contrainte de cisaillement est diminuée linéairement jusqu'à 0 Pa en 600 s. Les boucles d'hystérésis de la suspension de bentonite-Poly-salt avec différentes concentrations de Poly-salt (0 %, 0,4 %, 0,6 % et 0,8 %) dans la suspension de bentonite sont illustrées à la (Figure V.11).

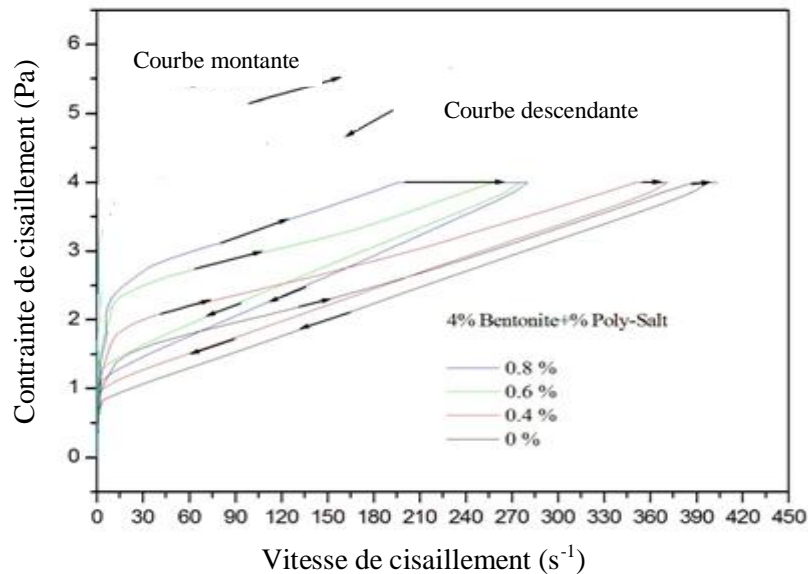


Figure V.11 : Boucle d'hystérésis du système Poly-salt - eau-bentonite à différentes concentrations de Poly-salt (0,0.4, 0.6 et 0.8%).

On peut voir sur la (Figure V.11) qu'avec les concentrations de Poly-salt étudiées dans les systèmes Poly-salt-bentonite, les courbes descendantes sont sous les courbes ascendantes qui représentent un comportement thixotrope.

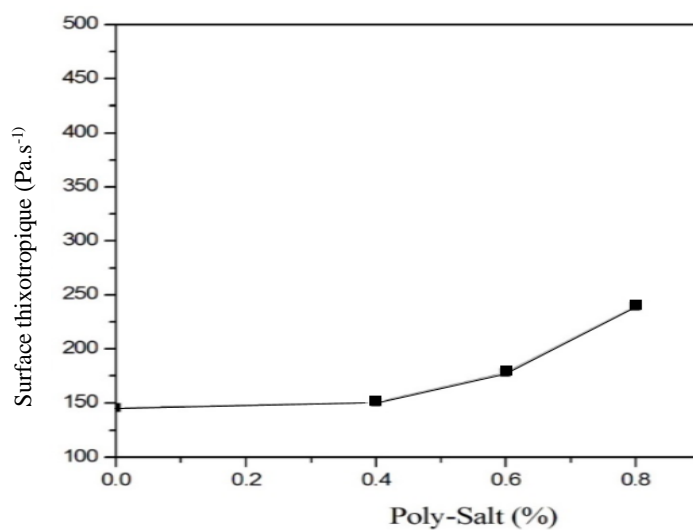


Figure V.12 : La surface thixotropique du système Poly-salt-bentonite en fonction du Poly-salt ajouté.

Afin d'évaluer l'effet du polymère (Poly-salt) sur la thixotropie du système Poly-salt - eau-bentonite, nous avons estimé l'aire entre les courbes ascendantes et descendantes. La Figure V.12 présente l'aire des boucles d'hystérésis de la suspension de bentonite en fonction de la concentration de Poly-salt. Il est clair que le degré de thixotropie augmentant avec l'augmentation de la concentration de Poly-salt dans les boues de forage à base d'eau, ce comportement pourrait s'expliquer par l'augmentation du degré de floculation causée par le Poly-salt [15]. Selon Shaikh S.M et al (2017) [16] l'augmentation du degré de floculation améliore la stabilité du système Poly-salt-eau-bentonite.

V.2.2.4 Évolution de la viscosité apparente sous cisaillement constant et détermination du paramètre structural du système Poly-salt-bentonite

Après un temps de repos de 600 s (temps pendant lequel l'échantillon est laissé au repos sous géométrie), les échantillons ont été cisailés pendant 180 s à différents taux de cisaillement constants (25 et 50 s⁻¹) à température constante (20 ± 0,2 °C un nouvel échantillon frais a été utilisé pour chaque taux de cisaillement appliqué afin d'éviter toute évolution irréversible des échantillons.

Les (Figure V.13 et V.14) montrent la variation de la viscosité apparente en fonction du temps pour des taux de cisaillement constants (25 s⁻¹ et 50 s⁻¹) à différentes concentrations de Poly-salt (0, 0,2, 0,4, 0,6 et 0,8 %) ajouté aux systèmes bentonite-Poly-salt.

Pour tous les systèmes étudiés de Poly-salt-bentonite et les deux taux de cisaillement, la viscosité diminue significativement avec le temps de cisaillement, en particulier dans les phases initiales du cisaillement. Après environ 100 s de cisaillement pour un cisaillement de 25 s⁻¹ appliqué sur les mélanges et après environ 120 s de cisaillement pour un cisaillement de 50 s⁻¹ appliqué sur les mélanges, la viscosité tend vers une valeur d'équilibre. Par conséquent, l'état d'équilibre du système Poly-salt-bentonite dépend du taux de cisaillement appliqué au système. Afin de déterminer l'évolution structurale du système bentonite-Poly-salt, nous avons appliqué le modèle cinétique structural (SKM) développé par Nguyen et al (1998) [17] (Eq.V.4),

$$\left(\frac{\eta-\eta_e}{\eta_0-\eta_e}\right)^{1-n} = (n-1)kt + 1 \quad (\text{Eq.V.4})$$

Où (η_0) est la viscosité apparente initiale à t=0 (état structuré), (η_e) est la viscosité apparente d'équilibre lorsque t → ∞ (état déstructuré).

Notez que (η_0) et (η_e) sont des fonctions du taux de cisaillement appliqué uniquement [18], et $\lambda(t, \dot{\gamma}) = \frac{\eta-\eta_e}{\eta_0-\eta_e}$ est le paramètre structural compris entre une valeur de l'unité pour un temps de cisaillement nul et l'équilibre structural $\lambda_e = \frac{\eta_e}{\eta_0}$ inférieur à l'unité. La viscosité apparente initiale et la viscosité apparente à l'équilibre ont été trouvées en ajustant les courbes de la viscosité en fonction du temps (Figure V.13 et V.14) par le modèle de second ordre SKM ((Eq.V.4) avec n=2).

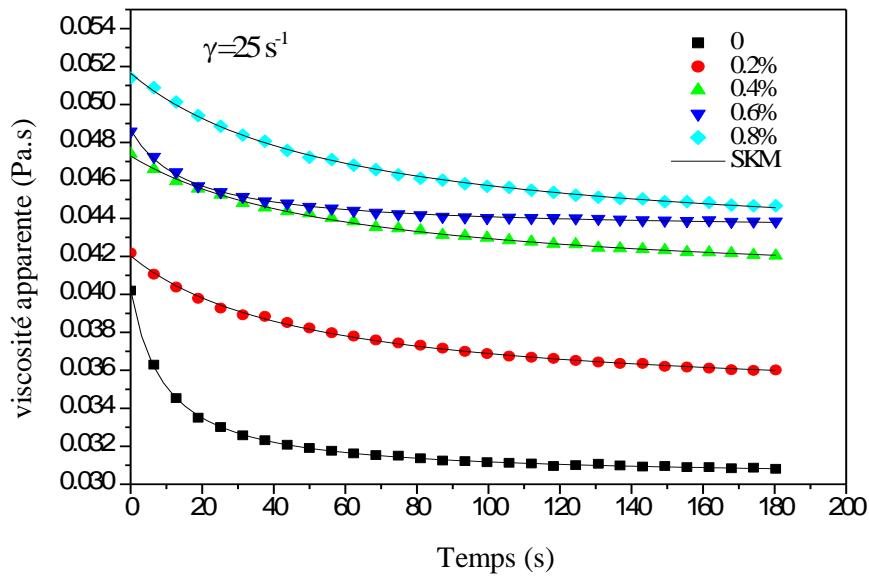


Figure V.13 : La viscosité apparente des mélanges Poly-salt eau-bentonite en fonction du temps de cisaillement pour différentes concentrations de Poly-salt ajouté, et pour un cisaillement constant 25 s-1.

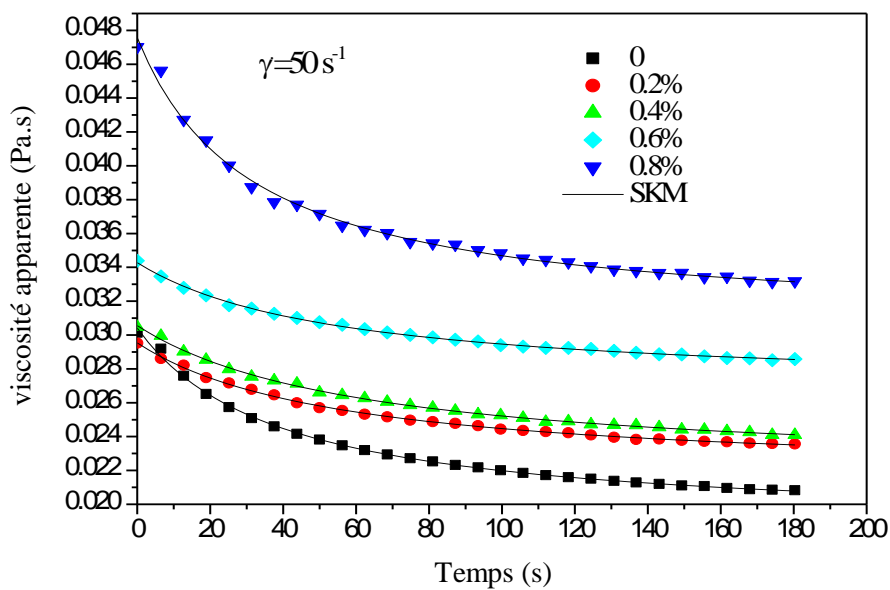


Figure V.14 : La viscosité apparente des mélanges Poly-salt-bentonite en fonction du temps de cisaillement pour différentes concentrations de Poly-salt ajouté, et pour un cisaillement de 50 s-1.

Une bonne concordance a été trouvée entre les résultats ajustés du modèle (ligne continue) et les données expérimentales de viscosité apparente pour toutes les quantités de Poly-salt ajoutées dans le système Poly-salt-bentonite et pour les deux taux de cisaillement appliqués.

La Figure V.15 montre la variation de la constante de vitesse (k) et du paramètre structurel d'équilibre (λ_e) en fonction de la quantité de Poly-salt ajoutée dans le système Poly-salt-bentonite et pour les deux taux de cisaillement appliqués.

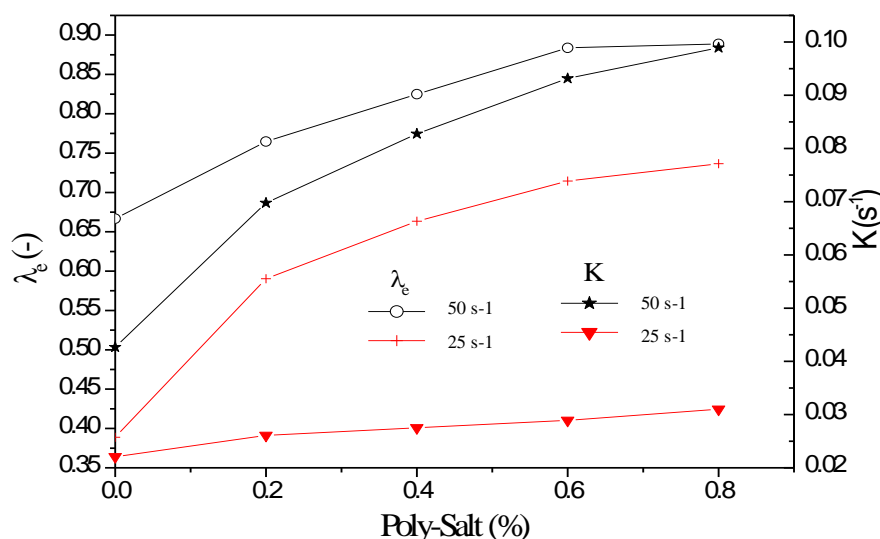


Figure V.15 : Variation de la constante de vitesse (k) et du paramètre structurel d'équilibre (λ_e) en fonction de la quantité de Poly-salt ajoutée au système Poly-salt-bentonite et pour les deux taux de cisaillement appliqués.

La constante de vitesse (k) peut être considérée comme une mesure du degré de thixotropie des systèmes étudiés. D'autre part, le rapport entre la viscosité à l'équilibre et la viscosité initiale peut être considéré comme un paramètre structurel d'équilibre. Nous avons observé sur la Figure V.15 une augmentation du degré de thixotropie avec l'augmentation de la quantité de Poly-salt dans le système Poly salt-bentonite. Cette augmentation entraîne une augmentation de la contrainte seuil et de la viscosité apparente du système Poly-salt-bentonite au repos [21]. Nous trouvons également que le paramètre structurel d'équilibre du système Poly-salt-bentonite augmente avec l'augmentation de la quantité de polymère ajoutée aux systèmes étudiés. Ce comportement pourrait s'expliquer par la floculation des particules du mélange dans l'eau à forte quantité de Poly-salt ajouté, qui est causé principalement par l'adsorption des chaînes de Poly-salt sur les particules argileuses à travers des liaisons hydrogène. Ainsi, dans ce cas, un réseau ou une structure est développé et conduit à une meilleure organisation des particules des mélanges au niveau microstructural [22].

Plusieurs auteurs [16, 40, 41] ont étudié les interactions entre les chaînes de polymère non ionique et les particules argileuses. Ils ont confirmé que le type d'interaction qui est à l'origine de cette interconnexion entre les particules polymériques et les particules argileuses est l'adsorption. C'est un phénomène physique permettant la fixation du polymère sur les particules argileuses. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de type Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène. L'adsorption de polymères sur les surfaces d'argile conduit généralement à un système stérique stable ou à une floculation par ponts ce qui a des conséquences sur la rhéologie et la stabilité du système. Dans le cas de macromolécules neutres, la fixation à la surface argileuse serait majoritairement due à la création de liaisons hydrogène. D'autres liaisons de type Van Der Waals sont également envisagées, ce qui est aussi le cas des mélanges Poly-salt-bentonite. Il est connu dans la littérature que lorsqu'un polymère à longues chaînes, tel que le Poly-salt, est ajouté à des suspensions colloïdales, ces molécules s'adsorbent simultanément sur deux ou plusieurs surfaces de particules. Cela forme ce que l'on appelle une floculation par pont de polymère, causant une augmentation des propriétés rhéologiques du système colloïdal.

V.2.2.5 Effet des électrolytes sur le comportement rhéologique des mélanges Poly-salt-bentonite

Les électrolytes sont ajoutés aux fluides de forage afin d’inhiber les argiles et pour faire face aux problèmes liés au forage des formations salines. Le forage à travers ces dernières peut réussir si et seulement si les propriétés des formations traversées, qui peuvent causer des instabilités, sont bien comprises. La nature et la concentration du sel à ajouter sont choisies en prenant en compte les caractéristiques des fluides contenues dans la formation (activité de l’eau de formation argileuse, dissolution des formations salines). Le degré de salinité de la phase aqueuse des fluides de forage est choisi en fonction des caractéristiques de la formation traversée.

En effet, Chenevert.M.E. (1989) [35], a montré que la force ionique de la phase aqueuse du fluide de forage doit être égale à celle de l’eau présente dans la formation traversée afin d’éviter toute réaction d’échange. Une diffusion de molécules d’eau vers la formation pourrait conduire à un gonflement des argiles et par suite à une déstabilisation des parois du puits et à l’inverse, une perte d’eau entraînerait une déstabilisation des parois du puits.

Dans cette partie, nous allons comparer entre l’effet de deux types du sel, CaCl_2 et le BaCl_2 sur le comportement rhéologique des systèmes contenant la bentonite de Maghnia (4%) et le Poly-salt (0.4%).

V.2.2.5.1 Effet du CaCl_2

Les courbes d’écoulement des systèmes bentonite-Poly-salt- CaCl_2 sont illustrées sur la Figure V.16. Le modèle de Herschel-Bulkley reproduit correctement le comportement rhéologique des mélanges bentonite-Poly-salt- CaCl_2 .

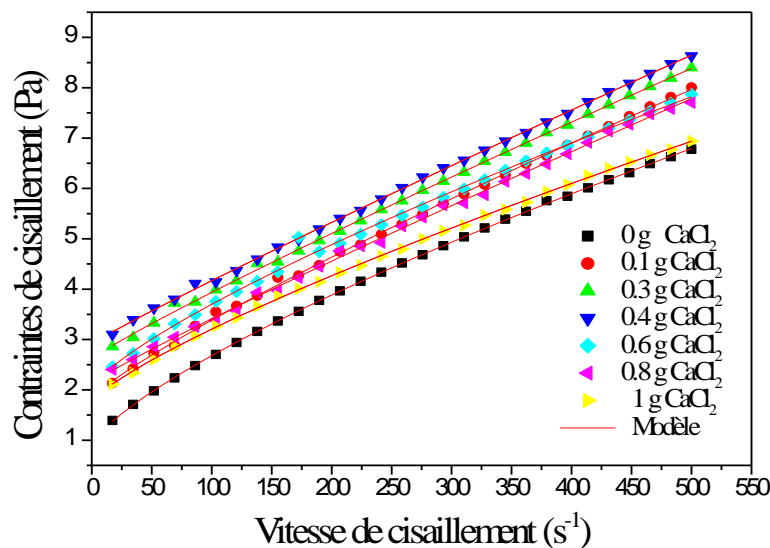


Figure V.16 : Courbes d’écoulement des mélanges bentonite-Poly-salt- CaCl_2

On remarque que l’ajout du CaCl_2 aux systèmes bentonite-Poly-salt n’affecte pas l’allure générale des rhéogrammes, mais affecte d’une façon remarquable les paramètres rhéologiques des suspensions étudiées. Les Figure V.17 et V.18 montrent l’évolution du seuil d’écoulement, de l’indice de consistance et d’écoulement en fonction de la dose de CaCl_2 .

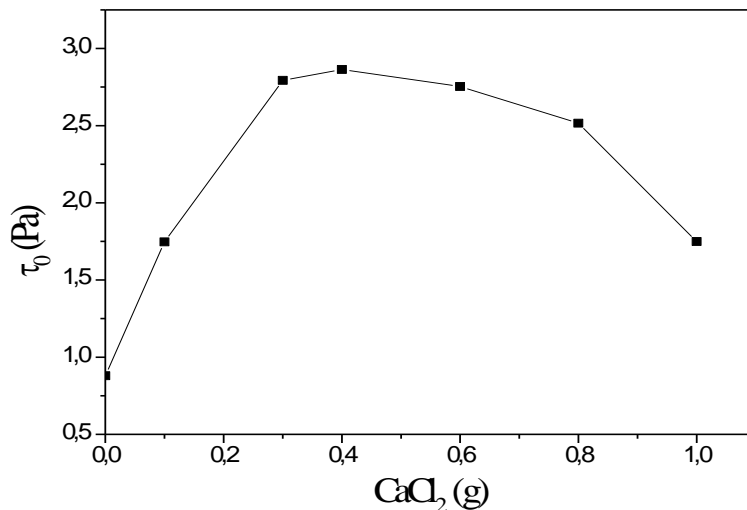


Figure V.17 : Variation du seuil d'écoulement du mélange bentonite-Poly-salt en fonction de l'ajout de CaCl₂.

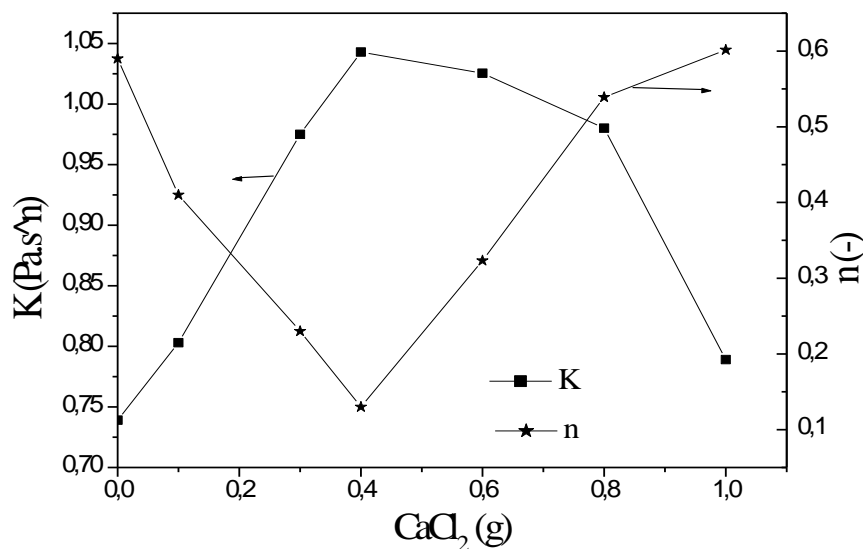


Figure V.18 : Variation de l'indice de consistance et d'écoulement du mélange bentonite-Poly-salt en fonction de l'ajout de CaCl₂.

Les figures montrent que la présence de CaCl₂ augmente le seuil d'écoulement, l'indice de consistance et diminue l'indice d'écoulement du mélange jusqu'à une dose critique de 0.4g de CaCl₂. À partir de cette dose, le seuil d'écoulement, l'indice de consistance diminue et l'indice d'écoulement augmente.

Ces résultats montrent que l'ajout du CaCl₂ jusqu'à une dose de 0.4g renforce le réseau tridimensionnel, ce qui entraîne une augmentation importante de la contrainte seuil. Au-delà de 0.4g de CaCl₂ ajouté aux systèmes bentonite-poly salt, le réseau développé présente une légère fragilisation conduisant à la diminution des paramètres rhéologique telle que la contrainte seuil et la consistance du fluide.

V.2.2.5.2 Effet BaCl₂

La Figure V.19 montre l'évolution du seuil d'écoulement, de l'indice de consistance et d'écoulement en fonction de la dose de BaCl₂. La figure montre que la présence de BaCl₂ augmente le seuil d'écoulement, l'indice de consistance et diminue l'indice d'écoulement du mélange jusqu'à une dose critique de 0.4g de BaCl₂. L'ajout davantage de BaCl₂ provoque la diminution du seuil d'écoulement, de l'indice de consistance et l'augmentation de l'indice d'écoulement du système bentonite-Poly-salt.

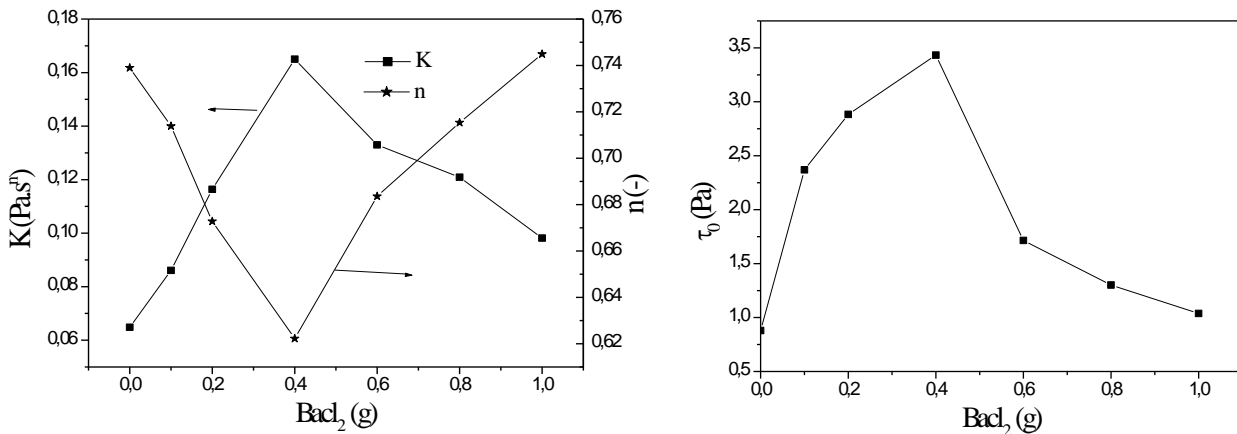


Figure V.19 : Variation du seuil d'écoulement, de l'indice de consistance et d'écoulement du mélange bentonite-Poly-salt en fonction de la dose de BaCl₂.

D'après les résultats obtenus, il est évident que l'addition du sel aux fluides de forage affecte les paramètres rhéologiques de différentes façons, quel que soit le type du sel utilisé. Cependant, le degré de variation de ces paramètres varie en fonction du type du sel. La contrainte seuil croît de façon significative lors de l'ajout du CaCl₂ jusqu'à une concentration de 0.4g. L'ajout de BaCl₂ affecte d'une façon remarquable la consistance du fluide, alors que l'ajout du CaCl₂ n'affecte pas la consistance de la même manière. Pour des doses de sel inférieure à 0.6 g, les deux types de sel étudié engendrent un renforcement du réseau tridimensionnel du système colloïdal, conduisant à une amélioration des paramètres rhéologiques. L'ajout davantage de sel fragilise le réseau et réduit, par la suite, la contrainte seuil et la consistance.

V.2.3 Effet du Poly-salt sur la stabilité des boues de forage

La centrifugation est réalisée à l'aide de l'ultra centrifugeuse Hitch sur différents échantillons de mélanges bentonite de Maghnia-Poly-salt, afin de déterminer la stabilité des boues de forage en fonction de la concentration du Poly-salt ajouté. Les paramètres de centrifugation sont : une vitesse de 1000 rpm, une durée de 10 minutes et une température de 20°C. Nous avons mesuré le volume d'eau rejeté. La stabilité de chaque échantillon a été déterminée par l'équation (Eq.V.6)

$$\text{stabilité} = \left(1 - \frac{\text{volume d'eau séparé}}{\text{volume d'eau totale}}\right) \times 100 \tag{Eq.V.6}$$

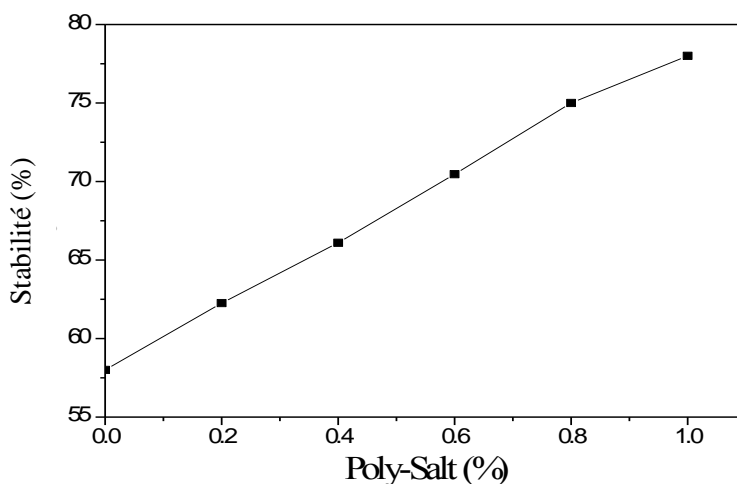


Figure V.20 : Effet de Poly-salt sur la stabilité de la boue de forage

La Figure V.20 montre l'effet de la concentration de Poly-salt sur la stabilité des boues de forage. Nous observons que l'augmentation de la quantité de poly salt dans les boues de forage à base d'eau provoque une augmentation linéaire de leur stabilité. Cette augmentation est due à l'augmentation de la formation d'un réseau tridimensionnel de particules flocculées qui permet d'emmagasiner davantage d'eau dans la structure développée. Ces observations sont en parfait accord avec celles obtenues plus haut.

V.2.4 Analyse par spectroscopie InfraRouge (IR)

Les mesures spectroscopiques infrarouges de la bentonite et de la bentonite-Poly-salt ont été obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre PerkinElmer Spectrum Two FT-IR à température ambiante.

Le spectre a été collecté sur la gamme spectrale de 4000 à 400 cm^{-1} . Le spectre IR de la bentonite et du système Poly-salt-bentonite sont montrés sur la Figure V.21. Pour la bentonite, la bande à 3313,60 caractérise la montmorillonite, ceci est attribué aux vibrations de flexion de la couche octaédrique coordonnée OH Al+Mg. L'ajout de Poly-salt provoque le décalage de ces bandes vers la bande de 3610,77, cette bande correspondant aux vibrations d'étirement d'Al-OH [23]. Les pics d'absorption de 1635,53 cm^{-1} et 1106,76 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'étirement et de flexion des groupes H-OH des molécules d'eau adsorbées à la surface de la bentonite, l'ajout de Poly-salt dans le système eau-bentonite a inversé ces pics d'adsorptions à 3398,41 cm^{-1} et 1629,87 cm^{-1} . Les pics d'adsorptions à 981,22 du système Poly-Sel-eau-bentonite ont été attribués à la bande Al-OH-Al correspond à la montmorillonite pure [24, 25]. La bande à 507,35 cm^{-1} du système Poly-Sel-eau-bentonite correspond à l'absorption de la liaison caractéristique de Si-O-Al [26].

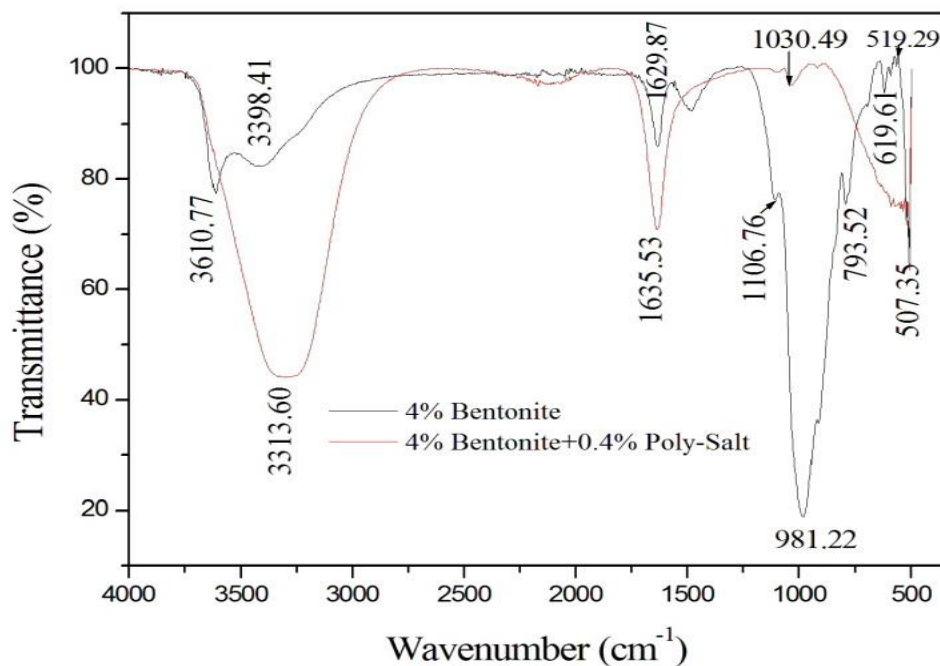


Figure V.21 : Spectre IR de la bentonite et système Poly-salt-bentonite

V.3 Rhéologie des systèmes bentonite- barytine

Les suspensions de bentonite chargées de barytine sont couramment utilisées comme fluides de forage à base d'eau à haute densité. La composition et la teneur en solides de ces boues sont des facteurs importants pour déterminer leur comportement rhéologique et thixotrope. Cependant, comme c'est souvent le cas avec de nombreuses boues à base d'eau, la densité de l'argile (généralement 2 à 2,3) n'est pas suffisante pour fournir le poids requis pour contrôler la pression de certaines formations de haute pression. Des agents alourdissant constitués de solides chimiquement inertes avec des densités élevées sont ainsi utilisés pour fournir une densité de fluide accrue. Dans l'industrie pétrolière et gazière, la barytine (BaSO_4) a été largement utilisée dans les boues à base d'eau et de pétrole en raison de sa densité élevée (4- 4,6), de sa mouillabilité à l'eau et de son caractère inerte [14].

L'introduction de quantité variable de particules de barytine peut altérer le comportement rhéologique de la suspension d'argile. En outre, des changements importants dans le comportement thixotrope peuvent également survenir, modifiant le taux ou l'échelle de temps de la rupture et de la récupération structurale. Compte tenu de l'utilisation courante de ces boues dans les opérations de forage dans les champs pétroliers algériens, et du manque surprenant de littérature sur le sujet, cette étude vise à caractériser l'influence de la charge de barytine sur les propriétés rhéologiques et thixotropes de la boue bentonite. La viscosité apparente sera utilisée pour suivre l'évolution des propriétés rhéologiques et thixotropes de la boue. Ce paramètre de viscosité peut caractériser la force de la structure du réseau floculé et indirectement la force interparticulaire. Le comportement dépendant du temps de la boue est reflété par la force de la structure du réseau qui change avec le temps pour des vitesses de cisaillement constantes.

V.3.1 Analyse granulométrique de la barytine

Le contrôle de la taille et de la concentration des particules solides dans les formulations des fluides de forage sont très importants afin d'obtenir un taux de pénétration élevé, une stabilité énorme des argiles, une fine couche de filtration et un faible frottement à la surface des équipements de pompage. Selon Lyons, W (2009) [32], il est préférable d'avoir des formulations de boue de forage avec le minimum de concentration en solide. Comme recommandé par les normes API (American Petroleum Institute), les particules de barytine doivent être dans la plage « colloïdale » et « ultrafine » (taille aux alentours de 44 μm) lorsqu'elles sont utilisées dans les fluides de forage pour éviter une sédimentation rapide. Ainsi, lorsqu'elles sont combinées sous forme de poudre avec de la boue de bentonite à base d'eau, les particules de barytine sont effectivement suspendues par la structure de type gel créée par les interactions des particules d'argile bentonite.

La distribution granulométrique des suspensions de bentonite et de barytine sont illustrés sur la Figure V.22. L'analyse granulométrique est effectuée par la technique de diffusion de la lumière avec un système Malvern Instruments Mastersizer 2000.

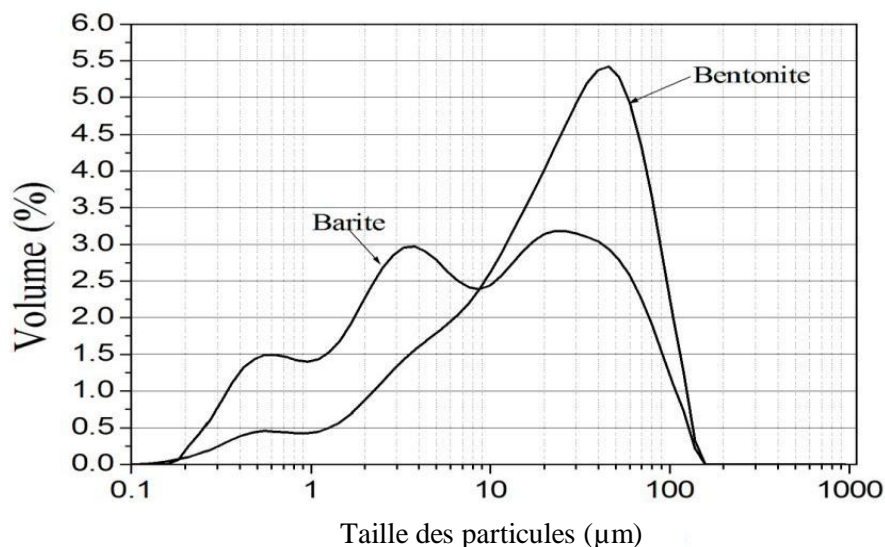


Figure V.22 : Distribution granulométrique de la bentonite et de la barytine.

Nous avons observé sur la Figure V.22 que les tailles de particules de bentonite comprises entre 1 et 138 μm ont été trouvées avec une distribution symétrique centrée à environ 46 μm et que la taille de particules de barytine comprises entre 1 et 138 μm a été trouvée avec une distribution symétrique centrée à environ 25 μm . Nous avons également remarqué que le volume maximum de bentonite est supérieur au volume maximum de barytine.

V.3.2 Formulation des systèmes bentonite-barytine

Le mélange bentonite-barytine utilisé dans cette étude contient en proportion pondérale 0, 1, 2, 3 et 4 g de barytine par rapport à la bentonite. Le mélange à base de bentonite se compose de 4 % en poids de solide (c'est-à-dire 4 g de bentonite et 96 g d'eau). Dans la préparation du mélange avec 1 rapport de barytine à la bentonite, les compositions du mélange se composent de 96 g d'eau, 4 g de bentonite et 4 g de barytine. Pour le rapport barytine/bentonite de 0,75, la composition est de 96 g d'eau, 4 g de bentonite et 3 g de barytine. Pour le rapport 0,5, la composition est de 4 g de bentonite,

2 g de barytine et 96 g d'eau. Pour le rapport de 0,25, la composition est de 4 g de bentonite, 1 g de barytine et 96 g d'eau. Pour le rapport 0, la composition est de 4 g de bentonite, 0 g de barytine et 96 g d'eau.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un Rhéomètre à couple contrôlé (RS600 de Thermo-Fischer), équipé d'une géométrie cône-plan (diamètre : 60 mm ; angle : 2° ; écartement : 105 µm). Il dispose d'un système de contrôle de température Peltier qui permet d'avoir une réponse très rapide à tout changement de température. Afin d'éviter les changements de composition lors des mesures dues à l'évaporation de l'eau, un piège à solvant a été placé autour de l'appareil de mesure.

V.3.3 Effet de la barytine sur les propriétés viscoélastiques de la bentonite

Après un temps de repos (temps pendant lequel l'échantillon est laissé au repos sous la géométrie) de 600 secondes, en phase de fluage, les échantillons ont été soumis à une contrainte constante à 0,5 Pa et à température constante ($20 \pm 0,2$ °C) pendant 180 secondes. Dans la phase de récupération, la contrainte appliquée a été soudainement supprimée et la récupération de l'échantillon a été enregistrée pendant une période supplémentaire de 180 secondes.

La Figure V.23 montre l'évolution de la complaisance en fonction du temps, pour les expériences de fluage correspondant aux mélanges bentonite-barytine étudiés pour des rapports de barytine compris entre 0 et 1 dans des suspensions de bentonite de Maghnia de (4%), pour un intervalle de temps compris entre 0 et 180 secondes. Pour l'intervalle de temps compris entre 180 secondes et 360 secondes, nous avons représenté la récupération correspondante.

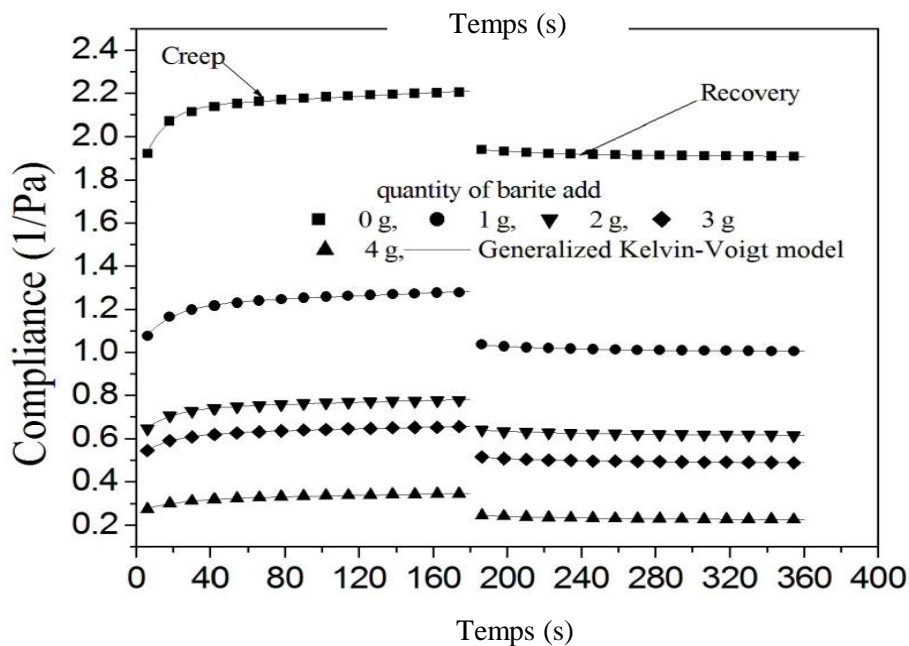


Figure V.23 : La complaisance en fonction du temps dans l'essai de fluage et de récupération à différents ratios de quantité ajoutée dans la bentonite de base (0, 1, 2, 3 et 4 g). Les lignes pleines correspondent à la courbe d'ajustement au modèle Kelvin-Voigt généralisé.

Une diminution de la complaisance élastique (augmentation du module d'élasticité ($G=1/J$)) avec l'augmentation de la quantité de barytine ajoutée dans la bentonite de base (4%), indiquant une augmentation des propriétés viscoélastiques des mélanges barytine-bentonite. En d'autres termes, la

déformation de fluage diminue avec l'augmentation de la barytine dans la bentonite et le temps nécessaire pour atteindre une déformation constante lors de la récupération, après élimination de la contrainte de cisaillement diminue.

Les propriétés élastiques ont été définies en corrélant les résultats avec le modèle viscoélastique bien connu de Burger ou le modèle de Kelvin-Voigt généralisé [29] basé sur l'association en série du modèle de Maxwell et du modèle de Kelvin-Voigt.

Les courbes de fluage sont décrites par :

$$J_F = J_0 + \frac{t}{\mu_0} + \sum_{i=1}^N J_i \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right) \right] \quad (\text{Eq.V.6})$$

$$\theta_i = \frac{J_i}{\eta_i} \quad (\text{Eq.V.7})$$

Alors que la déformation de récupération est donnée par :

$$J_R = \frac{t_1}{\mu_0} + \sum_{i=1}^N J_i \left[\exp\left(\frac{t_1}{\theta_i}\right) - 1 \right] \exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right) \quad (\text{Eq.V.8})$$

où J_0 est la contribution purement élastique (ou la complaisance élastique instantanée), μ_0 est la contribution purement visqueuse, représentée par l'amortisseur du modèle de Maxwell, c'est-à-dire la viscosité résiduelle en régime permanent obtenue à partir de la courbe de fluage aux temps longs lorsque la courbe de complaisance est linéaire. J_i est la contribution à la complaisance élastique retardée, θ_i est le temps de retard, η_i est la viscosité retardée et t_1 est le temps où la contrainte appliquée pour $t \leq t_1$ et supprimée à $t=t_1$.

Les paramètres d'ajustement sont détaillés dans le (Tableau V.4). La colonne $G_0 = \frac{1}{J_0}$ représente le module élastique instantané de l'unité Maxwell à $t = 0$ ou la réponse élastique instantanée du système. La colonne $G_1 = \frac{1}{J_1}$ est le module élastique de Kelvin-Voigt. Ce dernier représente les contributions de la région élastique retardée à la complaisance totale. La forte augmentation observée dans G_0 et G_1 lorsque la quantité de barytine est modifiée entre 0 et 4 g provoque la manifestation du passage d'un comportement visqueux à un comportement élastique et une augmentation des propriétés viscoélastiques dans cette gamme de barytine. Ce comportement pourrait s'expliquer par l'interaction entre les particules dans le système bentonite-barytine [23, 24].

Tableau V.4 : Paramètres d'ajustement des données de fluage-récupération de la Figure V.23, avec N=1 dans (Eq.V.6) et (Eq.V.8)

| Barite | Creep | | | Recovery | | |
|--------|------------|------------|----------------|------------|----------------|----------------|
| | $G_0 (Pa)$ | $G_1 (Pa)$ | $\mu_0 (Pa.s)$ | $G_1 (Pa)$ | $\mu_0 (Pa.s)$ | $\theta_1 (s)$ |
| 0 | 0.56 | 2.88 | 2364.69 | 28.49 | 94.32 | 55.36 |
| 1 | 0.99 | 4.88 | 2872.69 | 29.07 | 179.31 | 56.26 |
| 2 | 1.66 | 7.28 | 3906.40 | 43.48 | 799.49 | 61.12 |
| 3 | 1.95 | 9.43 | 4550.02 | 35.71 | 293.26 | 60.65 |
| 4 | 3.88 | 16.13 | 6899.11 | 34.60 | 369.50 | 59.99 |

Concernant μ_0 , mentionnons qu'il a le sens de viscosité du système dans le régime newtonien, alors qu'il montre également une nette tendance de croissance au fur et à mesure que la quantité de barytine dans la bentonite de Maghnia à (4%) augmente. Cette augmentation de la viscosité pourrait être due aux interactions entre les particules du mélange bentonite-barytine et l'augmentation du

mouvement brownien. A grande quantité de barytine ajoutée dans la bentonite à base, la contrainte appliquée de 0,5 Pa n'est pas suffisante pour rompre les liaisons particule à particule, et les mélanges (Bentonite-Barytine) ne s'écoulent pas. Pour des quantités plus faibles de barytine, cette résistance à l'écoulement n'est pas si grande, ce qui explique les valeurs de μ_0 et G_1 dans ce cas la déformation retardée, liée à la rupture et à la reconstruction des liens faibles entre les particules. Le temps de relaxation caractéristique associé à ces processus de rupture/reconstruction est θ_1 . Bien que ce temps ne montre pas de tendance définie lorsqu'il est estimé à partir des données de fluage.

V.3.4 Evolution de la viscosité apparente sous cisaillement des mélanges barytine-bentonite

Les Figure V.24 et V.25 montrent la variation de la viscosité apparente en fonction du temps pour des taux de cisaillement constants (0,5 s-1 et 0,8 s-1) et pour différentes quantités de barytine (0, 1, 2, 3 et 4g) ajoutées dans la bentonite de Maghnia de (4%) avec le SKM du second ordre ((Eq.V.9) avec n=2).

$$\left(\frac{\eta - \eta_e}{\eta_0 - \eta_e}\right)^{1-n} = (n - 1)kt + 1 \tag{Eq.V.9}$$

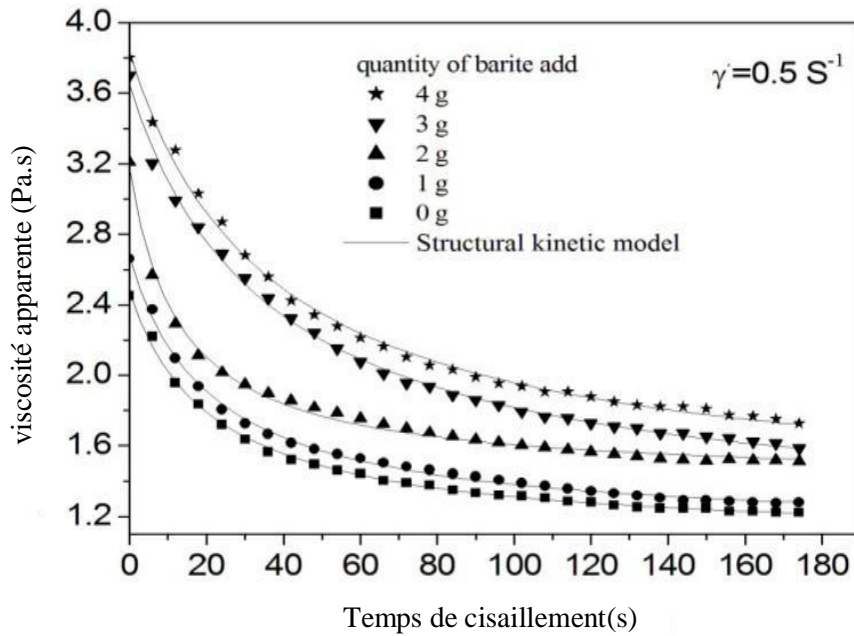


Figure V.24 : La viscosité apparente des mélanges barytine-bentonite en fonction du temps de cisaillement, pour différentes quantités de barytine ajoutées dans la bentonite (4%) et pour un cisaillement de 0,5 s-1.

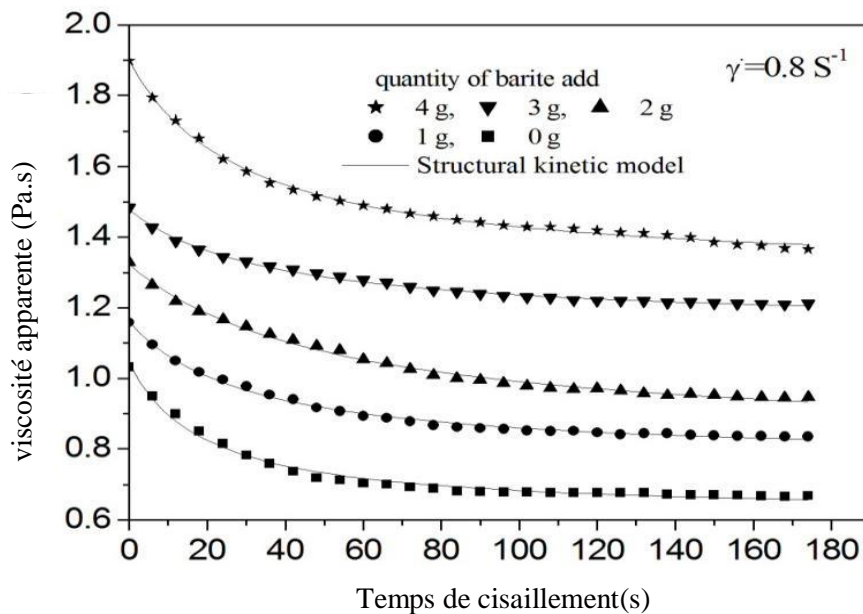


Figure V.25 : La viscosité apparente des mélanges barytine-bentonite en fonction du temps de cisaillement, pour différentes quantités de barytine ajoutées dans la bentonite (4%) et pour un cisaillement de 0,8 s-1.

Une bonne concordance a été trouvée entre les résultats ajustés du modèle (ligne continue) et les données expérimentales de viscosité apparente pour toutes les quantités de barytine ajoutées dans la bentonite de base (4 %) et pour les deux taux de cisaillement appliqués.

Pour toutes les quantités étudiées de barytine ajoutées dans la bentonite de base et pour les deux taux de cisaillement, la viscosité diminue significativement avec le temps de cisaillement, en particulier dans les étapes initiales du cisaillement. Après environ 140 secondes de cisaillement pour un taux de cisaillement de $0,5 \text{ S}^{-1}$ appliqué sur les mélanges et après environ 100 secondes de temps de cisaillement pour un taux de cisaillement de $0,8 \text{ S}^{-1}$ appliqué dans les mélanges, la viscosité tend vers une valeur d'équilibre. Par conséquent, l'état d'équilibre des mélanges barytine-bentonite dépend du taux de cisaillement appliqué au système.

La Figure V.26 montre la variation de la constante de vitesse k et du paramètre structurel d'équilibre λ_e en fonction de la quantité de barytine ajoutée dans la bentonite de base (4%) et pour les deux taux de cisaillement appliqués.

La constante de vitesse k peut être considérée comme une mesure de la vitesse de dégradation structurelle, c'est-à-dire le degré de thixotropie. Par contre, le rapport de l'équilibre à la viscosité initiale peut être considéré comme un paramètre structurel d'équilibre $\lambda_e = \frac{\eta_e}{\eta_0}$. Nous avons observé sur la Figure V.26 une augmentation du degré de thixotropie avec l'augmentation de la quantité de barytine dans la bentonite. Cette augmentation du degré de thixotropie peut conduire à une augmentation de la contrainte seuil et de la viscosité apparente des mélanges bentonite-barytine.

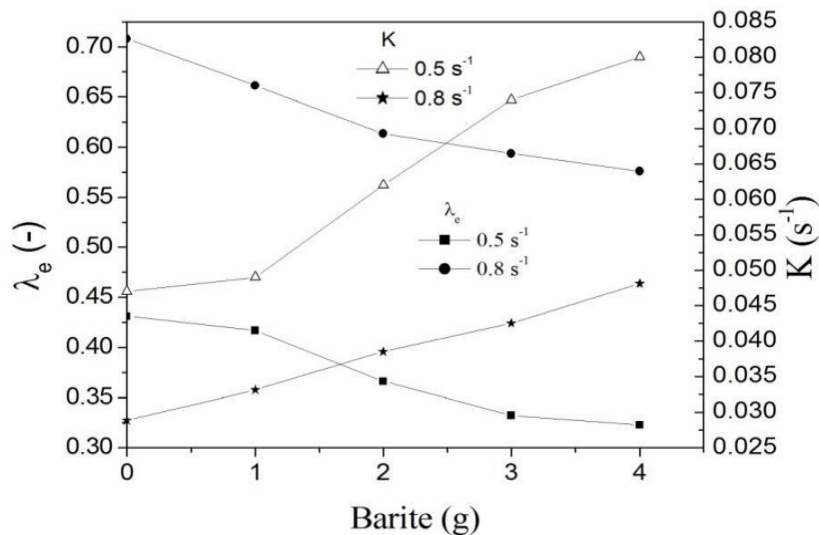


Figure V.26 : Variation de la constante de vitesse k et du paramètre structurel d'équilibre λ_e en fonction de la quantité de barytine ajoutée dans la bentonite de base (4%) et pour les deux taux de cisaillement appliqués

Comme le montre la Figure V.27, les changements des paramètres structurels sont plus importants au cours de la période de cisaillement initiale après laquelle des valeurs presque constantes sont atteintes.

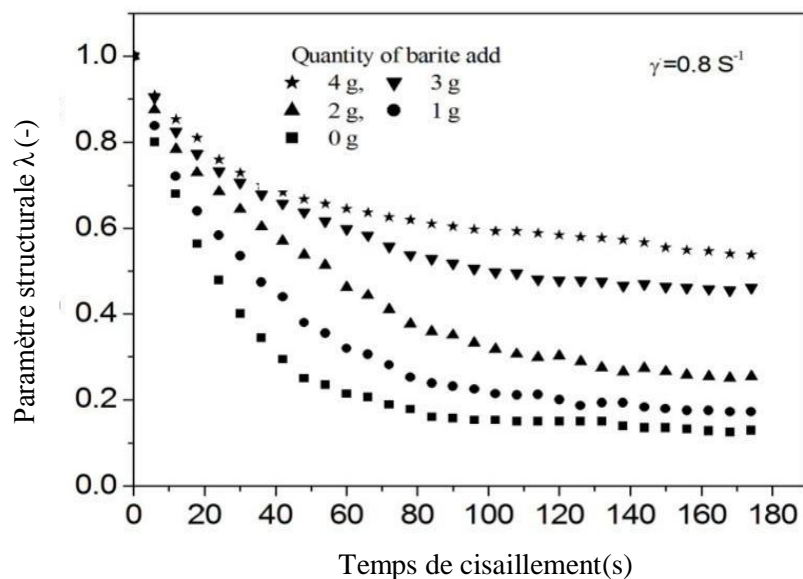


Figure V.27 : Evolution du paramètre structurel en fonction du temps à 20°C pour différentes quantités de barytine ajoutée dans la bentonite pour un taux de cisaillement de 0,8s-1.

Nous constatons également que le paramètre structurel du mélange en suspension (bentonite-barytine) augmente avec l'augmentation de la quantité de barytine ajoutée dans la bentonite. Ce comportement pourrait s'expliquer par la défloculation des particules de mélanges dans l'eau à forte quantité de barytine ajoutée (4 g). La contrainte appliquée de 0,8 s-1 n'est pas suffisante pour rompre les liaisons particule à particule. Le mélange, dans ce cas, a développé une structure en réseau qui conduit à améliorer l'organisation des particules dans les mélanges au niveau microstructural [22].

V.4 Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons étudié l'effet de l'ajout de trois additifs, utilisé souvent dans les formulations des fluides de forage (un polymère anionique (le carboxyméthylcellulose), un polymère non ionique (le Poly-salt) et un additif neutre (la barytine)), sur le comportement rhéologique des suspensions de la bentonite de Maghnia.

Dans la première partie, nous avons montré que les systèmes CMC-bentonite de Maghnia présentent un comportement rhéofluidifiant avec contrainte seuil. Les rhéogrammes des systèmes CMC-bentonite ont été modélisés avec succès par le modèle de Herschel-Bulkley. L'ajout du CMC, dans une plage de 0.5 à 2%, dans les suspensions de bentonite de Maghnia provoque l'augmentation de la contrainte seuil ainsi que l'indice de consistance et la diminution de l'indice d'écoulement. Les mesures en oscillation montrent qu'au-delà d'une contrainte critique, les systèmes étudiés présentent un comportement mécanique qui s'apparente à celui d'un gel élastique. Au-delà de cette contrainte, il se produit un écoulement ce qui confirme les résultats obtenus en écoulement permanent.

Dans la deuxième partie, l'effet d'un nouveau type de polymère (Poly-salt) sur les propriétés rhéologiques du système Poly-salt-eau-bentonite a été étudié. Le comportement d'écoulement stationnaire non newtonien des systèmes Poly-salt-bentonite a été modélisé avec succès en utilisant les modèles couplés de Cross et de Bingham sur la gamme de concentration étudiée du Poly-salt.

L'ajout de Poly-salt à une concentration comprise entre 0 et 1 % dans le système Poly-salt-eau-bentonite a provoqué l'augmentation de la contrainte seuil, la viscosité à taux de cisaillement nul et la viscosité à taux de cisaillement infini. L'amélioration des propriétés rhéologiques du mélange bentonite-Poly-salt est due aux liaisons hydrogène, qui ont été construites entre les chaînes de polymères et les particules argileuses favorisant, ainsi, l'enchevêtrement du polymère. Ces phénomènes conduisent au renforcement du réseau développé au sein du système. L'augmentation des paramètres du modèle Cross modifié est expliquée par l'augmentation du frottement interparticulaire et par la suite l'augmentation de la viscosité du système Poly-salt-eau-bentonite. L'addition davantage de Poly-salt dans le système provoque l'augmentation de la thixotropie et du degré de floculation, qui a amélioré les propriétés rhéologiques du système.

Le système Poly-salt-bentonite présente une diminution de la viscosité en fonction du temps de cisaillement et atteint un état stable après un certain temps de cisaillement qui dépend de la vitesse appliquée. La stabilité est achevée lorsque la vitesse de destruction et la vitesse de réorganisation sont dans le même ordre, ces vitesses dépendent, à la fois, de la concentration de polymère et de la vitesse de cisaillement appliquée. Le modèle cinétique structural (SKM) a été appliqué avec succès pour analyser le comportement dépendant du temps du système Poly-salt - eau-bentonite. Le degré de thixotropie augmente avec l'augmentation de la quantité de Poly-salt ajouté.

Une comparaison entre l'effet du BaCl_2 et du CaCl_2 sur le comportement rhéologique du système bentonite-Poly-salt a révélé une amélioration des propriétés rhéologiques de ce fluide avec l'augmentation de la concentration des deux types de sel jusqu'à une concentration critique (0.4g dans notre cas). Au-delà de cette concentration critique, une dégradation des propriétés rhéologiques des systèmes étudiés est observée.

Dans la troisième partie, l'effet de la barytine sur le comportement viscoélastique des suspensions de bentonite a été examiné. L'étude a montré que la viscosité diminue rapidement avec le temps de cisaillement et atteint un état stable. Le modèle de Kelvin-Voigt généralisé est appliqué avec succès pour ajuster les données de fluage et de recouvrance et pour analyser les propriétés viscoélastiques du mélange bentonite-barytine. L'application du modèle cinétique structural (SKM)

Chapitre V : Caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-additif

sur le système barytine-bentonite pour l'analyse du comportement dépendant du temps a révélé que le degré de thixotropie des systèmes étudiés augmente avec l'augmentation de la quantité de barytine ajoutée à la bentonite de Maghnia.

Références

- [1] Caenn, R., & Chillingar, G. V. (1996). Drilling fluids: State of the art. *Journal of petroleum science and engineering*, 14(3-4), 221-230.
- [2] Lucas, E. F., Mansur, C. R., Spinelli, L., & Queirós, Y. G. (2009). Polymer science applied to petroleum production. *Pure and Applied Chemistry*, 81(3), 473-494.
- [3] Mellak Abderrahmane (2007). «Caractérisations rhéologiques des coulis de ciment spécifiques aux formations salifères» in *Lebanese Science Journal (CNRS)* 8 (2), 115.
- [4] Mahto, V., & Sharma, V. P. (2004). Rheological study of a water based oil well drilling fluid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 45(1-2), 123-128.
- [5] Khalil, M., & Mohamed Jan, B. (2012). Viscoplastic modeling of a novel lightweight biopolymer drilling fluid for underbalanced drilling. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(10), 4056-4068.
- [6] Busch, A., Myrseth, V., Khatibi, M., Skjetne, P., Hovda, S., & Johansen, S. T. (2018). Rheological characterization of polyanionic cellulose solutions with application to drilling fluids and cuttings transport modeling. *Applied Rheology*, 28(2).
- [7] BACHIR BELMEHDI, I., MELLAK, A., & HAMMADI, L. (2021). Effects of poly-sal polymer and barite addition on rheological properties of algerian bentonite. *Epitoanyag-Journal of Silicate Based & Composite Materials*, 73(1).
- [8] Mellak Abderrahmane, Aitouche M. A., (2015). «Rheological characterization of oil cement suspensions» in *Journal of Physics: Conference Series* 602 (1), 012030
- [9] Benchabane, A., & Bekkour, K. (2006). Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions. *Rheologica acta*, 45(4), 425-434.
- [10] Azouz, K. B., Dupuis, D., & Bekkour, K. (2010). Rheological characterizations of dispersions of clay particles in viscoelastic polymer solutions. *Applied Rheology*, 20(1).
- [11] Benyounes, K., Mellak, A., & Benchabane, A. (2007). L'influence de carboxyméthylcellulose de sodium et du sel sur le comportement rhéologique d'une suspension d'argile. *European journal of scientific research*, 19(1), 121-127.
- [12] M'bodj, O., Ariguib, N. K., Ayadi, M. T., & Magnin, A. (2004). Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay–water–electrolyte–xanthan. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 675-684.
- [13] Benchabane, A. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères (Doctoral dissertation, Université Louis Pasteur (Strasbourg)(1971-2008)).
- [14] Briscoe, B. J., Luckham, P. F., & Ren, S. R. (1992). The rheological properties of barite-loaded drilling fluids. *Chemical Engineering Research and Design;(United Kingdom)*, 70(A1).
- [15] Hammadi, L., Boudjenane, N., & Belhadri, M. (2014). Effect of polyethylene oxide (PEO) and shear rate on rheological properties of bentonite clay. *Applied Clay Science*, 99, 306-311.
- [16] Abu-Jdayil, B. (2011). Rheology of sodium and calcium bentonite–water dispersions: Effect of electrolytes and aging time. *International journal of mineral processing*, 98(3-4), 208-213.
- [17] Chen, M., Liu, B., Li, L., Cao, L., Huang, Y., Wang, S., ... & Cheng, X. (2020). Rheological parameters, thixotropy and creep of 3D-printed calcium sulfoaluminate cement composites modified by bentonite. *Composites Part B: Engineering*, 186, 107821.
- [18] Shaikh, S. M., Nasser, M. S., Hussein, I., Benamor, A., Onaizi, S. A., & Qiblawey, H. (2017). Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and

- rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 187, 137-161.
- [19] Nguyen, Q. D., Jensen, C. T., & Kristensen, P. G. (1998). Experimental and modelling studies of the flow properties of maize and waxy maize starch pastes. *Chemical Engineering Journal*, 70(2), 165-171.
- [20] Abu-Jdayil, B. (2003). Modelling the time-dependent rheological behavior of semisolid foodstuffs. *Journal of food engineering*, 57(1), 97-102.
- [21] Roussel, N. (2006). A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications. *Cement and concrete research*, 36(10), 1797-1806.
- [22] Wang, Q., Cui, Y. J., Tang, A. M., Barnichon, J. D., Saba, S., & Ye, W. M. (2013). Hydraulic conductivity and microstructure changes of compacted bentonite/sand mixture during hydration. *Engineering Geology*, 164, 67-76.
- [23] Song, Z., Li, T., Wang, Q., Pan, Y., & Li, L. (2015). Influence of microbial community structure of seed sludge on the properties of aerobic nitrifying granules. *Journal of Environmental Sciences*, 35, 144-150.
- [24] Coussot, P., & Ancey, C. (1999). Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes. *Physical Review E*, 59(4), 4445.
- [25] Parab, H., Mahadik, P., Sengupta, P., Vishwanadh, B., & Kumar, S. D. (2020). A comparative study on native and gamma irradiated bentonite for cesium ion uptake. *Progress in Nuclear Energy*, 127, 103419.
- [26] Stylianou M. A, Inglezakis V. J, Loizidou M. D, Agapiou A, Itskos G(2016) Equilibrium ion exchange studies of Zn²⁺, Cr³⁺, and Mn²⁺ on natural bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 57 : 27853-2786.
- [27] El Bouraie, M., & Masoud, A. A. (2017). Adsorption of phosphate ions from aqueous solution by modified bentonite with magnesium hydroxide Mg (OH) 2. *Applied Clay Science*, 140, 157-164.
- [28] Benyounes, K., Mellak, A., & Benchabane, A. (2010). The effect of carboxymethylcellulose and xanthan on the rheology of bentonite suspensions. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(17), 1634-1643.
- [29] Ouaer, H., & Gareche, M. (2019). Hydroxyethyl cellulose as a rheology modifier for water-based drilling fluids formulated with Algerian bentonite. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 41(3), 1-10.
- [30] Hammadi, L., & Ponton, A. (2017). Rheological investigation of vase of dam: Effects of aging time, shear rate, and temperature. *Applied Rheology*, 27(1), 21-29.
- [31] Dolz, M., Hernández, M. J., & Delegido, J. (2008). Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions. *Food Hydrocolloids*, 22(3), 421-427.
- [32] Lyons, W. (2009). *Working guide to drilling equipment and operations*. Gulf Professional Publishing.
- [33] Benchabane, A., & Bekkour, K. (2004, October). Etude de l'effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. In 39ème Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie (pp. 201-205).
- [34] Benchabane, A., & Bekkour, K. (2005). Effets de la nature structurale des additifs anioniques sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. 17ème Congrès Français de Mécanique. Troyes, 1-6.
- [35] Chenevert, M. E. (1989). Glycerol mud additive provides shale stability. *Oil and Gas Journal;(USA)*, 87(29).

- [36] Benslimane, A., Bekkour, K., & Francois, P. (2013). Effect of addition of carboxymethyl cellulose (CMC) on the rheology and flow properties of bentonite suspensions. *Applied Rheology*, 23(1).
- [37] Benmounah, A., Khaled, B., Chelah, K., & Djemiat, D. (2017). Effect of xanthan gum and sodium carboxymethylcellulose on the rheological properties and zeta potential of bentonite suspensions. In *Congrès français de mécanique. AFM, Association Française de Mécanique*.
- [38] Assi, A. H., Khazeem, R. R., Salem, A. S., & Ali, A. T. (2018). Studying the effects of different polymers on rheological properties of water base muds. *Journal of Engineering*, 24(12), 12-25.
- [39] Azouz, K. B. (2010). Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères (Doctoral dissertation, Université de Haute Alsace-Mulhouse).
- [40] Zaman, A. A., & Delorme, N. (2002). Effect of polymer bridging on rheological properties of dispersions of charged silica particles in the presence of low-molecular-weight physically adsorbed poly (ethylene oxide). *Rheologica acta*, 41(5), 408-417.
- [41] Ebagninin, K. W., Benchabane, A., & Bekkour, K. (2006, October). L'empreinte " pont de polymère" sur le comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO. In *41ème Colloque du GFR* (pp. 271-274).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de notre thèse de doctorat, nous avons étudié, le comportement rhéologique des fluides de forage contenant les suspensions de bentonite de Maghnia seules et en présence d'additifs (CMC, Poly-salt et la barytine) à travers des essais rhéologique couplées par des analyses chimiques par Fluorescence des Rayons X (FRX), des analyses de diffraction par rayons X, des analyses granulométriques et des analyses par spectroscopie InfraRouge (IR). Tout en mettant l'accent sur l'effet de l'ajout de ces additifs sur les paramètres rhéologiques (la viscosité, la contrainte seuil et la thixotropie) des suspensions de bentonite de base et en essayant de comprendre la relation entre les propriétés mesurées et la structure microscopique de ces mélanges.

Nous avons commencé par une synthèse bibliographique sur la microstructure de la bentonite, quelques notions sur les polymères utilisés dans les formulations étudiées, les interactions dans le système argile-polymère et la rhéologie des fluides complexes. Il en ressort que la littérature actuelle est très riche de contributions traitant d'une part, la rhéologie des suspensions de bentonite et d'autre part, l'interaction dans les systèmes argile-polymère. Cependant, le choix du type et de la concentration des additifs qui correspondent le mieux aux conditions requises pour les différentes situations pendant les opérations de forage reste un domaine de recherche le moins abordé.

L'analyse minéralogique par la DRX de la bentonite de Maghnia a montré qu'elle est composée essentiellement de montmorillonite avec la présence d'impuretés sous forme d'Illite, Kaolinite, Sépiolite, Quartz, Orthoclase, Dolomite, Calcite et l'Albite. Du point de vue composition chimique, il est clair que la valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ correspond à l'intervalle présenté dans la littérature et confirme la nature montmorillonitique de l'échantillon. L'analyse granulométrique de la bentonite de Maghnia a montré que la taille moyenne des particules analysées est de l'ordre de 30 à 80 μm , ce résultat assure la bonne qualité granulométrique de l'argile étudié et permet d'utiliser cette poudre dans les systèmes de boues de forage.

L'étude rhéologique des suspensions de bentonite à différentes concentrations (4, 5, 6, 8 et 10%), montre un comportement non newtonien à seuil, qui a pu être modélisé par l'équation de Herchel-Bulkley. L'augmentation de la concentration en bentonite de Maghnia a conduit à une augmentation de la contrainte seuil et de la consistance et une diminution de l'indice d'écoulement des suspensions étudiées, qui montre le développement d'un réseau tridimensionnel (association bord à bord et bord à face des particules de bentonite) dans les suspensions de bentonite. Les mesures en régime dynamique montrent que l'on est en présence d'un matériau qui a une structure de gel et qui est très élastique. Au-delà d'une certaine contrainte critique, le module G'' devient supérieur à G' , ce qui correspond à l'écoulement du matériau montrant, ainsi, le comportement viscoélastique des suspensions de bentonite de Maghnia. Les courbes d'hystérésis des suspensions de bentonite de Maghnia (4, 5, 6, 8, et 10%) nous a permis, également, la mise en évidence du comportement thixotrope de ces suspensions, qui croît avec la concentration en bentonite. Le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia est très sensible à la température (au moins pour l'intervalle étudié) et au pH. Par conséquent, la bentonite de Maghnia est appropriée aux applications de fluides de forage à base d'eau, car elles présentent des propriétés rhéologiques très intéressantes.

Dans le cas des solutions aqueuses des polymères nous avons étudié, dans la première partie, le comportement rhéologique des solutions de Poly-salt de masse molaire de 10^6 g/mol en fonction de la concentration en polymère et de la température, pour des concentrations allant de 1.5% jusqu'à

Conclusion générale

10% de Poly-salt. Ces solutions présentent un comportement non newtonien avec une contrainte seuil, qui a été modélisée avec succès par le modèle de Bingham avec un caractère thixotrope. La contrainte seuil et la viscosité plastique augmentent avec la concentration en polymère, ce qui peut être attribué à la densification des chaînes de polymères permettant, par la suite, le renforcement de l'enchevêtrement des longues chaînes polymériques. Les mesures en régime dynamique ont montré que les solutions de Poly-salt présentent un comportement viscoélastique, surtout pour des concentrations supérieures à 4% en polymère. L'analyse des résultats d'investigation de l'effet des électrolytes sur les solutions de Poly-salt montrent que l'ajout de NaCl et du BaCl₂ engendrent une diminution de la viscosité plastique et de la contrainte seuil en fonction de la concentration du sel ajouté. Tandis que les solutions contenant du KCl présentent un comportement rhéofluidifiant avec contrainte seuil. Pour une faible concentration en KCl ($0.6\% > C_{KCl}$), la contrainte seuil et l'indice de consistance augmentent en fonction de la concentration. Ensuite, ils diminuent brusquement à cette concentration (0.6%). alors que l'indice d'écoulement évolue en sens inverse de la contrainte seuil et de l'indice de consistance.

La deuxième partie comprend l'étude du comportement rhéologique des solutions de carboxyméthylcellulose de haute masse molaire (7.10^5 g/mol) en fonction de la concentration du polymère (1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 et 5% en CMC), de la température (10°C, 20°C, 40°C, 60°C et 80°C) et du taux de cisaillement (150 s^{-1} , 200 s^{-1} , 250 s^{-1} , 350 s^{-1} et 350 s^{-1}). L'étude a montré que ces solutions présentent un comportement rhéofluidifiant avec une contrainte seuil qui commence à apparaître pour des concentrations supérieures à 2.5% de CMC et qui s'accroît avec la concentration en polymère. Nous avons décrit les rhéogrammes des solutions de CMC (dont la concentration inférieure à 3%) par le modèle d'Ostwald De Waele, tandis que, pour des concentrations supérieures ou égales à 3% de CMC, les rhéogrammes ont été décrits par l'équation de Herschel-Bulkley. L'étude a également montré une augmentation de la fréquence caractéristique avec l'augmentation de la concentration de carboxyméthylcellulose, ce comportement a provoqué une augmentation du domaine visqueux. D'autre part, le paramètre structurel d'équilibre λ_e augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement. Il est à noter aussi que, le degré de thixotropie diminue lorsque la température augmente, ce comportement est dû à la dissociation des chaînes de polymères causée par la température élevée.

La dernière partie de la thèse a été dédiée à l'étude expérimentale de l'effet de l'ajout de trois additifs sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia.

1. Dans la première partie, les systèmes CMC-bentonite de Maghnia présentent un comportement rhéofluidifiant avec contrainte seuil. Les rhéogrammes des systèmes CMC-bentonite ont été modélisés par le modèle de Herschel-Bulkley. L'ajout du CMC, dans une plage de 0.5 à 2%, dans les suspensions de bentonite provoque l'augmentation de la contrainte seuil ainsi que l'indice de consistance et une diminution de l'indice d'écoulement. Les chaînes de polymère s'adsorbent sur les surfaces des particules argileuses conduisant à la création d'un nouveau réseau tridimensionnel dont les propriétés sont contrôlées par la nature et le comportement du polymère ajouté. Les mesures en oscillation montrent que, au-delà d'une contrainte critique, le système étudié présente un comportement viscoélastique qui s'apparente à celui d'un gel élastique. Au-delà de la contrainte critique, il se produit un écoulement ce qui confirme les résultats obtenus en écoulement permanent.
2. Dans la deuxième partie, l'effet d'un nouveau type de polymère (le Poly-salt) sur les propriétés rhéologiques du système Poly-salt-eau-bentonite a été étudié. Le système poly-salt-bentonite présente un comportement rhéofluidifiant qui a été modélisé avec succès en utilisant les modèles cross modifié. L'ajout de Poly-salt à une concentration comprise entre 0 et 1 % dans

Conclusion générale

le système Poly-salt- bentonite a provoqué l'augmentation de la contrainte seuil, la viscosité à taux de cisaillement nul et la viscosité à taux de cisaillement infini. L'amélioration des propriétés rhéologiques du mélange bentonite-Poly-salt est due aux liaisons hydrogènes, qui ont été construites entre les chaînes de polymères et les particules argileuses favorisant, ainsi, l'enchevêtrement du polymère. Ces phénomènes conduisent au renforcement du réseau développé au sein du système. L'addition davantage de Poly-salt dans le système provoque l'augmentation de la thixotropie et du degré de floculation, qui a amélioré les propriétés rhéologiques du système. Le système Poly-salt-bentonite présente une diminution de la viscosité en fonction du temps de cisaillement et atteint un état stable après un certain temps de cisaillement qui dépend de la vitesse appliquée. La stabilité est achevée lorsque la vitesse de destruction et la vitesse de réorganisation sont dans le même ordre, ces vitesses dépendent, à la fois, de la concentration de polymère et de la vitesse de cisaillement appliquée. Le modèle cinétique structural (SKM) a été appliqué avec succès pour analyser le comportement dépendant du temps du système Poly-salt-bentonite.

L'étude de l'effet du $BaCl_2$ et du $CaCl_2$ sur le comportement rhéologique du système bentonite-Poly-salt a révélé une amélioration des propriétés rhéologiques de ce fluide avec l'augmentation de la concentration des deux types du sel jusqu'à une concentration critique. Au-delà de cette concentration critique, une dégradation des propriétés rhéologiques des systèmes étudiés est observée.

3. Dans la troisième partie, l'effet de la barytine sur le comportement viscoélastique des suspensions de bentonite a été examiné. L'étude a montré que la viscosité diminue rapidement avec le temps de cisaillement puis atteint un état stable. Le modèle de Kelvin-Voigt généralisé est appliqué avec succès pour ajuster les données de fluage et de recouvrance et pour analyser les propriétés viscoélastiques du mélange bentonite-barytine. L'application du modèle cinétique structural (SKM) sur le système barytine-bentonite pour l'analyse du comportement dépendant du temps a révélé que le degré de thixotropie des systèmes étudiés augmente avec l'augmentation de la quantité de barytine ajoutée à la bentonite de Maghnia.

Suite aux nombreux résultats intéressants et encourageants, ce travail de recherche pourrait être poursuivi en étudiant une formulation complète contenant un alourdissant, un viscosifiant et un réducteur de filtrat dans le but d'étudier l'effet de l'ajout simultané de ces additifs. Il serait intéressant alors, de coupler aux essais rhéologiques d'autres analyses telles que la zêtamétrie, l'analyse microscopique MET ainsi que des essais de filtration dans des conditions de pression et de température élevés afin d'évaluer la performance de ces fluides pour le forage des puits HP/HT et les puits profond. Nous estimons que ces recommandations pourront combler le vide observé en termes d'analyse de la microstructure et la macrostructure des systèmes de boues de forage à base d'eau.