

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF  
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

## THESE

Présentée par

**Hadi DEBIH**

En vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

**Option : Génie Chimique**

Mouillabilité des argiles et leurs propriétés de  
surface au contact des asphaltènes

Soutenue le 13/10/2008 devant la commission d'examen composé de :

T.DOUADI	Professeur, U.F.A – Sétif	Président
N.Van THONG	Maitre de conférences, U.M.B – M'sila	Rapporteur
A.JADA	HDR, ICSI – CNRS – Mulhouse	Directeur de thèse
M.BOUTAHALA	Professeur, U.F.A – Sétif	Examineur
K.E.BOUHIDEL	Professeur, U.H.L – Batna	Examineur
B.SAÏDANI	Professeur, U.A.M – Bejaïa	Examineur
M.KHODJA	Docteur, CRD Boumerdes – Alger	Invité

# Avant propos

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, CNRS - UHA UPR 9069 Mulhouse, au sein de l'équipe Macromolécules. Mes premiers remerciements vont à Mr. Amane Jada, Chargé de Recherches et HDR à l'Université Haute Alsace – Mulhouse, de m'avoir confié ce travail, pour son soutien, sa fraternité et pour tout ce que j'ai appris de lui durant les années de thèse. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail et les moyens mis à ma disposition tout au long de mon séjour. Merci.

Je remercie Mr. Nguyen Van THong pour sa disponibilité, ses orientations, son amitié et pour avoir accepté de faire part à la direction ce travail.

Je remercie l'ensemble des membres du jury. Sincères remerciements à Mr. T. Douadi, président de jury et examinateur de cette thèse. Je suis extrêmement reconnaissant envers Mrs. les professeurs : M.Boutahala, B.Saïdani (collègue de toujours) et K.E.Bouhidel pour avoir acceptés d'être examinateurs de ce manuscrit.

Je remercie en particulier le prof. Jacques SCHULTZ directeur de l'ICSI pour avoir donné un avis favorable afin de m'accueillir dans son établissement. Merci prof.

Je tiens à remercier Mr.Loïc Vidal, Mme.Marie Paul Hirn, Mr.Philippe Kunemann et Mr.Pierre Wagner pour leur aide sur une partie de mon travail expérimental. Je n'oublierai Mme D. ACCOULT conservatrice de la bibliothèque de l'ICSI, Pr. Serge WALTER de l'ENSCMu-Mulhouse, Mme. Joëlle DUPLAY du centre de la géochimie de la surface à l'ULP-Strasbourg et Mr.Jean-Marie STEIBLE conservateur de la bibliothèque à l'ULP pour leur amitié et fraternité. Je remercie également Mr.M.KHodja pour ses encouragements et le soigneux travail de confirmation de quelques résultats figurant dans cette thèse.

Que mes parents, ma famille, mes amis, mais collègues de l'Université de Bejaïa et de l'Université de M'sila en particulier Mrs.L.Telli, M. Zaoui et A. Melouki, l'ensemble du personnel du laboratoire ICSI et toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant mon séjour en France soient chaleureusement remerciées de m'avoir soutenu pour mener à bien ce projet en particulier Mme V.TIGOULET du CROUS à Strasbourg.

**A la mémoire de mon père et de mon oncle Djemai**  
**A ma mère et ma famille**  
**A mon pays l'Algérie**  
**A mes enseignants**  
**A mes collègues.**

<b>Introduction générale .....</b>	<b>8</b>
<b><u>CHAPITRE I</u></b>	<b>13</b>
<b>Mise au point bibliographique</b>	
<b>I.1 - Phénomènes d'adsorption des asphaltènes en surface.....</b>	<b>13</b>
I.1.1 - Composition d'un gisement pétrolier.....	14
I.1.2 - Roches réservoirs.....	15
I.1.3 - Structure des argiles (généralités).....	16
I.1.3.1 - <i>Introduction</i> .....	16
I.1.3.2 - <i>Forme</i> .....	17
I.1.3.3 - <i>Description de la structure feuilletée et des substituions possible</i> .....	21
I.1.4 - Texture des argiles.....	24
I.1.5 - Surfaces spécifiques des argiles.....	25
<b>1.2 - Mouillabilité des argiles.....</b>	<b>27</b>
1.2.1- Notions élémentaires.....	27
1.2.1.1 - <i>Energie de surface d'un liquide</i> .....	27
1.2.1.2 - <i>Energie de surface d'un solide</i> .....	27
1.2.1.3 - <i>Interface solide/liquide</i> .....	28
<b>1.3 - Interactions argiles-asphaltènes.....</b>	<b>28</b>
I.3.1 - Les asphaltènes.....	29
I.3.2 - Les interactions argiles-asphaltènes.....	30
<b>I.4 - Conclusion.....</b>	<b>33</b>
<b>I.5 - Références bibliographiques.....</b>	<b>34</b>
<b><u>CHAPITRE II</u></b>	<b>39</b>
<b>Caractérisation des argiles et des asphaltènes</b>	
<b>II.1 Origine et caractéristique des argiles étudiées.....</b>	<b>39</b>
II.1.1 - Héritage et altération.....	39
II.1.2 - Nature des minéraux argileux.....	39
II.1.3 - Présentation des argiles retenues.....	40
<b>II.2 - Caractéristiques des asphaltènes étudiés.....</b>	<b>44</b>
<b>II.3 – Caractérisation des argiles retenues.....</b>	<b>46</b>
II.3.1 - Mesures des surfaces spécifiques et des volumes microporeux.....	47

II.3.2 - Diffraction des rayons X (DRX).....	50
<b>II.4 - Analyses thermiques.....</b>	<b>55</b>
II.4.1 - La Thermogravimétrie (TG).....	55
II.4.1.1- <i>Principe</i> .....	55
II.4.1.2 - <i>Réalisation pratique</i> .....	56
II.4.2 - Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC).....	57
II.4.3 - La forme des courbes ATG /DTGA /DSC.....	58
<b>II.5 - Les analyses par EDX et MEB effectuées sur les poudres d'argiles.....</b>	<b>66</b>
II.5.1 - Les analyses par EDX.....	66
II.5.2 - Les analyses par Microscopie électronique à balayage.....	70
<b>II.6 - Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier.....</b>	<b>71</b>
II.6.1- Principe.....	71
II.6.2 - Interprétation.....	72
<b>II.7 - Conclusion.....</b>	<b>77</b>
<b>II.8 - Références bibliographiques.....</b>	<b>79</b>
<b><u>CHAPITRE III</u></b>	<b>82</b>
<b>Effets de sels</b>	
<b>III.1 - Propriétés des agents tensioactifs additionnés.....</b>	<b>82</b>
<b>III.2 - Les différents mécanismes d'adsorption.....</b>	<b>83</b>
<b>III.3 - Les principales caractéristiques des minéraux argileux.....</b>	<b>84</b>
III.3.1 - La densité de charge spécifique.....	85
III.3.2 - La capacité d'échange cationique (CEC).....	87
III.3.3 - Influence de la valence des cations.....	89
<b>III.4 -Interaction entre argiles et cations alcalins.....</b>	<b>89</b>
III.4.1 - Influence de la nature des cations alcalins.....	89
III.4.1.1 - <i>Sur la force de l'interaction avec la surface</i> .....	90
III.4.1.2 - <i>Sur la sélectivité de l'échange</i> .....	90
<b>III.5 - Les facteurs régissant le mode d'interaction des ions avec la surface de l'argile...</b>	<b>90</b>
<b>III.6 - Interactions entre les feuillets en milieu aqueux.....</b>	<b>91</b>
III.6 .1- Point isoélectrique et point de charge nulle.....	91
<b>III.7 - Potentiel d'écoulement.....</b>	<b>94</b>
III.7.1 - Principes de base.....	94
III.7.2 - Définition du potentiel d'écoulement.....	95

III.7.3 - Mesure du potentiel d'écoulement.....	96
<b>III.8 - Effets de sels.....</b>	<b>98</b>
<b>III.9 - Effet de l'adsorption du CTAC sur la C.E.C .....</b>	<b>105</b>
<b>III.10 - Rhéologie des suspensions aqueuses des deux montmorillonites.....</b>	<b>112</b>
<b>III.11 - Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....</b>	<b>114</b>
III.11.1 - Présentation de l'appareillage .....	114
III.11.2 - Principe de la mesure .....	115
III.11.3 - Variation des dimensions des particules avec le pH du milieu.....	116
<b>III.12 - Cinétique d'adsorption du CTAC.....</b>	<b>118</b>
<b>III.13 - Conclusion.....</b>	<b>121</b>
<b>III.14 - Références bibliographiques.....</b>	<b>124</b>
<b><u>CHAPITRE IV</u></b>	<b>130</b>
<b>Comportement des argiles au contact des asphaltènes</b>	
<b>IV.1 - Argiles et asphaltènes utilisés.....</b>	<b>130</b>
<b>IV.2 - Courbe d'étalonnage.....</b>	<b>130</b>
<b>IV.3 - Isotherme d'adsorption.....</b>	<b>133</b>
<b>IV.4 - Principe des mesures électrocinétiques.....</b>	<b>137</b>
IV.4.1 - Les informations fournies par ce type de mesure.....	139
<b>IV.5 -Théorie de la double couche électrique (EDL).....</b>	<b>139</b>
IV.5.1 - Définition.....	139
IV.5.2 - La double couche électrique.....	139
<b>IV.6 - Modèles de la double couche électrique.....</b>	<b>142</b>
IV.6.1 - Définition.....	142
IV.6.2 - Modèle de Helmholtz.....	142
IV.6.3 - Modèle de Stern.....	143
IV.6.4 - Modèle de la triple couche.....	144
IV.6.5 - Couche diffuse : théorie de Gouy – Chapman.....	145
IV.6.6 - Les phénomènes électrocinétiques.....	146
IV.6.7 - Electrophorèse: mobilité électrophorétique et conversion en potentiel zêta.	147
IV.6.7.1- <i>Définition de la mobilité électrophorétique</i> .....	147
IV.6.7.2 - <i>Microélectrophorèse</i> .....	148
IV.6.7.3 - <i>Définition</i> .....	149

IV.6.7.4 - <i>Principe de la microélectrophorèse</i> .....	151
IV.6.7.5 - <i>Mesure du Potentiel Zêta</i> .....	152
<b>IV.7 - Résultats de caractérisation après adsorption</b> .....	159
IV.7.1 - Microscopie électronique à balayage (MEB).....	159
IV.7.2 - DRIFT.....	162
IV.7.3 - Analyses thermiques (ATG, DTGA et DSC).....	167
<b>IV.8 - Conclusion</b> .....	175
<b>IV.9 - Références bibliographiques</b> .....	176
<b><u>CHAPITRE V</u></b> .....	179
<b>Mouillabilité des argiles (ascension capillaire)</b>	
<b>V.1 - Composantes de l'énergie de surface</b> .....	180
<b>V.2 - Energie d'interface</b> .....	180
<b>V.3 - Détermination de la composante dispersive <math>\gamma_S^D</math> de l'énergie de surface</b> .....	181
<b>V.4 - Détermination de la composante non dispersive <math>\gamma_S^{ND}</math> de l'énergie de surface</b> .....	182
<b>V.5 - Détermination de l'énergie ou travail d'adhésion <math>W_{SL}^{ND}</math></b> .....	184
<b>V.6 - Mesure expérimentale (indirect) de l'angle de contact</b> .....	187
<b>V.7- Discussion des résultats obtenus</b> .....	195
<b>V.8 - Conclusion</b> .....	203
<b>V.9 - Références bibliographiques</b> .....	204
<b>Conclusion générale</b> .....	207

## Introduction générale

De tout temps l'homme a cherché à forer le sol, à la recherche d'eau tout d'abord, et depuis un siècle pour extraire du pétrole ou le gaz. Depuis un peu plus d'un siècle, plus de 60 milliards de tonnes ont été extraits du sous-sol et seul un quart de l'huile en place dans les gisements a pu être récupéré.

Le taux de récupération du pétrole est étroitement lié à l'existence, à l'échelle microscopique, de deux types d'interactions : (1) les interactions de nature physico-chimique (liaisons hydrogènes, réactions acide-base, liaisons électrostatiques) intervenant entre certains composés particulièrement réactifs, tels que les composés polaires comprenant l'azote, l'oxygène ou/et le soufre (hétéroatomes) et les surfaces minérales ; (2) les interactions de nature mécanique qui sont à l'origine de la localisation du pétrole dans les rugosités ou les fractures des surfaces minérales [1].

De nombreuses avancées ont été réalisées dans le domaine des émulsions qui est en grande partie contrôlé par les propriétés des couches adsorbées qui protègent les surfaces entre l'huile et l'eau. La connaissance de la seule tension interfaciale n'est pas suffisante pour comprendre les propriétés des émulsions ; la rhéologie de surface joue un rôle important dans de nombreux phénomènes dynamiques. La complexité des émulsions pétrolières vient de la composition de l'huile en termes de molécules présentant un caractère tensioactif comme les acides gras de faible masse moléculaire, les acides naphthéniques et les asphaltènes. Ces molécules peuvent interagir et se réorganiser aux interfaces huile/eau [2].

L'exploitation d'un gisement pétrolier exige la connaissance de l'environnement dans lequel se situe le brut. Plusieurs méthodes sont envisagées pour améliorer le taux de récupération :

- L'injection de fluides déplaçant (eau ou gaz) ou «récupération secondaire»,
- Les méthodes thermiques,
- L'injection d'eau additionnée de polymères ou de tensioactifs, appelée «récupération tertiaire».

Cette dernière technique est la plus efficace, mais c'est la plus coûteuse. Actuellement les industriels accordent un intérêt grandissant à rechercher de nouveaux gisements pour renouveler ou accroître les réserves, intérêt tributaire du prix du baril de pétrole brut, mais il se pourrait que dans un futur proche la tendance s'inverse, et que la récupération assistée du pétrole retrouve place prépondérante tant pour des raisons économiques qu'écologiques.

Malgré des réserves importantes, ces bruts extrêmement visqueux sont difficilement exploitables. Les particules d'asphaltènes jouent un rôle important dans la viscosité de ces bruts.

La maîtrise des techniques utilisées dans l'industrie pétrolière nécessite une bonne compréhension des comportements des milieux dispersés: écoulements de suspensions, stabilité d'empilements granulaires, lois de mélanges diphasiques, propriétés des mousses, rhéologie des dispersions colloïdales,.....

L'efficacité d'un procédé de récupération assistée dépend de nombreux facteurs, tels que, les caractéristiques du réservoir, les propriétés des fluides injectés et les composés fréquemment associés aux grès de gisement [3].

L'amélioration de la récupération est conditionnée par les propriétés de mouillabilité, porosité, perméabilité, pression capillaire, etc... Plusieurs facteurs semblent influencer de manière significative la rétention de la matière organique : (1) la nature du substrat minéral; (2) le type de composé organique; (3) les fractions lourdes comparativement aux molécules azotées légères. Parmi les composés organiques présents dans le pétrole, des fractions lourdes « asphaltènes » contenant des hétéroatomes ont été sélectionnées. Des recherches scientifiques soutenues depuis vingt ans ont permis de mieux comprendre les mécanismes impliqués, dont certains sont fort complexes et n'ont pas toujours été pleinement élucidés: par exemple, quelles caractéristiques de la roche et des fluides déterminent-elles la mouillabilité à l'eau ou au pétrole ?. Ces travaux ont amenés un développement important des connaissances fondamentales en physico-chimie des interfaces, ainsi que l'étude des systèmes eau-tensioactif - hydrocarbure et de divers phases qu'ils sont susceptibles de former. L'application de ces recherches s'est révélée dans la décennie 1980-1990 beaucoup plus complexe que prévu et leur développement a été pratiquement interrompu à la suite de la chute du prix du pétrole en 1986 mais la reprise de ces essais avec des vues nouvelles pourrait se justifier, dans une éventuelle perspective de pénurie, et beaucoup de voies de recherche restent à explorer [4].

La mouillabilité des roches (grès, calcaires, etc.) constituant le réservoir poreux est connue depuis plus de vingt ans pour avoir joué un rôle important, mais complexe, dans la récupération du pétrole. Dans une roche mouillée par l'eau, le pétrole tend à occuper le centre de la porosité intragranulaire, or, la méthode la plus classique, et d'usage quasi universel, pour améliorer le drainage du pétrole consiste à injecter de l'eau, en général à la périphérie du gisement : le balayage par l'eau est particulièrement efficace dans ce cas. Au contraire, si la roche est mouillée par l'huile, l'eau injectée a tendance à se frayer un chemin préférentiel

parmi les zones occupées par l'eau de gisement, en laissant derrière elle une forte saturation résiduelle en pétrole, occupant la surface des grains minéraux [5].

A une échelle plus large, les hétérogénéités de la roche (par exemple des corps de sable argileux au sein des sables propres) peuvent également amener un drainage moins efficace que dans un milieu homogène et laisser subsister, derrière le front balayé par l'eau d'injection, des corps mal drainés, voire non drainés. Le contraste existant généralement entre le pétrole, plus visqueux, et l'eau, moins visqueuse, renforce ce type de phénomène [6].

Les propriétés de mouillabilité et de porosité sont responsables de la rétention du pétrole et influent donc sur le rendement de la production. La mouillabilité contrôle, à l'échelle du pore, la localisation et le déplacement des fluides, en influant sur les propriétés électriques du milieu poreux, sur la pression capillaire et sur la perméabilité relative de la roche. Les lames de verre de silice cimentée par les argiles sont fréquemment associées au grès du gisement (l'huile piégée entre les grains de quartz est en contact avec les argiles et les hydroxydes). Ce sont ces minéraux, qui, par leur importante densité de charge superficielle et leur forte surface spécifique sont les principaux responsables de la rétention des hydrocarbures. Il a été constaté par l'Institut Français du Pétrole, que les familles d'argiles présentaient, en état de saturation résiduelle en huile, des comportements antagonistes vis-à-vis de l'eau et de l'huile [1,7].

Le projet de cette étude repose sur deux thématiques différentes pour contribuer à la compréhension des mécanismes de rétention ou mouillabilité et les types d'interactions échangés entre neuf argiles et les composés du brut, afin de comprendre leur différence de comportement et d'obtenir des explications sur leur mouillabilité vis-à-vis des asphaltènes. L'objectif de cette thèse était double: (i) d'un point de vue fondamentale, explorer l'influence de la nature des argiles, l'origine de l'argile : deux montmorillonites d'Algérie, l'une notée A (Maghnia), l'autre notée B (Mostaghanem), des illites et des kaolinites de France et la taille des particules, la capacité d'échange cationique et le reste des paramètres sur le phénomène d'adsorption des asphaltènes; (ii) d'un point de vue application, déterminer les composantes énergétiques des argiles pour avoir une meilleure caractérisation de leur surfaces externes.

Le présent manuscrit, composé de cinq chapitres, présente les résultats de deux années de travail au sein de l'équipe « colloïdes et chimie des surfaces » à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI-CNRS, Mulhouse). Ces deux années de travail se sont effectuées dans le cadre de stages de court-durée et du programme PROFAS de coopération Franco-Algérienne (long séjour).

Le **premier chapitre** constitue une revue bibliographique sur les phénomènes d'adsorption en surface, la problématique posée par les dépôts asphalténiques. Ce chapitre présente également

une compilation de la description des argiles, des phénomènes de rétention et la mouillabilité d'un réservoir.

Nous nous sommes intéressés dans le **deuxième chapitre** aux divers matériaux, méthodes et techniques de caractérisation.

Le **troisième chapitre** est consacré aux résultats expérimentaux sur l'effet de sels influençant la charge de surface des argiles, la cinétique d'adsorption d'un tensio-actif par mesure du potentiel d'écoulement.

Dans le **quatrième chapitre** on se propose de comprendre le comportement des argiles au contact des asphaltènes ou nous avons quantifié la quantité adsorbée par chaque type d'argile. Les résultats obtenus par détermination du potentiel Zêta sont exposés pour les différentes argiles étudiées couvertes et non d'asphaltènes.

Le **cinquième chapitre** présente une description expérimentale des mesures des composantes de l'énergie de surface par détermination de l'angle de contact pour les argiles couvertes et non d'asphaltènes et plus particulièrement à identifier et comprendre les causes physico-chimiques de ces contrastes de mouillabilité manifestés par les différents types d'argiles au contact des asphaltènes .

## **Références bibliographiques**

[1] **Mercier, F.; Toulhoat, N.; Torcellier, P.; Durand, C.**

Characterization of Organic Matter in Oil Related Rocks: Experimental Approach and Illustration. Nuclear Instruments and Method: in physics Research, Vol.B77, pp.492-498 (1999).

[2] **Lesueur, D.**

La Rhéologie des Bitumes : Principe et Modifications. Rhéologie, Vol.2, pp.1-30 (2002).

[3] **de Lamballerie, G.**

La Recherche, 12, (119), pp.148-157 (1981).

[4] **Latil, M.**

Cours de Production-tome VI : Récupération Assistée. Publication de l'Institut Français de Pétrole. Editions Technip, Paris (1975).

[5] **Anderson, W.G.**

Wettability Literature Survey - Part 4: The Effect of Wettability on Relative Permeability. J. Petroleum Technol., (October), pp.1283-1300(1987).

[6] **Anderson, W.G.**

Wettability Literature Survey-Part 1: Rock /Oil/Brine Interactions and the Effect of Core Handing on Wettability. J. Petroleum Technol., (October), pp.1125-1144(1986).

[7] **Cuiec, L.**

Mouillabilité et Réservoirs Pétroliers : Revue de l'Institut Français du Pétrole, 41, pp.487-509 (1986).

# CHAPITRE I

## MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

Ce premier chapitre, à caractère bibliographique, présenté en préambule à l'étude des phénomènes d'adsorption et les interactions argile-asphaltènes a deux objectifs précis:

- Rappeler les problèmes rencontrés par les industriels au cours de la récupération du pétrole.
- Structure de quelques types d'argiles rencontrées dans les gisements et leurs interactions avec les fractions lourdes du pétrole.

### **I.1 - Phénomènes d'adsorption des asphaltènes en surface**

Le mot pétrole signifie littéralement "huile de pierre" mais au cours de l'histoire il fut désigné par différents noms tels que: huile minérale, essence, bitume, asphalte, etc... Sa découverte ne date pas d'aujourd'hui et son usage remonte aux origines de l'homme.

Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures et de composés organiques hétéroatomiques ayant différents poids moléculaires et différentes polarités. Une pratique courante dans l'industrie pétrolière est de séparer le pétrole brut en quatre fractions chimiquement distincts : saturés, aromatiques, asphaltènes et résines (SARA). Les asphaltènes sont définis comme étant une fraction du pétrole non volatile, polaire et insoluble dans les n-alcanes (i.e., pentane) [1]. Réciproquement, les résines sont définies comme une fraction non volatile, polaire soluble dans les n-alcanes et les solvants aromatiques (toluène par exemple) mais insoluble dans l'acétate d'éther. L'avis général admis est que les asphaltènes forment des micelles stabilisés par adsorption des résines riche en composés aromatiques.

Deux principaux paramètres sont reconnus être à l'origine du contrôle de la stabilité des micelles dans l'huile: le rapport aromatiques/saturés et le rapport résines/asphaltènes [2]. Quand les deux rapports diminuent, les micelles des asphaltènes flocculent et s'agrègent. La précipitation des asphaltènes agrégés cause de sévères problèmes tels que l'inversement de mouillabilité et réduit l'écoulement du pétrole en direction du puits [3].

L'adsorption des agrégats d'asphaltènes aux interfaces huile-eau a été étudiée et démontre qu'elle cause une stabilisation stérique des émulsions de pétrole (eau/huile). Par conséquent l'industrie pétrolière est dans le besoin critique d'outils quantitatifs et des données thermodynamiques pour prédire sur la solubilité des asphaltènes et leur agrégation en fonction de la composition de l'huile, la température et la pression dans le réservoir [4].

Les asphaltènes peuvent poser problème dans la production, le transport et le traitement. Le dépôt d'asphaltènes est indépendant de la quantité d'asphaltènes contenue dans

le brut, ce qui est important c'est la stabilité des asphaltènes qui dépend non seulement des propriétés de la fraction d'asphaltènes mais également de la présence des solvants qui peuvent dissoudre les asphaltènes. Comme reconnu par De Boer et al.[5], les huiles légères avec un peu d'asphaltènes causent plus de problème pendant la production qu'une huile lourde avec de plus grandes quantités d'asphaltènes, vu que l'huile lourde contient en abondance des solvants d'asphaltènes tandis que l'huile légère peut consister en grande partie en fractions paraffiniques en lesquels, par définition, les asphaltènes ont une solubilité limitée. Les asphaltènes peuvent former une phase séparée qui pourrait se déposer sur les parois de la roche contenant de l'huile près d'un puits et réduire la productivité d'huile. Ils peuvent également s'agréger aux interfaces pétrole/eau et stabilise les émulsions eau dans l'huile ou altérer les propriétés de mouillabilité à l'interface huile/solide [6].

### **I.1.1 - Composition d'un gisement pétrolier.**

Il fut tenter d'expliquer l'origine du pétrole à partir de deux théories : l'inorganique et l'organique. La première propose différents types d'explications selon lesquelles le charbon, l'hydrogène et d'autres composés purer, dans des conditions diverses et extrêmes (hautes pressions et températures) entrer en réaction sous la superficie de la terre et former des hydrocarbures spécifiques du pétrole.

La théorie organique, plus récente et mieux acceptée, propose que le pétrole et gaz se soient formés suite à la décomposition d'immenses quantités de microorganismes d'origine animale et végétale très primitifs et aussi à partir d'un certain type d'algues et de microorganismes marins, causée par une fermentation provoquée par des microorganismes anaérobies [7].

Les réservoirs de type gréseux, qui font l'objet de notre étude, sont constitués de *roches-mères*, de *roches-réservoirs* et de *roches-couvertures*, ainsi que de pièges, affectant les roches réservoirs, où les hydrocarbures viennent s'accumuler en quantités exploitables. Les roches-mères sont des roches ayant enfermé au moment de leur dépôt, des quantités importantes de matière organique qui s'est transformée, par la suite, en pétrole et/ou gaz. Les roches couvertures sont des roches imperméables, situées au-dessus du gisement, et empêchant les hydrocarbures de s'échapper. Les roches-réservoirs, dont les caractéristiques physiques (porosité, perméabilité, mouillabilité..) commandent à l'existence et à l'exploitabilité des gisements d'hydrocarbures [8].

Le pétrole se trouve initialement contenu dans les porosités de la roche mère mais comme tous les liquides qui se trouvent en présence de gaz, il cherche à atteindre des zones où les pressions sont inférieures, c'est-à-dire dans ce cas les strates superficielles. Les roches

poreuses au travers desquelles migre le pétrole sont appelées *roches conductrices* et le mouvement qu'il subit porte le nom de *migration primaire*. Finalement les hydrocarbures atteignent des roches très poreuses où la pression est inférieure et que l'on désigne sous le nom de *roches-réservoirs* ou *roches magasins* et les mouvements qui se produisent en leur sein s'appellent la *migration secondaire*. Ces roches se comportent comme des éponges imbibées de pétrole, de gaz et dans certains cas d'eau accompagnant les dépôts d'hydrocarbures. La porosité de ces roches est de grande importance pour l'ingénierie des hydrocarbures étant donné qu'elle détermine la capacité d'accumulation et de mobilité des fluides. Les grès et les roches carbonées font partie de celles-ci [9].

Il peut arriver que le gaz et le pétrole atteignent la surface, soit au travers de roches poreuses, soit par le biais de fissures ou de failles. Néanmoins, dans la majorité des cas, les hydrocarbures restent confinés dans la roche réservoir car elle est entourée de roches imperméables appelées *roches de couverture*: (argiles, sel, etc..) qui empêchent le passage des fluides, servant ainsi de limite à leur migration ou déplacement. L'existence d'une accumulation de pétrole, suffisante pour constituer à l'intérieur d'une roche-réservoir un gisement, requiert l'existence de conditions géologiques, structurelles ou stratigraphiques particulières. On donne à ces conditions le nom générique de *pièges à pétrole* et on les classe selon l'origine de la roche.

Les roches-réservoirs contenant du pétrole et du gaz restent limitées par des couches ou du matériel peu perméables ou par des roches de couverture. Différents types de pièges à pétrole peuvent dès lors se présenter [10] :

- Piège formé par un pli,
- Piège formé par un dôme salin,
- Piège formé par une faille.

### **I.1.2 - Roches réservoirs**

Les réservoirs de type gréseux sont formés principalement de grains de quartz, cimentés par des minéraux argileux ou des hydroxydes de fer et d'aluminium. L'huile, piégée entre les grains de quartz est donc directement en contact avec les argiles et les hydroxydes.

La première qualité que doit présenter une roche-réservoir est sa porosité. Elle correspond au pourcentage d'espaces vides entre les éléments minéraux de la roche. Les pétroliers s'intéressent plus à la porosité utile d'une roche, qui correspond aux espaces vides continus, et dont le rayon, supérieur à 20  $\mu\text{m}$ , permet l'écoulement des fluides, qu'à sa porosité totale.

**Porosité**: en termes de gisement, c'est la capacité d'une roche à contenir des fluides.

Dans les calculs, la porosité peut être exprimée en pourcentage ou en fraction décimale.

Par définition, la porosité est le volume vide de la roche (rempli de fluides) divisé par son volume total.

$$\text{Porosité} = \frac{\text{Volume occupé par le vide}}{\text{Volume total}}$$

Par rapport à la porosité, quelques aspects importants de l'industrie pétrolière peuvent être énoncés:

- La *porosité primaire* est la conséquence des espaces libres existant entre les fragments ou particules après leur accumulation en tant que sédiments.

- La *porosité secondaire* est très importante et est la conséquence des agents géologiques tels que la fracturation, la fissuration et la lixiviation (dissolution ou lavage de la roche) agissant durant la formation de la roche.

**La perméabilité**: est la capacité de couler des fluides contenus dans une roche. Pour qu'un gisement soit commercial, il est nécessaire non seulement que la roche contienne du pétrole et/ou du gaz mais aussi que ces fluides puissent se déplacer à l'intérieur de cette roche et sortir à la surface. Par conséquent, la roche n'est perméable que quand les pores sont en contact les uns avec les autres.

En général, on peut dire que les roches les plus poreuses ayant un grain uniforme sont aussi les plus perméables. Bien que la porosité puisse être élevée dans le cas de certaines roches au grain fin, la réduction de la taille des pores entraîne une diminution de la capacité d'écoulement au sein de cette roche, ce qui produit une réduction de la perméabilité [11].

### **I.1.3 - Structure des argiles (généralités)**

#### **I.1.3.1 - Introduction**

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

- leur forme et leur surface spécifique;
- leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement;
- leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

La plupart des minéraux argileux sont en forme de feuillet, d'où leur nom de phyllithe ou phyllosilicates. Un minéral de structure phylliteuse se présente sous forme d'une poudre fine, dont les particules sont très petites, de 0,01 à 1µm. Chaque particule, nommée cristal ou phyllite (feuille), de forme hexagonale ou irrégulière, est constituée d'un empilement de quelques dizaines ou centaines de feuillets. La constitution chimique, l'épaisseur (de l'ordre

du nanomètre) et l'écartement des feuillets (selon l'état d'hydratation) définit le type de minéral de l'argile et ses propriétés. La structure des feuillets est déterminée par l'arrangement des oxygènes et des hydrogènes, de taille très supérieure à celle des cations, ces derniers pouvant se situer dans deux types de cavités, tétraédriques et octaédriques ; l'électro neutralité de l'ensemble est alors assurée par des cations compensateurs extérieurs aux feuillets, localisés entre ces feuillets ou à leur bord [12].

### I.1.3.2 - Forme

Les argiles se présentent sous trois formes (figure I.1):

- en flocons (flake) caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à  $1/20^{\text{ième}}$  de la longueur;
- en lattes (lath) avec une dimension plus longue et une épaisseur toujours équivalente à  $1/20^{\text{ième}}$  de la longueur;
- en aiguilles (needle) présentant deux dimensions identiques et la  $3^{\text{ième}}$  beaucoup plus grande (assez rare).

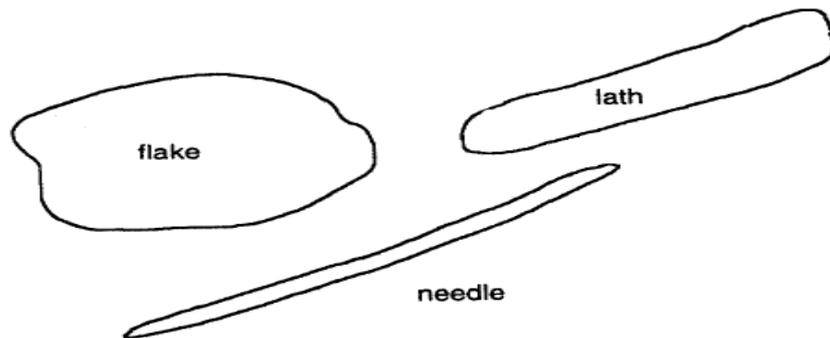


Figure I.1 – Forme des particules argileuses.

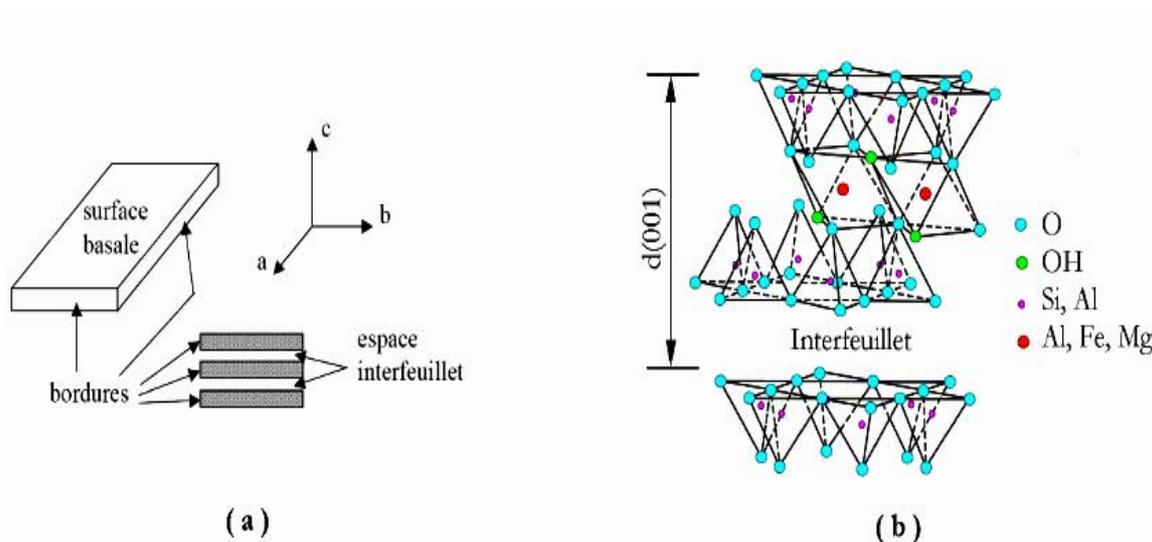
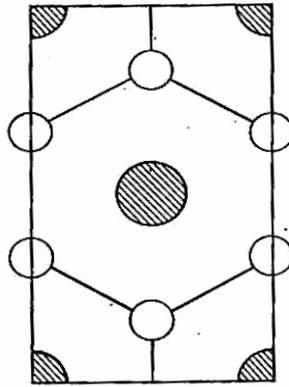
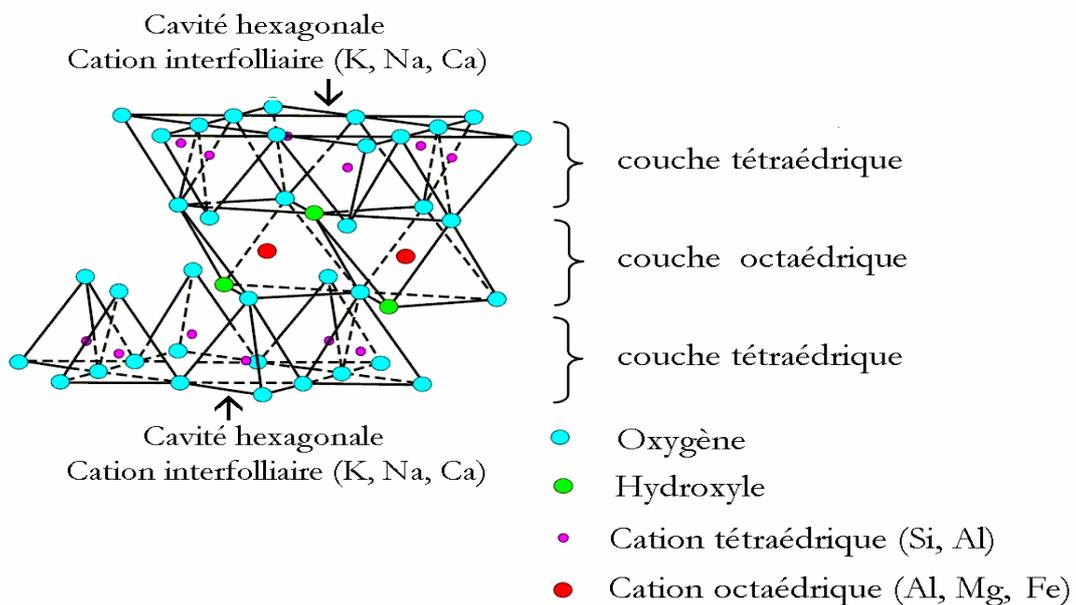


Figure I.2 – (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules ainsi que les espaces interfeuillets, (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite [48].



**Figure 1.3** – Maille observée perpendiculairement au feuillet. Les six cercles blancs représentent le silicium, les cercles hachurés, les positions disponibles pour les gros ions comme le potassium (cavité hexagonale) [46].

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés. Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 18 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , notées (T), et de couches d'octaèdres  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ , notées (O) en alternance, reliées par mise en commun d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  et de groupements OH.

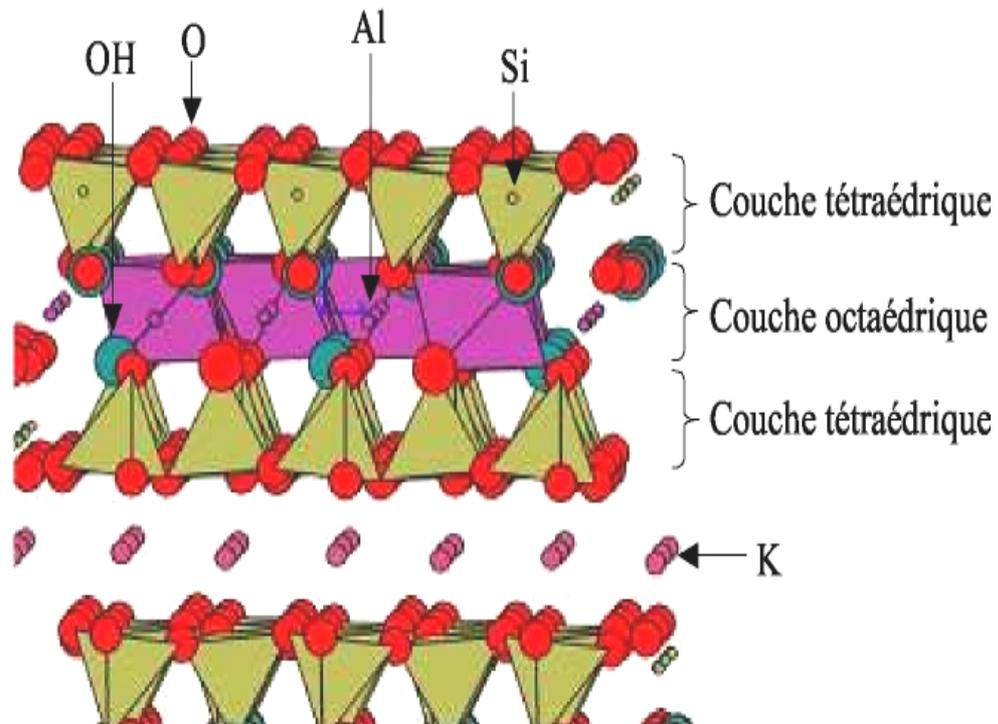


**Figure 1.4** – Arrangement des octaèdres et tétraèdres dans un feuillet de montmorillonite (Les illites sont des minéraux argileux ayant une structure proche de celle des montmorillonites). Une couche tétraédrique d'un second feuillet apparaît en bas de la figure. Les surfaces siloxanes des deux feuillets se font face à travers l'espace interfoliaire, qui contient les cations échangeables et un nombre variable de molécules d'eau (Grim, 1968) [14]. La formule générale de cette argile est  $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$  (figure 1.4).

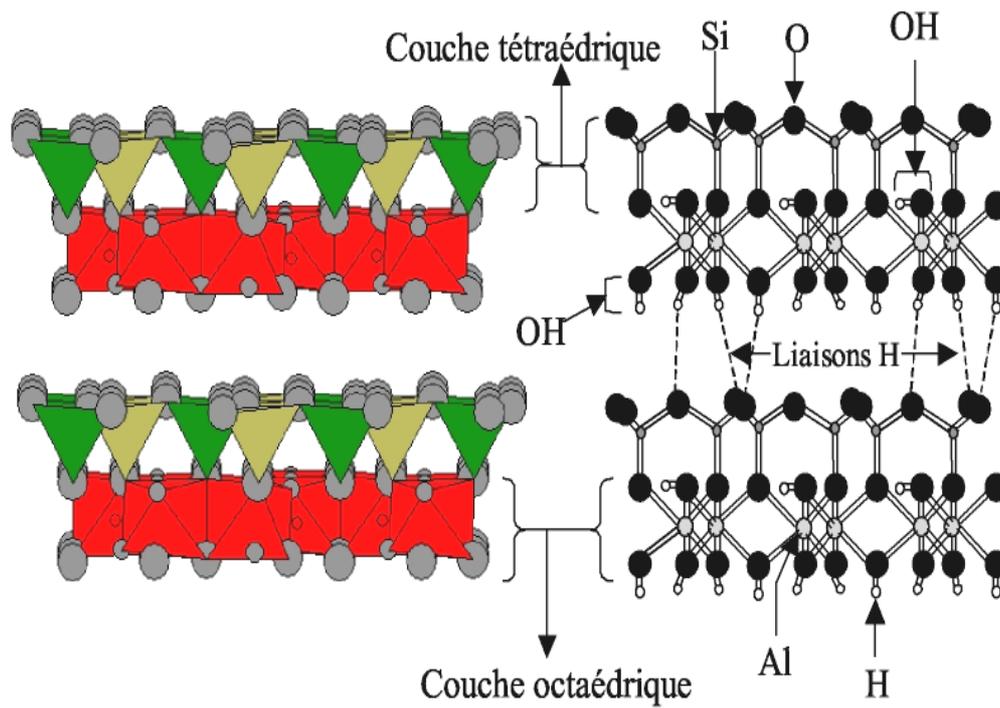
Ils sont séparés par des espaces interfoliaires dans lesquelles se placent divers cations. Quatre ions principaux forment la trame structurale des feuillets ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ). Les différentes argiles retenues (illites, kaolinites et Montmorillonites) se distinguent par la structure, la composition chimique des feuillets, par les espaces interfoliaires qui varient, l'espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) [13].

L'illite, comme les smectites, est aussi un phyllosilicate 2:1. Ce type de phyllosilicates est constitué des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres 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 de type "jeu de cartes" (figure I.5). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 10 Å. La formule générale de cette argile est  $\text{Si}_{3,4}\text{Al}_{1,2}\text{O}_{10}(\text{OH})_8\text{K}_{0,6}$  (figure I.5).

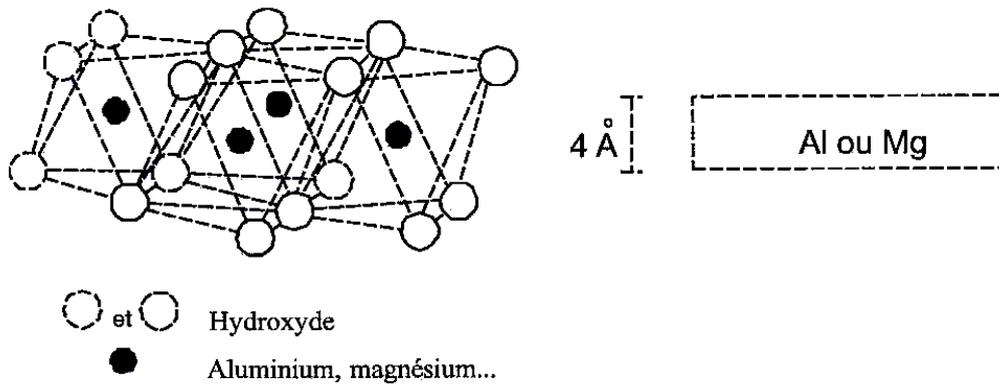
La structure du feuillet de la kaolinite est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique ayant en commun des anions  $\text{O}^{2-}(\text{T/O})$ . La formule générale de cette argile est  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  (figure I.6).



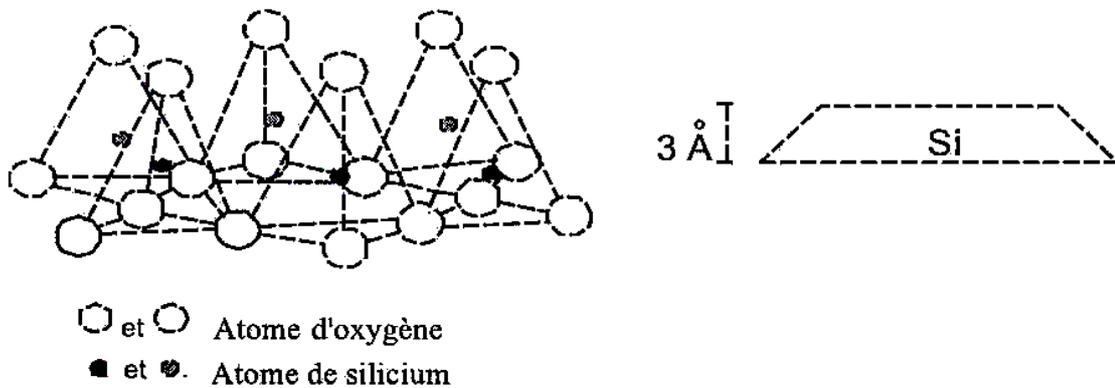
**Figure I.5** – Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux, cas d'une *illite*.



**Figure I.6** – Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux, cas d'une kaolinite.



**Figure I.7** – Couche octaédrique et notation.



**Figure I.8** – Couche tétraédrique et notation.

Les matériaux argileux (ou plus simplement argile) sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. Les phases minérales pures, dites «minéraux argileux», représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté [15].

### I.1.3.3 - Description de la structure feuilletée et des substituions possibles

#### a) Composition des feuillets

Les argiles 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 feuillet unitaires, formant spatialement une structure du type « jeu de cartes ».

Les feuillets des montmorillonites sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium ou magnésium) emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique (structure dite T.O.T. ou 2 :1). L'épaisseur total du feuillet et de l'espace inter feuillet associé est d'environ 14 Å.

Cependant, ces minéraux argileux ont la capacité de gonfler en présence d'eau, par conséquent cette épaisseur est susceptible d'augmenter.

Une représentation schématique de la structure d'octaèdre et de tétraèdre, des couches d'octaèdres et des couches de tétraèdres ainsi que leur empilement, est montrée sur la figure I.9 et la figure I.10 respectivement [48].

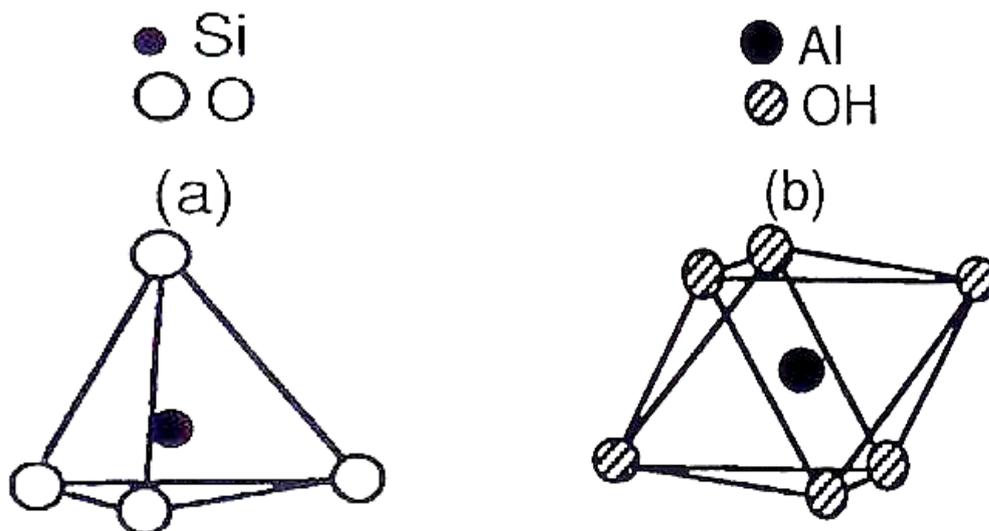
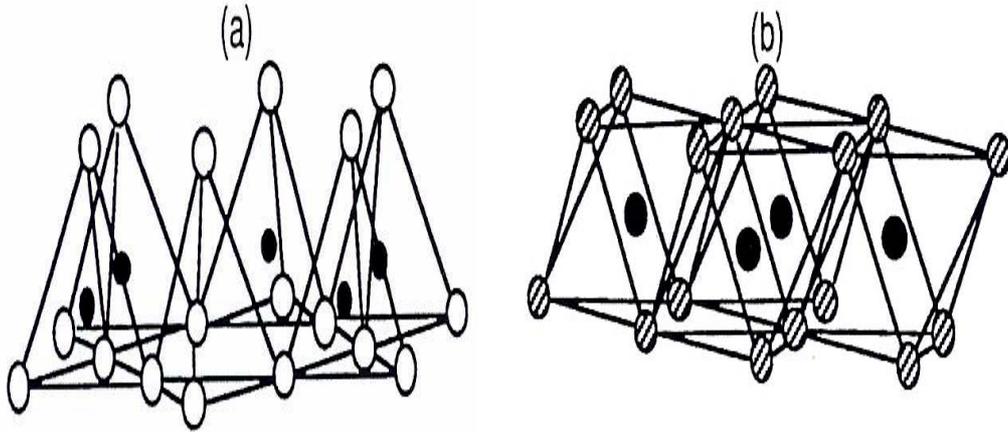
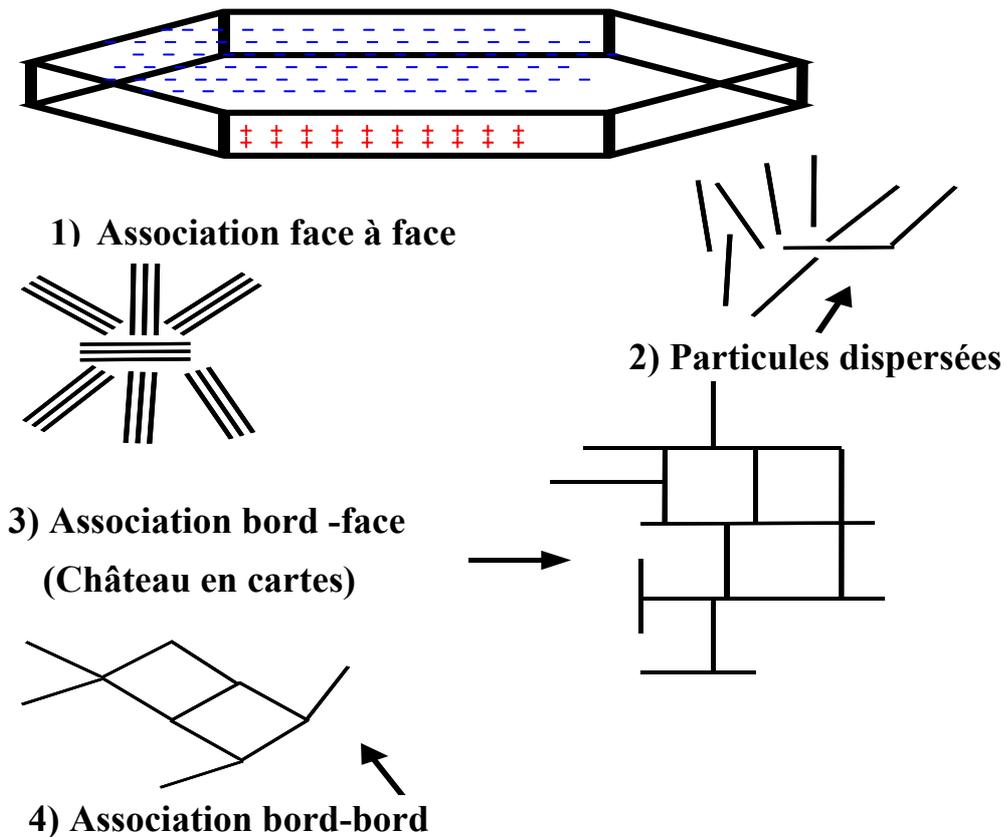


Figure I.9 – Structure du tétraèdre  $SiO_4$  (a) et de l'octaèdre  $Al(OH)_6$  (b).



**Figure I.10** – Couches de tétraèdre  $\text{SiO}_4$  (a) et d'octaèdre  $\text{Al}(\text{OH})_6$  (b).

Quant aux illites, elles sont aussi constituées d'une structure T.O.T., mais l'épaisseur total du feuillet est plus faible ( $10 \text{ \AA}$ ), et elles n'ont pas la propriété de gonfler en présence d'eau. La montmorillonite présente majoritairement des substitutions dans les couches octaédriques et donc sont les plus répandues dans la nature [17].



**Figure I.11** – Modèle d'association des particules selon le formalisme de Van Olphen (1964) cité par [16].

1) agrégation face-face, 2) dispersion, 3) association bord-face, 4) association bord-bord.

Les suspensions d'argiles gonflantes (montmorillonites par exemple) présentent différents états en fonction de la proportion d'eau qu'elles renferment. De nombreux auteurs ont proposés des modèles de structures mises en jeu dans ces conditions. Les plus connus sont le modèle de Van Olphen et celui de Norrish.

Dans l'eau, les plaques qui se ressemblent, flocculent et trois différents modes d'association des particules peuvent se produire. Les particules en forme de plaque se mettent en deux différentes interfaces: bord (5% de la surface) chargé positivement et la face chargée négativement. Aux fortes dilutions (<1g/l) les feuillets d'argiles sont considérés indépendants, c'est-à-dire que la distance entre deux feuillets est de plusieurs nanomètres. Pour des concentrations en argile supérieure à 1g/l les feuillets interagissent entre eux et forment une structure interparticulaire.

Van Olphen [16] introduit deux types de structures initiales : l'agrégat qui est un empilement basal de feuillet (association face - face) appelé aussi tactoïde et la floculation qui représente les autres structures (associations bord - face et bord - bord dites en "château de cartes"). La figure I.11 représente les modes d'associations envisageables des feuillets d'après Van Olphen cité par [16].

### **b) Existence d'une charge de surface**

L'existence d'une charge apparente de surface, appelée également charge de feuillet, permet de différencier les espèces ayant la même structure cristalline. La charge négative a une double origine :

- Les valences non satisfaites soit aux extrémités des feuillets (atomes d'oxygènes), soit sur les surfaces extérieures plates (groupements OH des feuillets de la kaolinite).
- Les « substitutions ». les atomes de silicium et d'aluminium des feuillets peuvent être remplacés par des atomes de valence plus faible.

*Substitutions isomorphes :  $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$  ou  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ , donc une charge de surface négative ( $\sigma^{\circ} < 0$ ). Cette charge de surface est couramment notée charge structurale permanent ( $\sigma^{\circ}$ ).*

Elle est à l'origine de gonflement de ces minéraux en présence d'eau.

L'illite, du fait de la substitution dans la couche de silice, a des feuillets énergiquement serrés, entre lesquels certains ions peuvent se fixer, mais sans pouvoir s'échanger. Sa capacité n'est que le double de celle de la kaolinite [18,44].

### **c) Compensation de la charge de surface.**

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. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre [18]. Dans le cas des illites, la charge structurale est majoritairement compensée par la présence de potassium dans l'espace inter feuillet, liant très étroitement les feuillets entre eux et empêchant ainsi le minéral de gonfler en présence d'eau. Le potassium constitue par conséquent un cation difficilement échangeable. La capacité d'échange cationique de l'illite est en effet comprise entre 10 et 40 méq- pour 100g d'argile, capacité beaucoup plus faible que celle de la montmorillonite malgré sa charge structurale plus élevée [19,52].

#### **I.1.4 - Texture des argiles**

Déterminer la texture d'un solide c'est préciser la morphologie des particules et des pores existant dans les grains de la matière qui le composent, alors que la structure décrit l'arrangement géométrique des atomes, constituants des phases amorphes ou cristallisées. Texture et structure ne sont pas toujours indépendantes, elles peuvent être corrélées. La détermination de la texture d'un matériau passe par la caractérisation de sa surface ou interface par rapport à son étendue (on parle alors d'aire spécifique) et par rapport à sa forme (on parle alors de porosité, de degré de division et de volume poreux) [20].

#### **I.1.5 - Surfaces spécifiques des argiles**

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation d'une poudre ou d'un solide, quels que soient les domaines d'applications. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux, car la vitesse de réaction varie avec l'état de division des matériaux [53].

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise. Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entouraient l'échantillon à analyser ; elles se

manifestent toujours à des températures basses, quelque soient la nature chimique des corps en présence.

Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmet et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET et datant de 1938.

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre ou du solide [22].

L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide- dite équation BET- permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche :  $V_m$ . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S = n \cdot S_m \quad (I-1)$$

Où : S est la surface totale de l'échantillon, n est le nombre de molécules de gaz adsorbées en monocouche,  $S_m$  est la surface projetée d'une molécule de gaz adsorbée en  $m^2/g$ .

$$S = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{22214} \frac{V_m}{m_{\text{échantillon}}} S_m \quad (I-2)$$

La molécule d'azote utilisée est caractérisée par une surface de  $16,2 \text{ \AA}^2$  pour une température d'ébullition de l'azote de 77 K et à la pression atmosphérique.

### **Réalisation d'une mesure :**

On procède à un dégazage de l'échantillon sous vide, afin d'évacuer les molécules d'eau ou de  $CO_2$  déposées dans la structure poreuse de l'échantillon, à une température appropriée (pour les argiles) en respectant les propriétés physiques de l'échantillon ; puis, la masse de l'échantillon dégazée est notée afin de l'introduire dans le calcul final de la surface spécifique. Le porte-échantillon est mis en place sur le poste d'analyse, et est immergé dans un bain d'azote liquide.

On détermine, à l'aide de l'hélium, le volume mort, c'est-à-dire le volume du porte échantillon non occupé par l'échantillon lui-même (l'adsorption de l'hélium à la surface de l'échantillon à basse température est considérée comme négligeable).

Concrètement, l'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption dans le porte échantillon (ces quantités de gaz doivent être bien déterminées, ce qui implique de thermostatier très précisément l'emplacement où cette mesure va s'effectuer).

A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que l'adsorbat et le gaz restant soient en équilibre.

Ces mesures successives de quantités adsorbées et de pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption ainsi que l'équation BET correspondante ; ce qui donne enfin accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon.

La théorie BET est appliquée dans les domaines de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35. On considère une adsorption sur la surface du solide en multicouches. Les interactions entre la première couche de gaz adsorbée et la surface du solide correspondent à une énergie  $E_a$  et celles entre les différentes couches adsorbées correspondent à l'énergie de liquéfaction notée  $E_l$ . En considérant un nombre de couches adsorbées infini, on peut écrire l'expression analytique de l'isotherme d'adsorption :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot x}{(1-x)(1+(C-1)x)} \quad (I-3)$$

Où  $x$  : est la pression relative, c'est-à-dire le rapport de la pression d'équilibre par la pression de vapeur saturante du gaz ( $x = p/p^\circ$ ),  $V$  : est le volume de gaz adsorbé à la pression  $x$ ,  $V_m$  : est le volume de gaz équivalent à la première couche adsorbée (monocouche),  $C$  : est la constante BET caractéristique des interactions de surface, elle mesure la vitesse de formation de la première couche par rapport aux suivantes et dont l'expression est :

$$C = K \cdot e^{\frac{E_a - E_l}{R \cdot T}} \quad (I-4)$$

Où  $K$  est une constante de valeur proche de l'unité, tenant compte des coefficients d'adsorption et de désorption [23].

L'équation BET permet de déterminer la valeur de la surface spécifique du solide ( $S_{BET}$ ), on a ainsi :

$$S_{BET} = \mathcal{N} \cdot N_m \cdot \sigma \quad (I-5)$$

Où :  $\mathcal{N}$  représente le nombre d'Avogadro,  $N_m$  est le nombre de molécules adsorbée à la monocouche et  $\sigma$  la surface projetée d'une molécule de gaz adsorbée.

Cependant, ce modèle décrit un comportement statistique idéal qui suppose que :

- La surface du solide est uniforme, c'est-à-dire que tous les sites d'adsorption sont équivalents,
- L'adsorption se fait sur un nombre de couches infini,
- A l'équilibre, le nombre de molécules qui s'adsorbent sur la surface est égal au nombre de molécules qui se désorbent,
- La chaleur d'adsorption est identique pour toutes les couches, hormis la première.

## 1.2 - Mouillabilité des argiles

### 1.2.1 - Notions élémentaires

L'interface solide/liquide joue un rôle essentiel dans les domaines du mouillage, de la flottation, des détergents, de l'adhésion, etc....

L'étude des interactions échangées entre le solide et le liquide permet de caractériser la surface du solide afin de prévoir, par exemple, son aptitude à échanger des liaisons avec d'autres matériaux.

La détermination de l'énergie de surface des solides est donc nécessaire au calcul de l'énergie inter faciale entre un solide et un liquide, et donc à la compréhension de la mouillabilité du solide par le liquide [23,24].

#### 1.2.1.1- *Energie de surface d'un liquide*

La surface d'un liquide se définit généralement par sa tension superficielle. Cette tension superficielle correspond au travail qu'il faut fournir pour augmenter la surface d'une unité. En thermodynamique, ce travail correspond à une variation de l'énergie libre du système :

$$\gamma_S = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,P,n} \quad (\text{I-6})$$

Où : **S** est la surface, **G** est l'enthalpie libre.

$$G = H - T.S \quad (\text{I-7})$$

Avec : **H** - l'enthalpie, **T** - température absolue, **S** - l'entropie

La quantité  $\gamma_S$ , ainsi définie, représente l'énergie libre de surface rapportée à une unité de surface. Une transformation spontanée correspond toujours à une diminution de **G** [25].

#### 1.2.1.2 - *Energie de surface d'un solide*

L'enthalpie libre de surface d'un solide a été définie par Good [26] comme étant égale à la moitié de l'enthalpie nécessaire pour cliver réversiblement une surface unité de solide, dans un plan parallèle à la surface considérée :

$$\gamma_S = \frac{\Delta G_{clivage}}{2} \quad (\text{I-8})$$

Pour des raisons de simplification du langage,  $\gamma_S$  sera appelée «énergie de surface». Dans la mesure où toutes les forces de cohésion agissent de manière indépendante l'énergie de surface peut être exprimée par une somme de plusieurs composantes :

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^{ND} = \gamma_S^D + \gamma_S^P + \gamma_S^I + \gamma_S^C + \gamma_S^M + \dots \quad (\text{I-9})$$

L'énergie de surface d'un solide ( $\gamma_s$ ) ne correspond plus simplement au travail réversible qu'il faut fournir pour augmenter l'aire d'une surface solide d'une quantité égale à l'unité, puisque les atomes ou molécules sont immobiles. Elle correspond à l'excès d'enthalpie libre  $\Delta G$  de surface et peut être exprimée par la somme de plusieurs termes, faisant intervenir les interactions de nature dispersives ( $\gamma_s^D$ ), polaires ( $\gamma_s^P$ ), ioniques ( $\gamma_s^I$ ), covalentes ( $\gamma_s^C$ ), métalliques ( $\gamma_s^M$ ),... [23,44].

Dans le cas général et en l'absence de liaisons fortes de type ioniques, covalentes ou métalliques, n'interviennent plus que deux termes :

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^{ND} = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} \quad (I-10)$$

Où:  $\gamma_s^D$  - représente la composante dispersive de l'énergie de surface du solide,  $\gamma_s^{ND}$  - représente la somme de toutes les interactions résultantes des forces d'origine non dispersives telles les interactions de Debye, Keesom et les liaisons hydrogènes [27,46].

### 1.2.1.3 - Interface solide/liquide

La détermination de l'énergie interfaciale solide/liquide se déduit d'un modèle développé pour analyser les interactions interfaciales entre deux liquides lorsque ne sont échangées que des interactions de type dispersives.

$$\gamma_{12} = \left( \frac{\partial F}{\partial A_{12}} \right)_{T, \mu_i} \quad (I-11)$$

Où : F est l'énergie libre,  $A_{12}$  est l'interface en contact entre phase 1 et phase 2 (cm<sup>2</sup>).

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^D \cdot \gamma_2^D} \quad (I-12)$$

Par analogie, l'interaction interfaciale entre un solide et un liquide est:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{(\gamma_s^D \gamma_L^D)} - I_{SL}^P \quad (I-13)$$

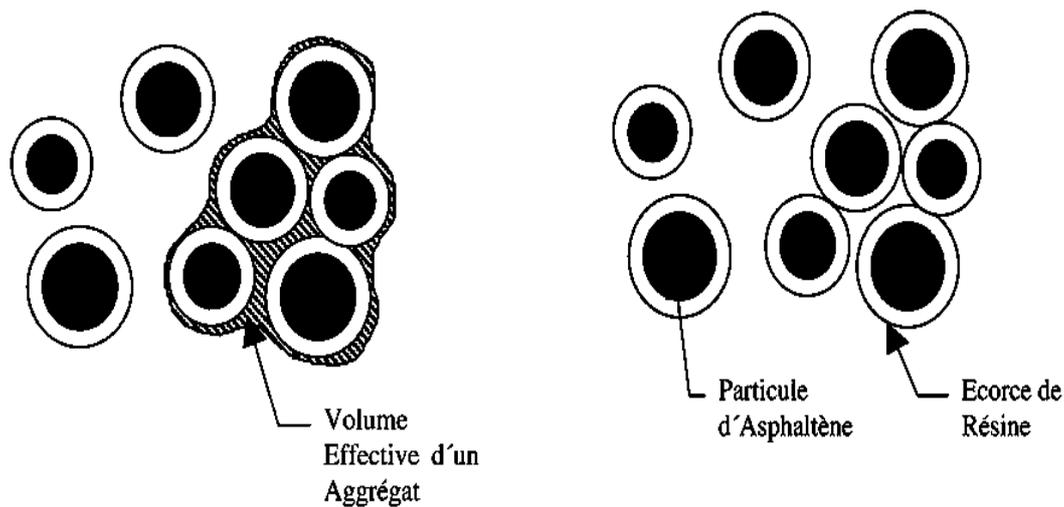
Dans cette dernière équation intervient le terme  $I_{SL}^P$  qui correspond aux interactions non dispersives entre le solide et le liquide [28,46].

La détermination de l'énergie de surface des solides est donc nécessaire au calcul de l'énergie interfaciale entre un solide et un liquide, et donc à la compréhension de la mouillabilité du solide par le liquide.

## 1.3 - Interactions argiles-asphaltènes

Les premiers travaux sur la chimie du bitume sont dus à J.B.Boussingault [29,49] qui a séparé une fraction distillable qu'il a nommé «pétrolène» (maintenant appelée plutôt

«maltènes») et une fraction non distillable, les asphaltènes. La structure de base du bitume est la particule d'asphaltène, dont le rayon déterminé par des techniques de diffraction des rayons X ou des neutrons, vaut entre 2 et 8 nm suivant l'origine du brut [30]. Cette taille est en accord avec le modèle de Yen pour les asphaltènes « purs » ce qui suggère fortement que ces particules d'asphaltènes sont des empilements de structures aromatiques polycondensées proches du graphite [31,32].



**Figure I.12** – La structure colloïdale du bitume: les concepts de couches de résines peptisante (à droite) et la notion de fraction volumique effective (à gauche) [3,37].

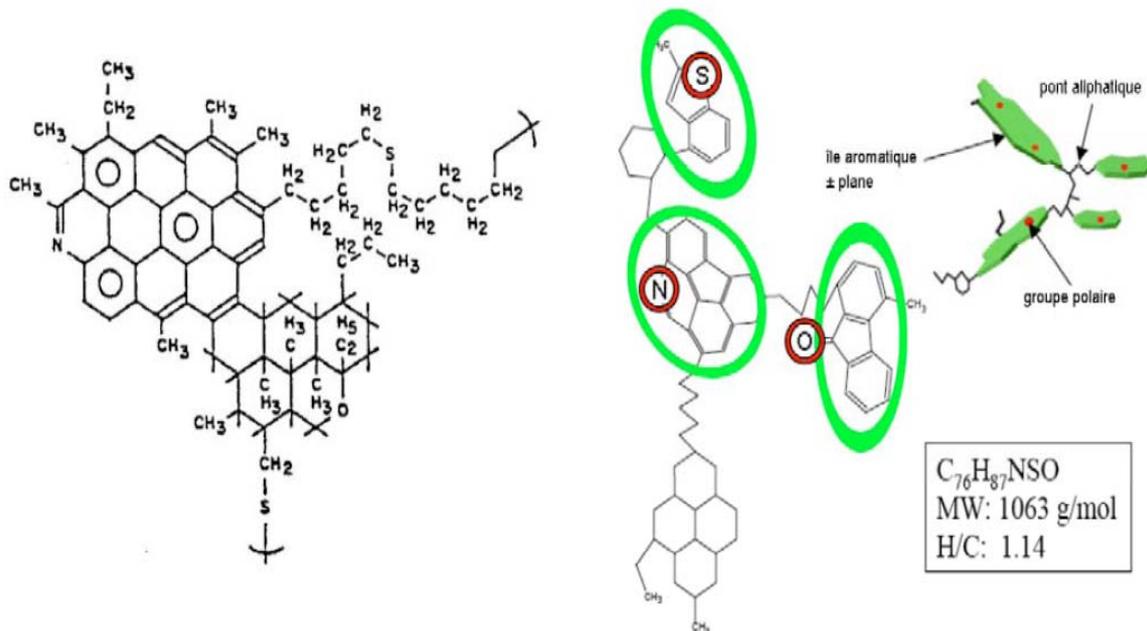
Des travaux récents montrent que ces particules s'arrangent selon des structures fractales de dimension 2 dans des solvants comme le toluène.

Les résines, parfois appelées aromatiques polaires, sont peu nombreuses, mais ont un rôle essentiel vis-à-vis de la stabilité colloïdale du bitume. Elles se rapprochent des asphaltènes et en diffèrent surtout par leur plus faible masse, proche de 110 g/mol. Elles ont un rôle tensioactif qui permet de stabiliser la dispersion d'asphaltènes dans la matrice maltène [33].

### I.3.1- Les asphaltènes

Leur composition élémentaire est stable d'un bitume à l'autre et ils contiennent l'essentiel des métaux de transition du bitume (jusqu'à quelques dixièmes de % de Ni, Va, Fe,...). La fluorescence Ultra-violette et la résonance magnétique nucléaire montre une prédominance de noyaux aromatiques condensés (3 et plus) qui sont à l'origine de leur comportement viscosifiant. En effet, Yen et collaborateurs [33,34] ont montré que les asphaltènes seuls, c'est-à-dire hors du bitume, cristallisent selon des structures qui se rapprochent du graphite, suite à l'empilement en feuillet des plages aromatiques (liaisons  $\pi$ -

$\pi$ ). En solution, ces liaisons se maintiennent à une certaine échelle pour former des micelles, ce qui explique le rôle fortement viscosifiant de ces molécules.



Enfin, les asphaltènes représentent généralement moins de 20% d'un bitume de distillation directe, mais sont de loin les fractions les plus étudiées du fait notamment de leur rôle essentiel sur la rhéologie. Leur masse molaire est estimée à 800-4000g/mol, par osmométrie, une des rares techniques qui permet de les dissocier.

De nombreuses études, portant sur les capacités d'adsorption des argiles, ont été réalisées afin de décrire les interactions entre les roches réservoirs et le brut pétrolier. Parmi les composés organiques ayant servi à modéliser ses interactions nous citons l'acide benzoïque et la pyridine. Toutefois, il a été montré que ce sont les asphaltènes, les composés les plus polaires du brut, qui s'adsorbent préférentiellement sur les argiles [35].

### I.3.1 - Les interactions argiles - asphaltènes

De nombreux travaux concernant les capacités d'adsorption en asphaltènes des argiles ont été publiés. Les principaux facteurs qui influencent l'adsorption des asphaltènes sur les argiles sont :

#### 1) Nature des argiles

Les études concernant les interactions argiles-asphaltènes portent exclusivement sur les argiles présentes majoritairement dans les roches réservoirs. En particulier la kaolinite, l'illite, la montmorillonite et la chlorite. L'adsorption des asphaltènes sur ce type d'argile est chimique et irréversible [36].

## **2) Rôle du solvant**

Les solvants les plus couramment utilisés sont le toluène anhydre ou saturé en eau, le benzène, le xylène, le chloroforme, le chlorométhane, ou le nitrobenzène. Le toluène est le plus fréquemment utilisé car il solubilise très bien les asphaltènes. La différence est que les isothermes obtenues avec les solvants peu polaires (comme le toluène) sont généralement de type Langmuir, démontrant une adsorption en monocouche, alors que les solvants très polaires (comme le nitrobenzène) donnent des isothermes de type (II) traduisant une adsorption en multicouche. Il a été remarqué que lorsque la solubilité des asphaltènes dans le solvant augmente, les quantités fixées sur les argiles diminuent [37,38]. Ceci peut s'expliquer par une diminution de la taille des agrégats d'asphaltènes, provoquant une diminution de l'épaisseur de la couche, et donc de la quantité d'asphaltènes adsorbée.

## **3) Rôle de l'eau**

Le rôle joué par l'eau peut être examiné de plusieurs manières. Il est en effet possible de saturer préalablement les argiles en eau, puis de mettre en contact les argiles hydratées avec une solution d'asphaltènes solubilisé dans le solvant, mais il est également possible de saturer en eau le solvant utilisé pour solubiliser les asphaltènes (méthode retenue dans notre étude) [39]. Dans les deux cas, l'eau gêne l'adsorption d'asphaltènes, mais ne l'empêche pas. Dans le premier cas, les durées d'exposition des argiles à l'eau est de un mois pour qu'elles aient un réel effet sur l'adsorption. Dans le second cas, l'eau diminue d'environ 20% la quantité d'asphaltènes fixés sur une kaolinite. Il y a coadsorption d'eau et d'asphaltènes sur les argiles [40].

## **4) Cristallinité des argiles**

Peu de travaux concernant cet effet ne permettent pas de conclure une réelle influence de la cristallinité des argiles. Dean et McAtee ont observé qu'une kaolinite peu cristallisée possède une capacité d'adsorption d'asphaltènes plus forte qu'une argile mieux cristallisée. Toutefois, l'échantillon peu cristallisé présente une surface spécifique bien supérieure à celle du mieux cristallisé [40].

## **5) Influence des cations échangeables**

Les cations échangeables ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) n'ont que peu d'effet sur l'adsorption des asphaltènes sur les kaolinites, qui sont des argiles non gonflantes. Clementz [38] a, quant à lui, remarqué que pour la montmorillonite, qui est une argile gonflante, les cations dont l'énergie d'hydratation est la plus forte résiste à la déshydratation et maintiennent les feuillets d'argiles écartés, ce qui favorise l'adsorption des asphaltènes. Ainsi, il a pu être établi pour la

montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs [43]:



D'autres études plus récentes (expérimentales et théoriques) ont également montré l'influence notable de la nature du cation alcalin adsorbé à la surface des smectites (taille et énergie d'hydratation) sur la taille de l'interfeuille, la surface spécifique et l'adsorption d'eau à la surface argileuse. En particulier, sous l'effet de l'hydratation de l'argile, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$  ont tendance à se détacher de la surface pour se localiser au niveau de la couche diffuse, alors que les ions  $\text{K}^+$  restent liés à la surface argileuse, sans s'hydrater. Ainsi, la charge négative de la surface argileuse est écrantée par les ions  $\text{K}^+$ , réduisant l'expansion des feuillets, qui ont naturellement tendance à se repousser mutuellement [41,50].

## I.4 - Conclusion

Ce " tour rapide d'horizon " montre que les argiles se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces interfoliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) et par conséquent chaque argile aura un comportement différent au contact des asphaltènes. L'argile dite montmorillonite (la smectite la plus abondante), dont les substitutions ont lieu dans la couche octaédrique, est un représentant caractéristique des aluminosilicates. Elle a plusieurs propriétés spéciales : grande surface spécifique, capacité superficielle, structure lamellaire, ce qui donne une capacité d'adsorption particulière. Un avantage supplémentaire de la montmorillonite est sa présence sur différents sites du monde comme matière naturelle. La capacité d'échange cationique dépend du type d'argile : elle est relativement faible pour les illites et la kaolinite mais importante pour les montmorillonites. La charge de Surface est variable pour la kaolinite mais fixe pour l'illite et la montmorillonite.

Dans les illites, la charge provient principalement de substitutions dans les couches silicatées, donc plus proche de la surface, ce qui confère à ces argiles des propriétés d'adsorption relativement différentes, notamment au niveau de la spécificité des sites.

La kaolinite est une argile non gonflante présentant une structure T.O., et une équidistance stable de 7 Å. C'est un minéral dioctaédrique sans substitution trioctaédrique.

Dans le cadre de notre étude, c'est l'interface solide/liquide qui est particulièrement importante. La détermination de l'énergie de surface des argiles devrait permettre une meilleure approche des interactions argile/eau et argile/huile. L'énergie de surface du solide,  $\gamma_s$  est généralement déterminée par la mesure directe des angles de contact des différents liquides, à l'interface solide/liquide (partie qui sera développée au chapitre V).

Enfin, la nature des cations compensateurs présents dans les espaces interfoliaires de l'argile est importante. Ils peuvent en effet être à l'origine des phénomènes d'adsorption (établissement d'interactions cations-dipôles ou de liaisons de coordination). Dans le chapitre II, on développera l'origine et les caractéristiques des argiles retenues.

## **I.5 - Références bibliographiques**

[1] **Diallo, M. S. ; Cagin T. ; Faulon, J. L. ; Goddard, W. A.**

Thermodynamic Properties of Asphaltenes: A Predictive Approach on Computer Assisted Structure Elucidation and Atomistic Simulations. *Asphaltenes and Asphalt, 2: Developments in Petroleum Science*, 40 B, Edited by T. F. Yen and G. V. Chilingarian, pp.103-127, (2002).

[2] **Collins, S.H.; Melrose, J.G.**

Adsorption of Asphaltenes and Water on Reservoir Rock Minerals: Oilfield and Geothermal Chemistry International Symposium. SPE Paper, 11800, Denver, 1-3 June (1983).

[3] **Lesueur, D.**

La Rhéologie des Bitumes. Principe et Modifications : *Rhéologie*, 2, pp.1-30 (2002).

[4] **Buckley, J.S. ; Hirasaki, G.J. ; Liu, Y. ; Von Drasek, S. ; Wang, J.X. ; Gill, B.S.**

Asphaltene, Precipitation and Solvent Properties of Crude Oils: *Petroleum Science and Technology* 16, (3, 4), pp.251- 285 (1998).

[5] **De Boer, R. B. ; Leerlooyer, K. ; Eigner, M. R. P. ; Van Bergen, A.R.D.**

Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice and the selection of inhibitors. SPE Paper, 10, pp.55-61 (1995).

[6] **Leontaritis, K.J.; Mansoori, G.A.**

Asphaltene Deposition. A Survey of Field Experiences and Reservoir Approached: *J. Pet. Sci. Eng.*, 1, p.229 (1988).

[7] **Flandrin, J. ; Chapelle, J.**

*Le Pétrole* : Publication de l'Institut Français du Pétrole. Ed. Technip, Paris, (1961).

[8] **Bertrand, J.P.**

*Cours de Pétrographie Appliqué à l'Etude des Problèmes Pétroliers - Tome 1. Etude des Roches* : Publications de l'Institut Français du Pétrole. Editions Technip, Paris, (1969).

[9] **Fassi-Fihri, O. ; Robin, M. ; Rosenberg, E.**

Etude de la Mouillabilité des Roches Réservoirs à l'Echelle du Pore par Cryomicroscopie à Balayage : *Revue de l'institut Français du pétrole*, 47, pp.685-701 (1992).

[10] **Cuiec, L.**

Mouillabilité et Réservoirs Pétroliers : *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 41, pp.487-509 (1986).

[11] **Pacheco-Sanchez, J. H. ; Mansoori G.A.**

Prediction of the Phase Behaviour of Asphalènes. *Micelle/Aromatic Hydrocarbon Systems: Petrol. Sci. and Technology*, 16, (3, 4), pp.377-394 (1998).

[12] **Karine Flogeac.**

Thèse de Doctorat : Université de Reims, (2004).

[13] **Guven, N.**

Smectites: Rev. Mineral., 19, pp.497-559 (1988).

[14] **Grim, R.E.**

Clay Mineralogy: 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill, New York, (1968).

[15] **Caillère, S. ; Hénin, S. ; Rautureau, M.**

Minéralogie des Argiles II. Classification et nomenclature : 2ème édition. Editions Masson, Paris, (1982).

[16] **Jada, A. ; Debih, H.**

Floculation and Surface Charge Modification of Clay particles by Asphaltene Adsorption : Congrès mondial de l'émulsion, 3 - 6 Octobre 2006. Palais des Congrès, Lyon, France.

[17] **Sposito, G.**

Surface Reactions in Naturel Aqueous Colloidal Systems : Chimia, 43, pp.169-176(1989).

[18] **Swartzen-Allen, S.L. ; Matijevic, E.**

Surface and Colloid Chemistry of Clays: Chemical reviews, 74, (3), pp.385- 400(1974).

[19] **Sawhney, B.L.**

Selective Sorption and Fixation of Cations by Clay Minerals. A Review: Clays and Clay Minerals, 20, pp.93-100 (1972).

[20] **Kraepiel, A.M.L.; Keller, K. ; Morel, F.M.M.**

On the Acid -Base Chemistry of Permanently Charged Minerals: Environ. Sci. Technol., 32, pp.2829-2838 (1998).

[21] **Chiou, C.T.; Rutherford, D.W.**

Effects of Exchanged Cation and Layer Charge on the Sorption of Water and EGME Vapors on Montmorillonite Clays: Clays and Clay Minerals, 45(6), pp.867-880 (1997).

[22] **Web: <http://www.beckmancoulter.com>**

[23] **Briant, J.; Tenebre, L.**

Généralités sur les Phénomènes de Surface : Phénomènes d'Interface - Agents de surface. Editions Technip, pp.1-38, Paris, (1989).

[24] **Lavielle, L.**

La Mouillabilité : Ann. Phys. Fr., 14, pp.1- 48 (1989).

[25] **Drago R. S.; Vogel, G. C.; Needham, T. E.**

A Four Parameter Equation for Predicting Enthalpies of Adduct Formation: J. Amer. Chem. Soc., 93 (23), pp.6014 - 6026 (1970).

- [26] **Good, R. J.**  
Contact Angle, Wetting and Adhesion. A Critical Review: *J. Adhesion Sci. Technol.* 6(12), pp.1269 - 1302 (1992).
- [27] **Fowkes, F. M.**  
Attractive Forces at Interface: *Ind. Eng. Chem.*, 56 (12), pp.40 - 52 (1964).
- [28] **Carre, A.**  
Interface Solide-Liquide : Phénomènes d'Interface - Agents de Surface. Edition Technip, pp. 93 - 118, Paris (1989).
- [29] **Thyron, F.C.**  
Les Asphaltènes. Composition et Propriétés : *Bull. Soc. Chim.* , France, II (9-10), pp.393-408(1981).
- [30] **Bardon, C.; Barré, L.; Espinat, D.**  
The Colloidal Structure of Crude Oils and Suspensions of Asphaltenes and Resins: *Fuel Sci. Techn. Int.*, 14, pp.203 - 242(1996).
- [31] **Yen, T. F.; Erdman, J. G.; Pollack, S. S.**  
Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-ray Diffraction: *Anal. Chem.*, 33, pp.1587 - 1594 (1961).
- [32] **Yen, T.F.; Erdman, G.; Hanson, W.E.**  
Reinvestigations of Densimetric Methods of Ring Analysis: *J. Chem. Eng. Data*, 6, 443 (1961).
- [33] **Koots, J.A.; Speight, J.G.**  
Relation of Petroleum Asphaltenes to Resins: *Fuel*, 54,179 (1975).
- [34] **Yarranton, H.W.; Hussein, H.; Masliyah, J.H.**  
Water-in-hydrocarbon emulsion stabilized by asphaltenes at low concentrations: *J. of Colloid and Interface Science*, 228, pp. 52-63(2000).
- [35] **Dubey, S. T.; Waxman, M. H.**  
Asphaltenes Adsorption and Desorption From Mineral Surfaces: Paper SPE, 18462 (1989).
- [36] **Czarnecka, E.; Gillot, J. E.**  
Formation and Characterization of Clay by Complexes with Bitumen from Athabasca Oil Sand: *Clays Clay Miner.*, 28(3), pp.197-203 (1980).
- [37] **Koots, J.A.; Speight, J.G.**  
Relation of Petroleum Asphaltenes to Resins: *Fuel*, 54, 179 (1975).

- [38] **Clementz, D. M.**  
Interaction of Petroleum Heavy Ends with Montmorillonite: *Clays and Clay Miner.*, 24, pp.312 -319 (1976).
- [39] **Collins, C.H.; Merlose, J. C.**  
Adsorption of Asphaltenes and Water on Reservoirs Rocks: Paper SPE n° 11800 (1983).
- [40] **Dean, K. R.; McAtee, J. L.**  
Asphaltenes Adsorption on Clay: *Appl.Clay Sci.*, 1, pp.313-319 (1986).
- [41] **Clementz, D. M.**  
Clay Stabilization in Sandstones through Adsorption of Petroleum Heavy Ends: *J. Petroleum Technol.*, pp.1061- 1066 (1977).
- [42] **Calvet, R.**  
Hydratation de la Montmorillonite et Diffusion des Cations Compensateurs. I - Saturation par des Cations Monovalents: *Ann. Agron.* , 24, pp.77-133 (1973).
- [43] **Swartzen-Allen, S.L.; Matijevic, E.**  
Surface and Colloid Chemistry of Clays: *Chemical Reviews*, 74, (3), pp.385- 400(1974).
- [44] **Carre, A.**  
Thèse de Doctorat : Université de Haute-Alsace, (1980).
- [45] **Henin, S.; Caillère, S.**  
Minéralogie des Argiles : 2<sup>ème</sup> édition. Edition Mc Graw-Hill, New-York (1967).
- [46] **Pinhas, M.F.**  
Thèse PhD : Université de Haute-Alsace, (1993).
- [47] **Hélène, V.**  
Thèse de Doctorat : Université de Bourgogne, (2000).
- [48] **Fripiat, J.J.; Chaussidon, J.; Touillaux, R.**  
Study of Hydratation of Montmorillonite and Vermiculite by Infrared Spectroscopy: *J. Phy. Chem.*, 64, pp.1234 - 1241(1960).
- [49] **Priyanto, S.; Mansoori, G.A.; Suwono, A.**  
Measurement of Property Relationships of Nano-Structure Micelles and Coacervates of Asphaltene in a Pure Solvent: *Chem. Eng. Science*, 56, pp.6933 - 6939 (2001).
- [50] **Rutherford, D.W.; Chiou, C.T.; Eberl, D.D.**  
Effects of Exchanged Cation on the Microporosity of Montmorillonite: *Clays and Clay Minerals*, 45(4), pp.534 - 543 (1997).

[51] **Pitsch, H.; LY, J.; Stammose, D.; Kabare, I.; Lefevre, I.**

Sorption of Major Cations on Pure and Composite Clay Materials: *Applied Clay Science*, 7, pp.239 - 243 (1992).

[52] **Sawhney, B.L.**

Selective Sorption and Fixation of Cations by Clay Minerals. A Review: *Clays and Clay Minerals*, 20, pp.93 - 100 (1972).

## CHAPITRE II

### PARTIE EXPERIMENTALE

Le présent chapitre consiste à recueillir les informations concernant les solides et matières organiques retenues pour cette étude. Diverses techniques de caractérisation structurales les plus utiles et répandues pour l'identification des minéraux argileux seront présentées, en particulier, la diffraction des rayons X, EDX, IRFT, MEB, la B.E.T et les analyses enthalpimétriques sur les différentes des argiles non couvertes. Pour éviter d'encombrer le manuscrit, nous présenterons les résultats obtenus concernant les **deux montmorillonites, l'une notée A (Maghnia) et l'autre notée B (Mostaghanem) de l'Ouest d'Algérie** ainsi que la **kaolinite de Ploemur** la moins cristallisée du groupe comme représentative des kaolinites étudiées malgré les quelques différences, de même nous avons choisi d'exposer les résultats de **l'illite des Vosges** la plus cristallisée du groupe comme représentative des illites retenues dans cette étude.

#### **II.1 - Origine et caractéristique des argiles étudiées**

##### **II.1.1 - Héritage et altération.**

Les minéraux argileux résultant de la destruction des roches, peuvent soit resté sur place (argiles résiduelles) soit être transportées sur de longues distances (argiles des fonds océaniques).

En fonction des roches mères et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid: l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différentes des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les argiles dites montmorillonites (la smectite est la plus abondante) en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et chlorites dégradées, de la vermiculite.

##### **II.1.2 - Nature des minéraux argileux**

Selon le climat, l'origine des minéraux est variable :

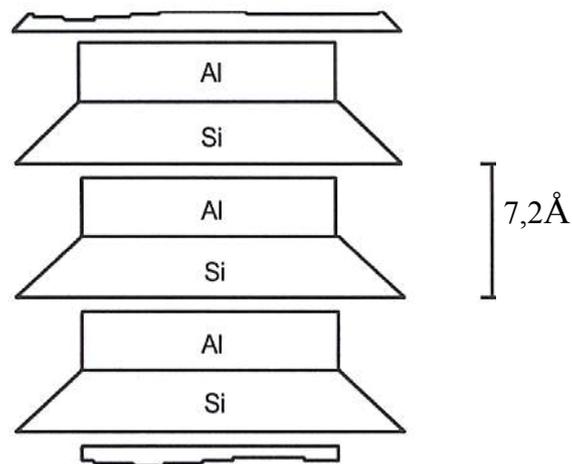
- Héritage : à partir de la roche - mère,
- Transformation : à partir d'autres minéraux argileux,
- Néof ormation : formée à partir des ions transportés par l'eau du sol,
- L'altération d'une roche acide, comme le granite, donne plutôt de la kaolinite,
- L'altération d'une roche basique, comme le basalte, donne plutôt des smectites [1].

Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, la structure en feuillet et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces sont neutralisées par des ions [2]. Ce phénomène est réversible: les particules retrouvent l'état dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage.

Les argiles les plus couramment rencontrés dans les gisements pétroliers sont la kaolinite, l'illite et la montmorillonite. Elles sont largement responsables de la rétention du pétrole dans les réservoirs. Nous avons sélectionné des échantillons d'argiles appartenant à ces trois familles, en fonction de leur genèse et de leur origine.

### II.1.3 - Présentation des argiles retenues

a) **Kaolinites** (1/1,  $d=7 \text{ \AA}$ ),  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .



**Figure II.1** – Schéma de la particule d'une kaolinite.

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche de silice et d'une couche d'alumine. Entre différents feuillets de la kaolinite, le contact se fait entre un plan contenant les ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  de l'octaèdre, et celui contenant les ions d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  du tétraèdre; dans ce cas, les liaisons interfoliaires résultent de l'effet composé de liaisons hydrogène et de forces de Van der Waals; ce qui se traduit par un lien assez fort. Ainsi une particule de kaolinite sera constituée, par exemple, de quelques centaines de feuillets et pourra avoir une épaisseur de quelques dizaines de micromètres. Ces particules sont stables et leur structure élémentaire n'est pas affectée par la présence d'eau.

Pas de substitutions dans les couches, le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical [3,5]. Ses cristaux sont souvent grand (jusqu'à  $15\mu$ ).

Nous avons sélectionné 4 kaolinites d'origines différentes :

**Kaolinite des Charentes**  $\phi_p < \text{et} > 2 \mu\text{m}$ .

Il s'agit d'une kaolinite sédimentaire et héritée, obtenue par altération et transport. Elle est concentrée dans des lentilles de sable détritique.

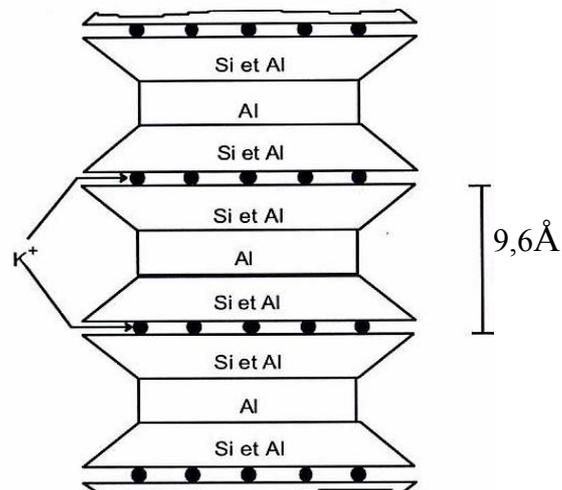
**Kaolinite de Ploemeur**.

C'est une kaolinite hydrothermale bien cristallisée et de ce fait, presque pur.

**Kaolinite de Provins**  $\phi_p < 2 \mu\text{m}$ .

C'est une kaolinite obtenue par altération de la craie. Il s'agit d'un minéral obtenu par agradation (apport d'éléments extérieurs).

**b) Illites** (2/1,  $d = 10 \text{ \AA}$ ),  $\text{Si}_{3,4}\text{Al}_{1,2}\text{O}_{10}(\text{OH})_8\text{K}_{0,6}$ .



**Figure II.2** – Schéma de la particule d'une illite.

Les illites sont les minéraux argileux abondants dans les régions du nord du globe. Leur structure est proche de celle des montmorillonites. Les cristaux peuvent être d'une grande taille et le motif d'une maille élémentaire est formé d'un feuillet de  $10 \text{ \AA}$ . Les feuillets sont de type T/O/T, la composition chimique approchée d'une illite est  $[\text{Si}_{3,4}\text{Al}_{0,6}][\text{Al}_2]\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0,6}$ , association d'une CO (alumineuse) et de deux CT (siliceuses). Mais il peut y avoir des substitutions (remplacements de Si par Al). Des cations ( $\text{K}^+$ ) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser l'équilibre des charges. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de  $\text{K}^+$ ) [4,5].

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. Dans les couches de silice, un ion  $\text{Si}^{4+}$  sur quatre sera remplacé par un ion  $\text{Al}^{3+}$ . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions potassium  $\text{K}^+$  qui assurent

des liaisons assez fortes entre les feuillets. La particule d'illite comportera, par exemple, une dizaine de feuillets et pourra avoir une épaisseur de quelques centièmes de micromètres. L'espace créé à l'intérieur du feuillet de silice est occupé par un ion  $K^+$  qui, par sa présence, induit un lien fort entre les couches [7].

Nous avons choisi trois illites d'origines différentes :

**Illite des Vosges (Woerth – Bas-Rhin).**

C'est une illite détritique (redéposée), obtenue par diagénèse, c'est-à-dire par transformation et décomposition de petits micas.

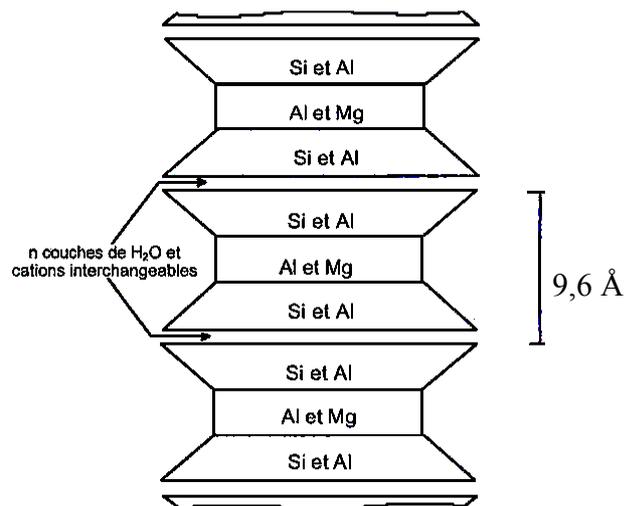
**Illite de Hongrie (Szbadstg).**

Cette illite épurée par voie hydrothermale est, en réalité, un interstratifié: illite (85%)-beidellite (15%).

**Illite des Charentes (Haute-Loire)  $\phi_p > 2 \mu m$ .**

Il s'agit d'une illite agradée, formée dans des lacs. Elle est pure, fine et ferromagnésienne.

**c) Montmorillonites (2/1,  $d = 9,6 \text{ \AA}$ ),  $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4.nH_2O$ .**



**Figure II.3 – Schéma de la particule d'une montmorillonite.**

Le feuillet élémentaire est composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice, un ion  $Al^{3+}$  est remplacé par un ion  $Mg^{2+}$  dans les couches d'alumine. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions  $Ca^{2+}$  (montmorillonite calcique) ou par des ions  $Na^+$  (montmorillonite sodique). La valence des ions sodium étant plus faible que celles des ions calcium, c'est la montmorillonite sodique qui aura la plus grande surface spécifique et la plus grande C.E.C.. Les liaisons entre feuillets étant très faibles, ces argiles sont très sensibles à la teneur en eau et ont un fort potentiel de gonflement, il s'agit d'un gonflement intraparticulaire ou interfoliaire [6].

L'épaisseur d'une particule de montmorillonite peut être très faible puisque, contrairement aux autres argiles, on peut isoler un feuillet élémentaire. La montmorillonite fait partie de la famille plus générale des *smectites définies comme les «argiles gonflantes»*. Le gonflement est interparticulaire, c'est-à-dire que l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles. Ce gonflement interparticulaire, contrairement au gonflement interfoliaire, a une ampleur assez limitée, mais qui affecte toutes les argiles [6-8].

L'empilement des feuillets est désordonné ; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption des molécules variées (eau, cations, molécules organiques) au niveau de l'espace interfoliaire qui s'écarte ( $d=18\text{Å}$ ). Les montmorillonites sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Elles sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins. Les feuillets de la montmorillonite peuvent s'intercaler régulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques. L'ensemble forme les interstratifiés.

L'argile dite montmorillonite est un représentant caractéristique des aluminosilicates. Elle a plusieurs propriétés spéciales : grande surface spécifique, acidité superficielle, structure lamellaire, ce qui donne une capacité d'adsorption particulière et possibilité d'échange des ions interlamellaires. Ce type d'argile, sous forme sodique, présente des propriétés de gonflement important en présence d'un solvant polaire tel que l'eau.

### **A propos du gonflement interfoliaire et interparticulaire.**

L'analyse minéralogique montre que certaines argiles, pour lesquelles les liaisons interfeuillets sont très faibles, ont la propriété de fixer les molécules d'eau entre deux feuillets voisins (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite et de certaines chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, il s'agit alors d'un gonflement intraparticulaire ou interfoliaire. Il intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse mais peut présenter une ampleur très importante [17].

En dehors de ce cas particulier, qui définit les argiles dites "gonflantes", le gonflement est interparticulaire, c'est-à-dire que l'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argiles.

### **Degré d'hydratation**

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau (figure II.4). Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont

appelées argiles gonflantes. Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique, elle dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau.



**Figure II.4** – Capacité d'adsorption d'eau par les particules argileuses [21,43].  
 La figure montre que les smectites sont des argiles gonflantes, l'absorption d'eau augmente le volume du minéral, la sépiolite et la palygorskite (appelée aussi attapulgite) ne sont pas gonflante mais ont une importante capacité d'absorption, les autres ont un comportement intermédiaire).

**Tableau II.1** - Caractéristiques des argiles [9].

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule ( $\mu\text{m}$ )	Épaisseur d'une particule ( $\mu\text{m}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	C.E.C. en méq-/100g
<b>Kaolinite</b>	1:1	100 - 200	0,1 - 4	1 - 10	10 - 20	3 -15
<b>Illite</b>	2:1	1 - 10	0,1 - 1	0,003 - 0,1	65 - 100	10 - 40
<b>Montmorillonite</b>	2:1	1	0,1	0,001	80 - 840	80 -150

## II.2 - Caractéristiques des asphaltènes étudiés

Les asphaltènes utilisés dans la présente étude sont le précipité d'une fraction de bitume dans le n-heptane sous reflux. Le contenu des asphaltènes dans la fraction est de 7,4 % en poids. Il contient 82,2% C ; 7,5% H ; 1,0% N ; 1,3% O et 7,6% de S.

Sa composition, ainsi que ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.2. Ce type d'asphaltènes a été choisi au regard de sa solubilité totale dans le toluène [10,11].

**Tableau II.2** – *Caractéristiques de l'asphaltène utilisé pour l'adsorption.*

<b>Mesure</b>	<b>Méthode</b>	<b>Résultats</b>
<b>Masse moléculaire</b>	Tonométrie	6700
<b>% en poids (Carbone)</b>	Microanalyse	82,22
<b>% en poids (Hydrogène)</b>	Microanalyse	7,45
<b>% en poids (Soufre)</b>	NF M 07025	7,57
<b>% en poids (Azote)</b>	Microanalyse	1,00
<b>% en poids (Oxygène)</b>	Microanalyse	1,32
<b>% en poids (Carbone 13)</b>	RMN <sup>13</sup> C	0,45
<b>V(mg/kg)</b>	Fluorescence X	555
<b>Ni(mg/kg)</b>	Fluorescence X	180

Le thermogramme (voir figure II.5) montre deux effets de nature endothermique aux environs de 20° et 200°C traduisant une perte d'eau de l'hydratation de l'échantillon et d'eau moléculaire adsorbée à la surface.

- Le premier pic endothermique localisé vers 20°C, moins intense, traduit une perte d'eau de surface et montre le caractère hydrophobe de ce composé organique.
- Le second pic endothermique d'intensité plus faible qui s'étend de 150° à 200°C traduit une perte d'eau d'hydratation hygroscopique et peut être d'autres substances qui peuvent se trouver sous forme d'impuretés.
- La courbe DTGA ne présente aucun phénomène marqué si ce n'est un pic exothermique moins visible, à 430°C, traduisant le départ d'eau de constitution.

Pour les courbes ATG, la perte d'eau manifestée en DSC, entre 240° et 560°C, se traduit par une perte de masse de 45%.

Remarque : la courbe DSC enregistre les pertes d'eau (réactions **endothermiques**, - sur la figure II.5) mais aussi les recristallisations et les recombinaisons (réactions **exothermiques**, + sur la même figure).

*Les asphaltènes en question sont traités à 300°C lors des expériences d'adsorption.*

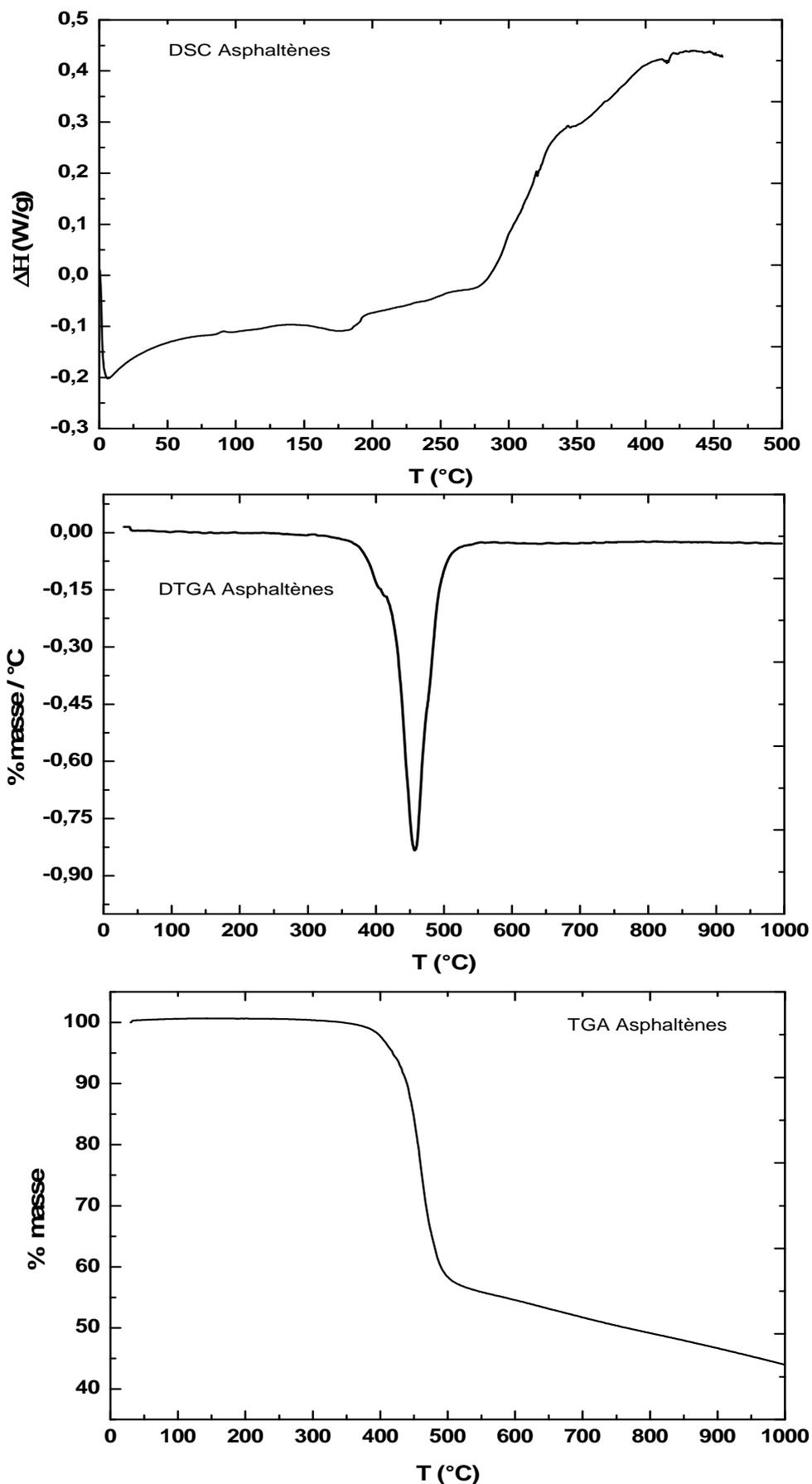
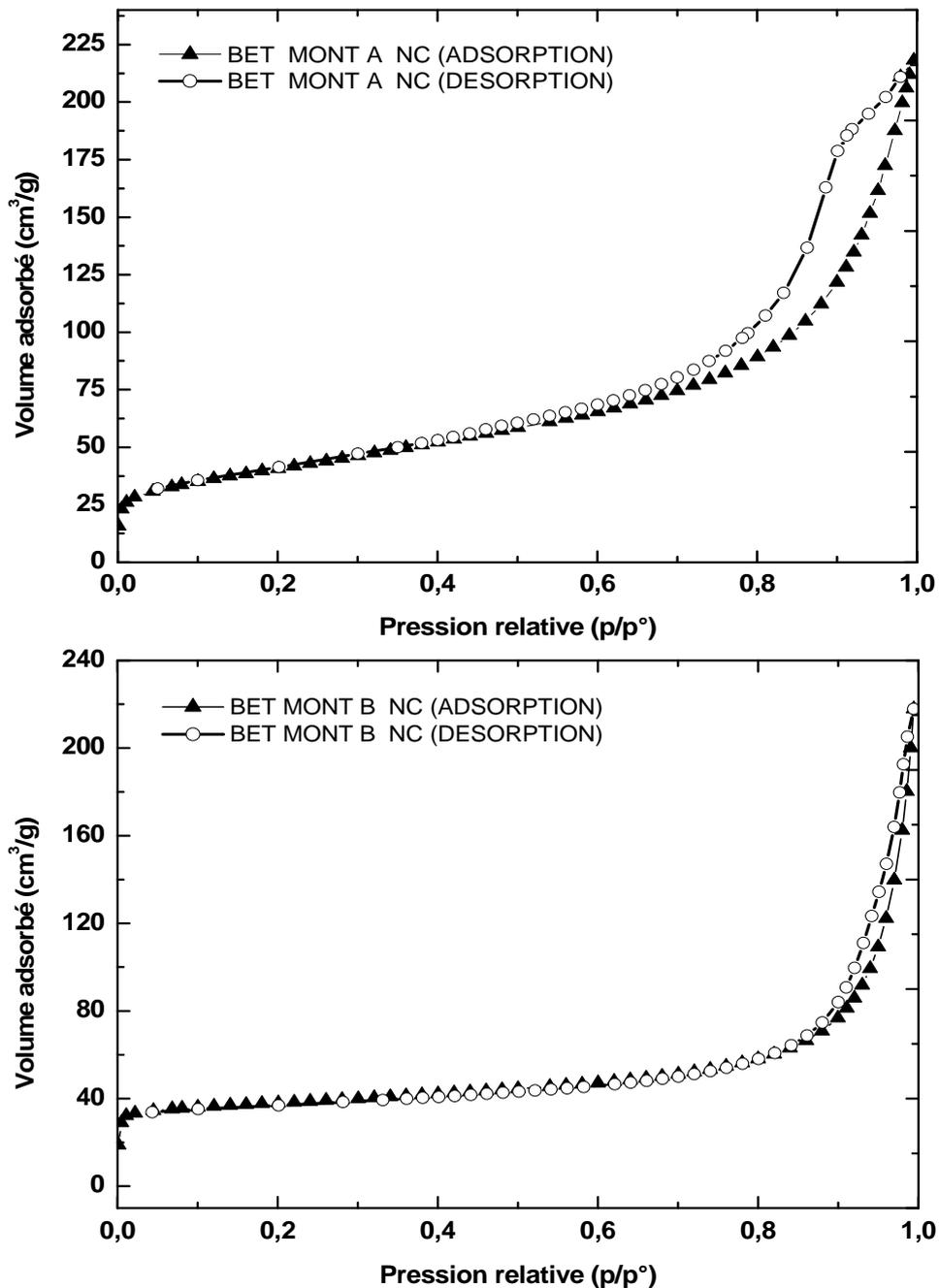


Figure II.5 – Courbes d'analyses thermiques (DSC, DTGA, TGA) des asphaltènes.

## II.3 – Caractérisation des argiles retenues

### II.3.1 - Mesures des surfaces spécifiques et des volumes microporeux

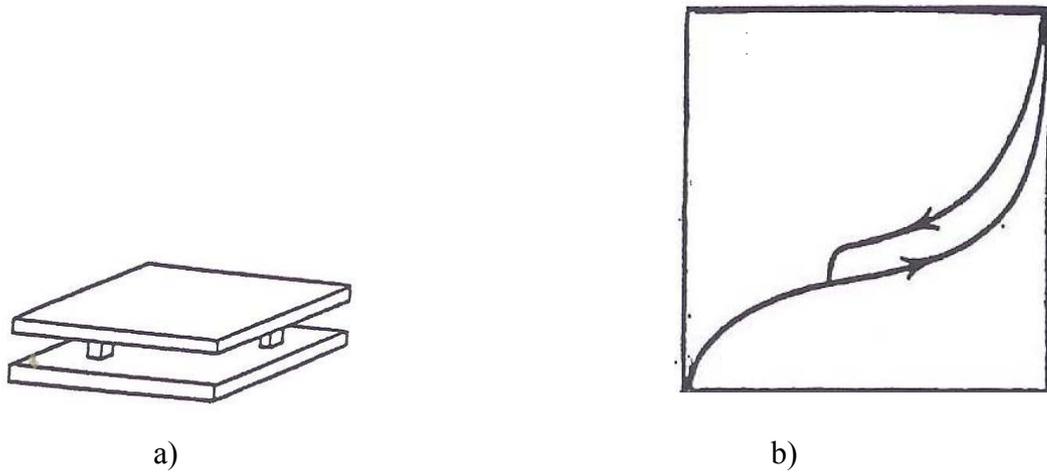
Nous avons utilisé la méthode la plus courante qui est la méthode B.E.T basée sur l'adsorption physique d'un gaz inerte à température constante, en l'occurrence l'azote à la température de 77K. Le principe de la mesure consiste à repérer le moment où une monocouche de gaz (quantité  $V_m$ ) tapisse la surface de l'argile.



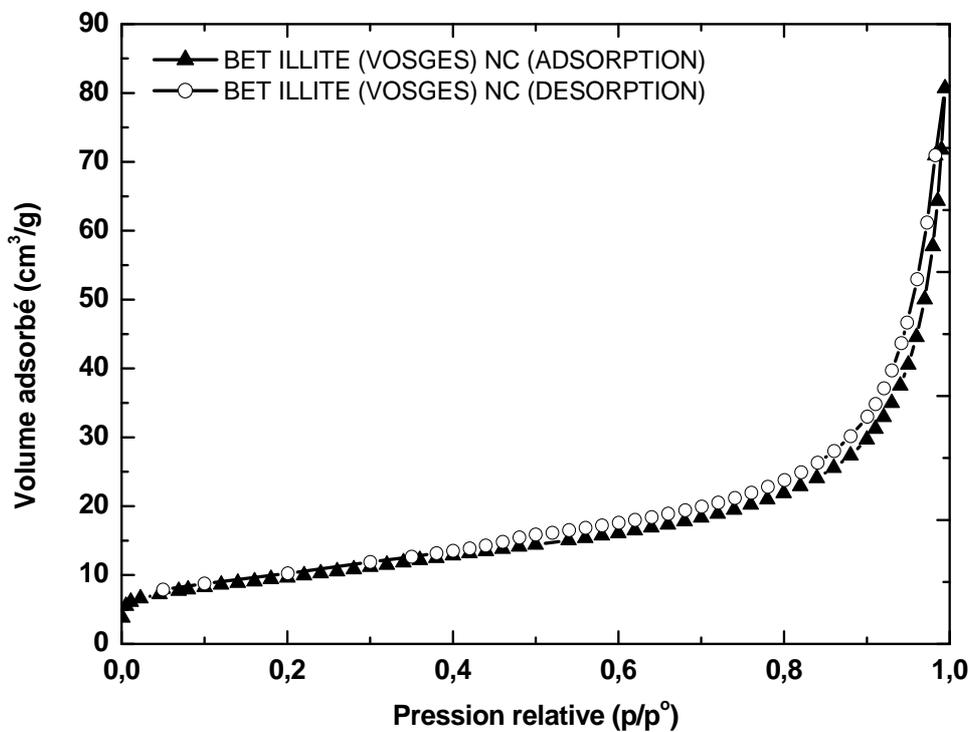
**Figure II.6** – Courbes d'adsorption-désorption de  $N_2$  à 77K sur la montmorillonite A non couverte (en haut) et sur la montmorillonite B non couverte (en bas).

Les mesures ont été effectuées sur 100 mg d'argile préalablement dégazé à 150°C sous vide (12 heures). L'appareillage automatisé est de type **ASAP 2000 de Micromeritics**.

La forme des courbes obtenues est du type H3 (ou B) qui n'indique pas de plateau pour  $p/p^\circ$  voisin de 1 est observé pour des agrégats de plaquettes assemblées parallèlement entre elle (cas des argiles). La forme de l'hystérèse est due à un effet de gonflement, écartement croissant des feuillets en fonction de  $p/p^\circ$  [12].



**Figure II.7** – a) Assemblage des agrégats de plaquettes d'argiles, b) type d'isothermes obtenues.



**Figure II.8** – Courbes d'adsorption - désorption de  $N_2$  à 77K sur l'illite des Vosges non couverte.

Les courbes d'adsorption-désorption d'azote représentent la structure laminaire caractéristique des aluminosilicates [13].

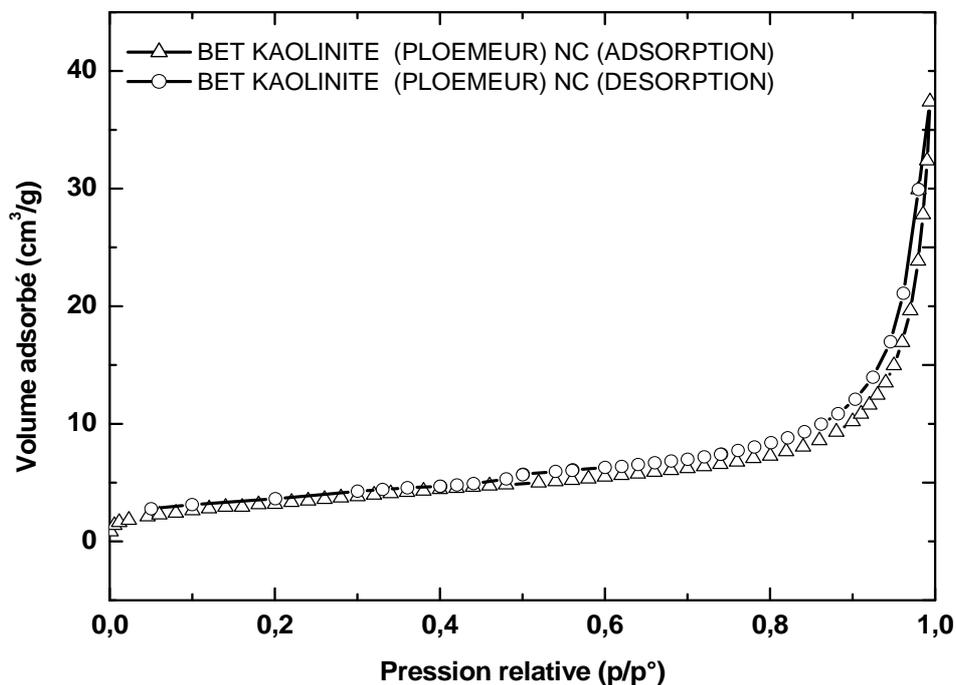


Figure II.9 – Courbes d'adsorption - désorption de  $N_2$  à 77K sur la kaolinite de Ploemeur non couverte.

**Tableau II.3 - Résultats de mesure des surfaces spécifique des différentes argiles.**

Argiles	Surface spécifique <i>BET</i> ( $m^2/g, N_2$ )	Surface externe ( $m^2/g$ )	Volume des micropores ( $cm^3/g$ )	$V^a_{\mu\text{pores}}$ ( $cm^3/g$ )	$a_{\mu\text{pores}}$ ( $m^2/g$ )
Montmorillonite A	<b>210,65</b>	210,34	<b>32,91</b>	0,00023	<b>0,31</b>
Montmorillonite B	<b>83,78</b>	83,55	<b>9,13</b>	0,0013	<b>0,23</b>
Illite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	<b>143,3</b>	143,27	<b>3,21</b>	0,006	<b>0,03</b>
Illite des Vosges	34,57	34,45	7,94	0,0009	0,12
Illite de Hongrie	37,87	37,756	8,7	0,0006	0,114
Kaolinite de Ploemeur	18,65	18,627	4,28	0,002	0,023
Kaolinite de Provins $\phi < 2\mu\text{m}$	<b>39,74</b>	39,63	<b>4,31</b>	0,003	<b>0,11</b>
Kaolinite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	26,15	25,985	6,81	0,018	0,165
Kaolinite des Charentes $\phi < 2\mu\text{m}$	12,1	11,75	2,779	0,007	0,35

$a_{\mu\text{pores}}$  désigne la pente qui est aussi la surface des micropores ou surface des mésopores,  $V^a_{\mu\text{pores}}$  désigne le volume des micropores ou volume des mésopores correspondant à  $a_{\mu\text{pores}}$ .

La surface externe =  $S_{\text{BET}} - \text{Surface des micropores } (m^2/g) = \text{surface des mésopores} = a_e$ .

### II.3.2 - Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Tout corps cristallisé peut être analysées par DRX ; un faisceau lumineux de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{II-1})$$

Sur un diffractogramme, les pics correspondant aux différents rayons diffractés sont présentés en fonction du faisceau de RX. L'identification du minéral est donnée par la position d'un certain nombre de pics caractéristiques qui permettent de calculer la distance entre les plans de diffraction. La forme du pic renseigne sur l'état de cristallisation du minéral (cristallinité) [14,16].

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...). La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à mesurer l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation de l'espace. Ces rayons X diffusé interfèrent entre eux, l'intensité présente alors des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de diffraction. Selon la nature de l'information recherchée (identification minéralogique simple ou structure cristalline) et selon la nature de l'échantillon étudié, différentes analyses sont possibles. La méthode utilisée dans notre cas est la méthode des poudres [15,23].

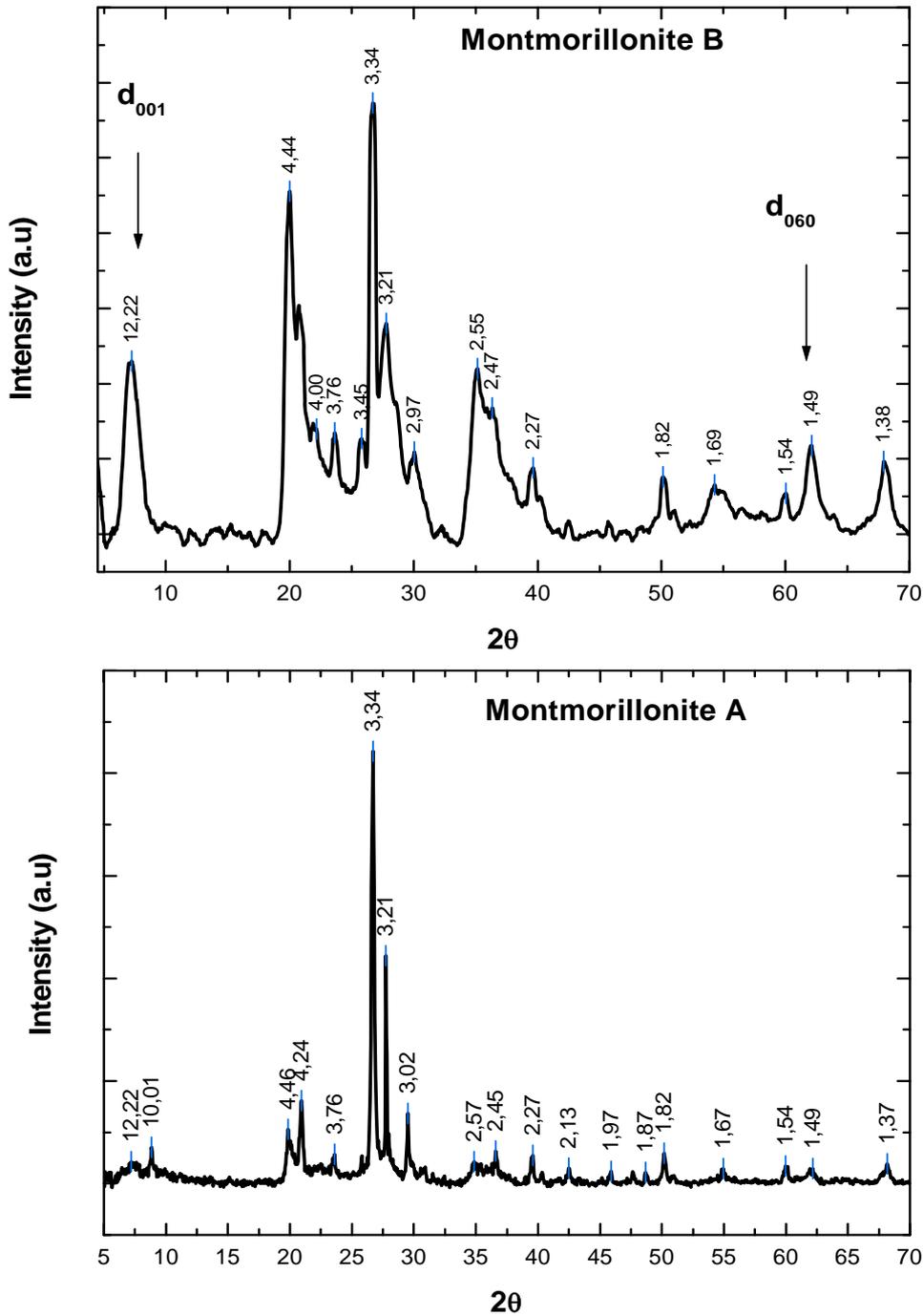
Les mesures de DRX ont été effectuées sur un diffractomètre **X'Pert PRO Philips**, en utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du cuivre ( $1,5418\text{\AA}$ ) et comprenant un monochromateur en arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer. Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2mm, plus une fenêtre supplémentaire à l'arrière de 0,2 mm.

Les données enregistrées avec un angle de diffraction  $2\theta$  variant de  $5^\circ$  à  $70^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps d'acquisition de 10 S, une faible vitesse de rotation ( $0,001^\circ.S^{-1}$ ) et un temps assez long pour atteindre des raies bien définies. Les diffractogrammes ont été réalisés sur des poudres pressées sur le porte échantillon sans sédimentation préalable.

Sur la figure **II.10** sont présentés les spectres DRX des deux montmorillonites Algérienne A et B. Les principaux pics ( $5,79^\circ$ ;  $19,67^\circ$ ) présents sur le diffractogramme sont caractéristiques de la montmorillonite. Le quartz est aussi mis en évidence sur ces diffractogrammes.

Les deux argiles sont de la famille des smectites (diocathédral, 2/1), ils révèlent la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de tectosilicates (quartz, feldspath,...) et sont bien cristallisés; l'analyse des données indique que la

montmorillonite B contient des traces de l'illite (4%) ( $d_{\text{illite}} = 10 ; 4,48 \text{ et } 3,33 \text{ \AA}$ ), 4% calcite et 13% quartz.



**Figure II.10** – Spectres de diffraction des rayons X des deux montmorillonites A et B.

Cependant, la montmorillonite A contient principalement de la montmorillonite (93%) et (7%) de quartz. En effet, les spectres DRX montrent que la montmorillonite A a une large diffraction par rapport à l'argile B. Une corrélation entre les pics de bordures et la taille des particules est confirmé par la technique MEB qui indique une plus petite taille des particules pour l'argile A par rapport à la taille des particules de l'argile B [11].

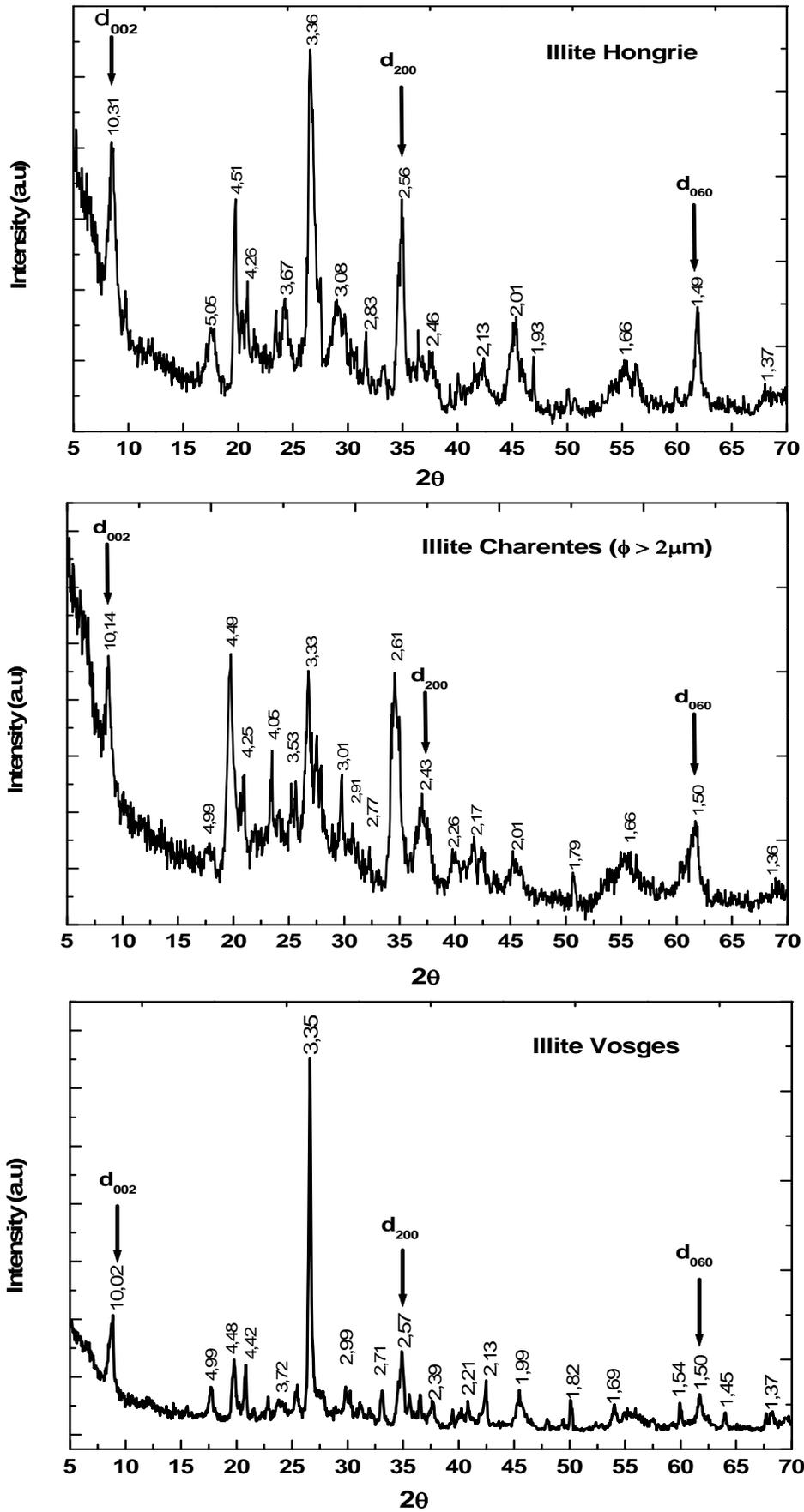
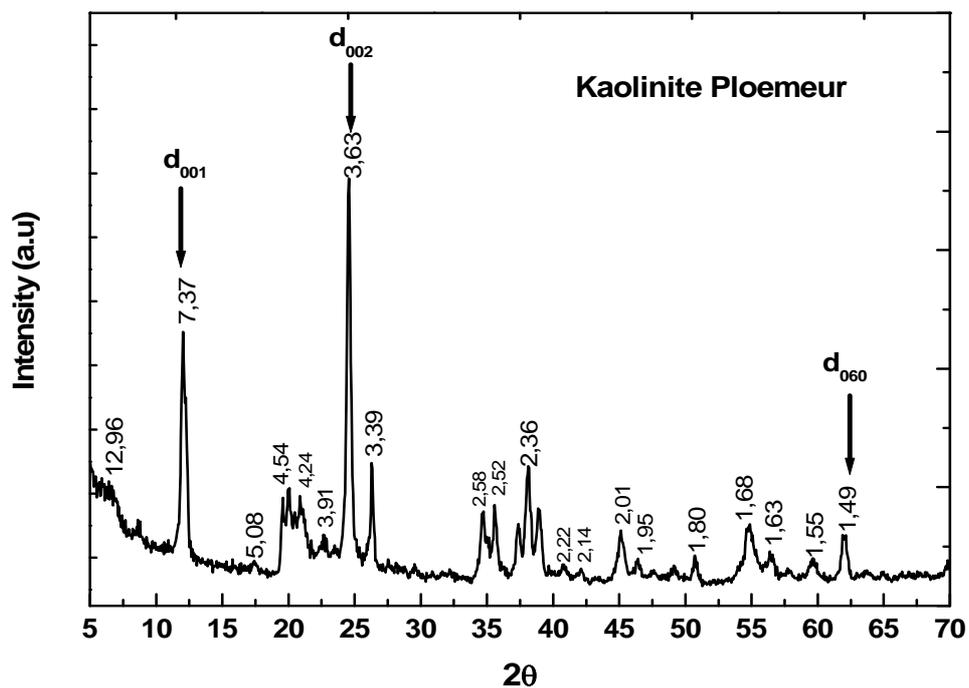
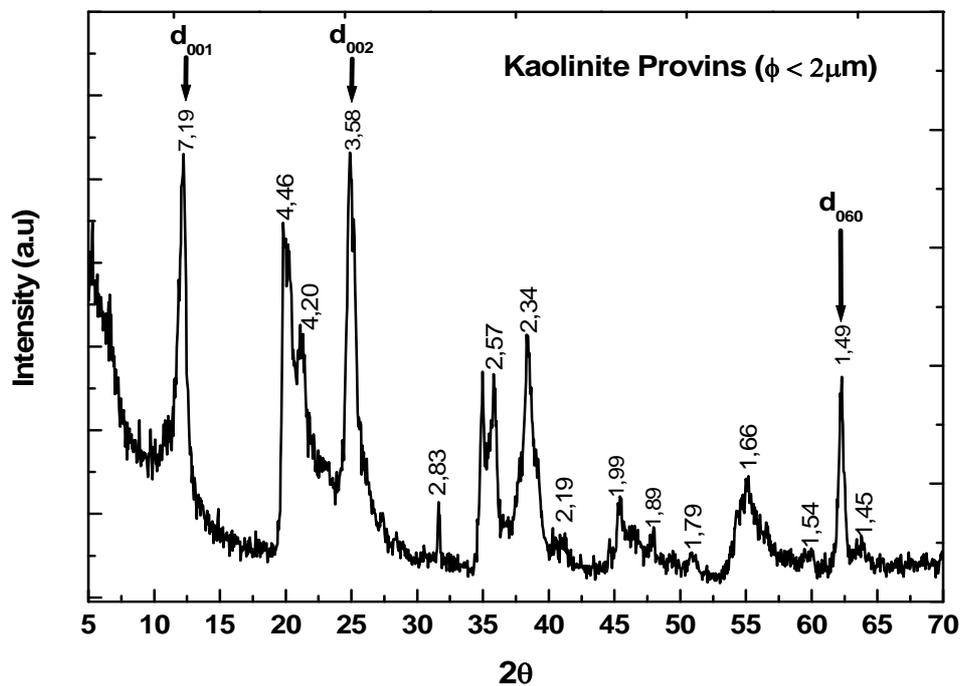


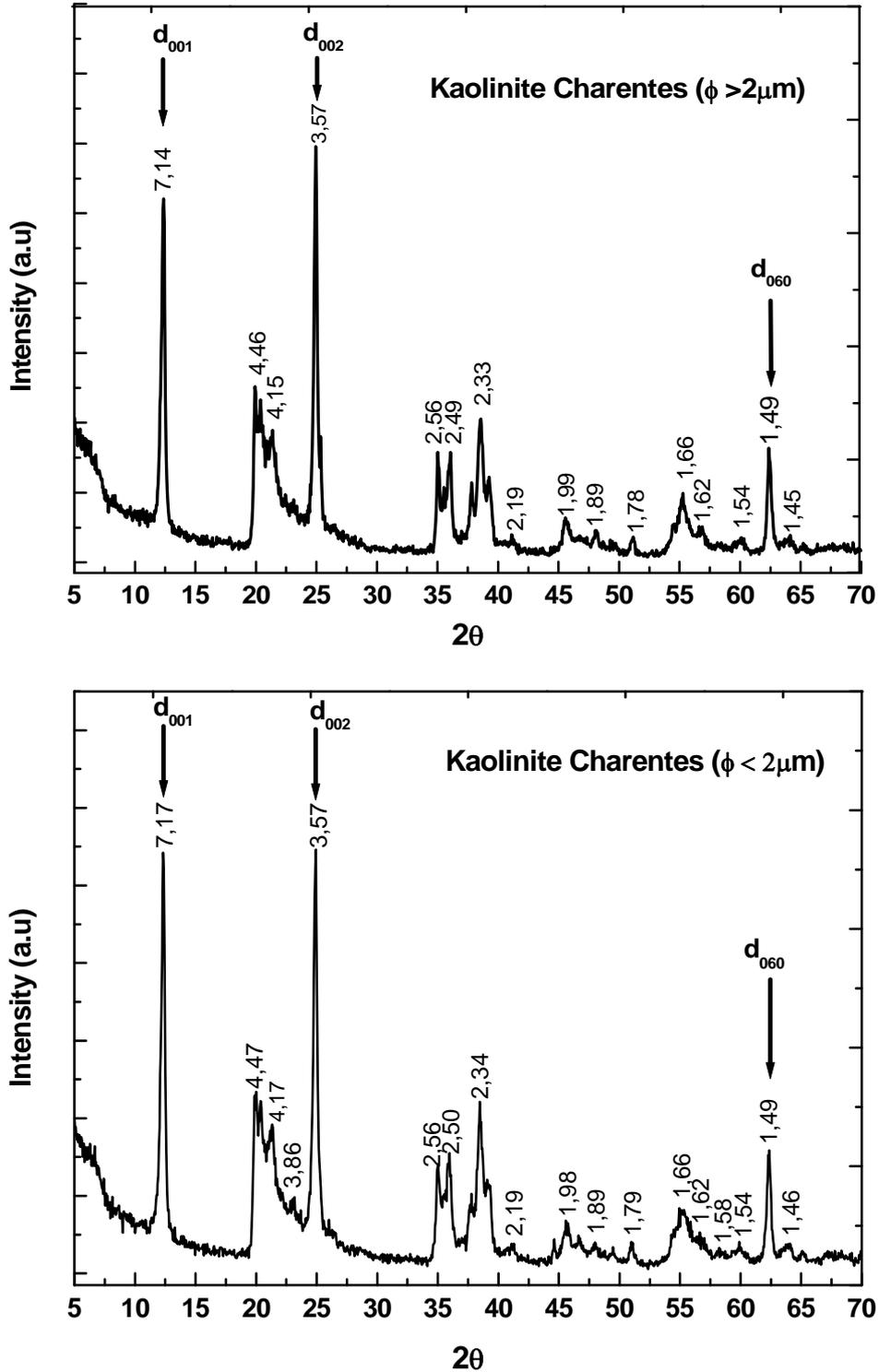
Figure II.11 – Spectres de diffraction des rayons X des trois illites.

L'origine de l'illite peut être déterminée par la variation du paramètre ( $b$ ) donné par l'examen de la raie d'indice ( $060$ ), et celle du paramètre ( $c$ ) déduit de l'intensité de la raie d'indice ( $002$ ). Le pic de diffraction à  $33,3^\circ$  peut provenir de deux phases : goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  (réflexion 130) ou hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Les diffractogrammes des illites révèlent majoritairement les pics caractéristiques de l'illite ( $8,70^\circ$  ;  $19^\circ$  ;  $29,36^\circ$  ;  $68^\circ$ ). Selon la figure II.11, on peut affirmer que plus les raies sont intenses, fines et symétriques, plus l'argile est bien cristallisée.

Les illites se forment à partir des micas, généralement bien cristallisés, la désorganisation au sein des feuillets est donc faible et l'empilement des feuillets est bien défini.





**Figure II.12** – Spectres de diffraction des rayons X des quatre kaolinites.

Sur la figure **II.12**, nous avons reproduit les diagrammes X des quatre kaolinites. L'identification du groupe comporte essentiellement l'équidistance principale ainsi que celle des raies les plus intenses de la série  $hk0$ . On observe une dissymétrie et un élargissement

progressif des raies d'indice ( $hk0$ ) en passant de la kaolinite Ploemeur à la kaolinite de Provins, cette dernière est la moins cristallisée. Pour les kaolinites, l'examen des raies d'indice ( $00l$ ) n'est pas nécessaire du fait que pour cette famille, l'empilement des feuillets est stable. Les pics caractéristiques de la kaolinite ( $12,30^\circ$  ;  $19,85^\circ$  ;  $24,85^\circ$ ) sont principalement observés sur les diffractogrammes relatifs aux kaolinites, et du quartz ( $26,50^\circ$ ). Le pic bien résolu à  $12,4^\circ$  est attribué aux plaques d'aluminosilicates ne contenant aucun élément métallique, caractéristiques de la kaolinite. D'autres pics peuvent être observés à  $2\theta = 24,92^\circ$  (épaulement) et  $38,7^\circ$ . Comme la diffraction des rayons X fournit des renseignements sur l'organisation cristalline des échantillons, cas des kaolinites, la taille des particules influe sur la largeur des raies de diffraction. Elle permet aussi de déceler les impuretés se traduisant par l'apparition de raies supplémentaires, n'appartenant pas au spectre typique de l'argile [10].

## II.4 - Analyses thermiques

### II.4.1 - La thermogravimétrie (TG)

#### II.4.1.1- Principe

La chauffe d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales, la décomposition des carbonates, etc... Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG).

L'ATG consiste donc à déterminer, en fonction de la température, les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par la DSC.

La thermogravimétrie est l'association de la pesée continue des substances participant à une réaction donnée avec une variation linéaire de la température en fonction du temps [9].

Le corps de référence, constitué de 25% d'alumine calcinée, a été utilisé pour diluer l'échantillon ; l'échantillon dilué et le corps de référence ont la même masse d'essai de 70 mg. Les poudres à analyser sont légèrement tassées dans les creusets en platine. Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un équipement **Mettler Toledo 822** sous atmosphère d'azote à des intervalles  $0^\circ$  à  $500^\circ\text{C}$  et  $0^\circ$  à  $1000^\circ\text{C}$  respectivement pour la DSC et DTGA.

L'argile subit deux transformations majeures à savoir la déshydroxylation ( $500^\circ$  à  $650^\circ\text{C}$ ) et la réorganisation structurale (au delà de  $600^\circ\text{C}$ ). Le matériau final est donc très différent de la matière de départ. La thermogravimétrie consiste à étudier en continu les variations de masse

d'un échantillon soumis à une montée en température programmée. Au cours du chauffage, l'échantillon peut subir différentes transformations d'origine thermique.

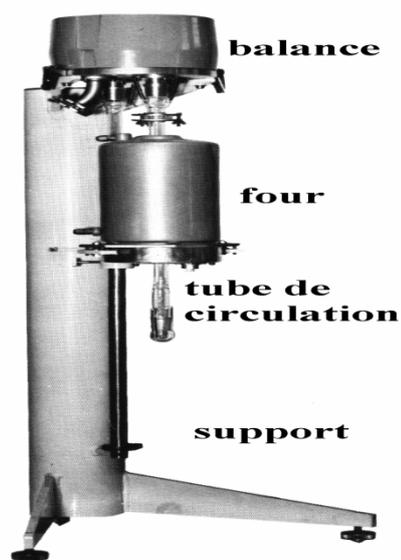
Lorsque l'on opère sous atmosphère inerte, il existe toujours une température maximale de stabilité de l'échantillon au-dessus de laquelle l'échantillon se décompose en fragments gazeux, ce qui entraîne sa volatilisation partielle ou totale et une perte de masse dans le creuset porte-échantillon.

En-dessous de cette température des décompositions partielles peuvent se produire, avec perte de matière sous forme de gaz. Un changement de phase à l'état condensé (transformation solide-solide ou solide-liquide) n'est pas décelé en thermogravimétrie, ces transformations n'entraînant pas de variation de la quantité de matière présente dans le creuset porte-échantillon [3,4].

Mais il est également possible d'opérer sous d'autres types d'atmosphères qu'une atmosphère inerte: atmosphère oxydante (oxygène, chlore...) réductrice (hydrogène, monoxyde de carbone ...) ou réactive (vapeur d'eau, ammoniac, dioxyde de carbone...). Ces gaz sont susceptibles soit de déplacer un équilibre avec l'échantillon et de modifier de ce fait la température caractéristique d'une réaction observée sous atmosphère inerte, soit de se fixer sur l'échantillon par une réaction nouvelle, avec pour conséquence une variation positive de masse corrélée. Il est ainsi possible de tirer des conclusions relatives à la nature de l'échantillon [25].

#### **II.4.1.2 - Réalisation pratique**

Un creuset est fixé au fléau d'une balance au sein d'un four électrique qui peut être horizontal ou vertical. Ce dernier montage est le plus utilisé pour des raisons de commodité de réalisation, mais présente l'inconvénient d'engendrer à chaud des courants de convection ascendants internes susceptibles de perturber la mesure. Cet effet est d'autant plus sensible que les creusets porte échantillons utilisés sont plus petits, ce qui accroît leur surface spécifique (rapport surface /volume, donc effet de convection /poids). La figure **II.13** montre le schéma d'un montage typique à four vertical. Le creuset est suspendu dans le tube de circulation à travers lequel on peut faire passer un courant de gaz de composition contrôlée, un peu plus haut que la mi-hauteur du four. Un thermocouple situé dans le four au même niveau permet de mesurer la température du four correspondante. Peu de systèmes permettent la mesure directe de la température de l'échantillon, et ceci est une source d'incertitude quant aux températures de transformation observées, notamment lorsque l'on travaille sous vide et que de ce fait, l'évacuation thermique de l'échantillon se fait mal, la convection étant supprimée [4].



**Figure II.13** – Schéma d'un montage typique du four vertical pour la thermogravimétrie.

Le poids est mesuré en continu souvent par une balance électromagnétique surmontant le four et à laquelle le creuset est suspendu par un crochet métallique fin adéquat (acier inoxydable ou platine, en fonction de la température maximale requise, l'acier restant utilisable jusqu'à 1000°C, le platine ne fondant quant à lui qu'au-dessus de 1600°C). Les analyses ont été effectuées avec un microanalyseur **Mettler Toledo 822** dans un intervalle de 0° à 500°C, avec une vitesse de montée en température égale à 10°C/min. Ces analyses devraient donner un complément de données sur les observations en DSC, en particulier la présence d'impuretés pour les argiles non couvertes.

**Principe:**

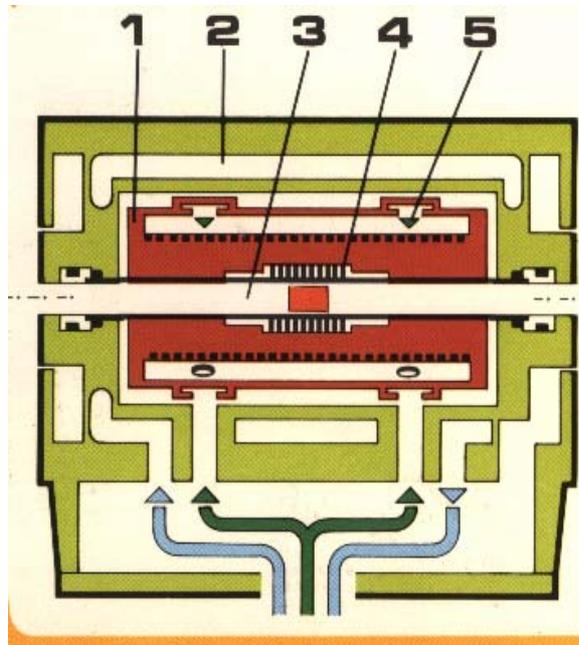
Ces techniques s'intéressent aux flux de chaleur dont un échantillon est le siège lorsqu'il est soumis à un programme de température variable.

Afin d'obtenir une sensibilité et une précision suffisantes, ces techniques opèrent en mode différentiel, en chauffant simultanément dans le même four un creuset échantillon et un creuset témoin contenant une quantité de produit thermiquement inerte sensiblement identique à la quantité de produit échantillon.

**II.4.2- Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)**

La calorimétrie différentielle à balayage est basée sur le même principe que l'analyse thermique différentielle. Mais alors que l'ATD n'utilise qu'un thermocouple qui n'est que peu représentatif de l'ensemble du flux thermique émis par le creuset, la DSC tâche de prendre un maximum d'informations sur les flux thermiques (et non les températures, qui ne renseignent

pas directement sur les énergies échangées) émis dans les différentes directions par le creuset : vers le support (en bas), vers l'atmosphère ambiante (latéralement) dans les gaz formés (vers le haut).



**Figure II.14** – Coupe schématique du calorimètre à flux thermique (DSC).

1 - Bloc thermostatique à température programmable, 2 - Enceinte maintenue à température ambiante, 3 - Tubes réfractaires minces (2), 4 - Fluxmètre calorimétrique, 5 - Circulation gazeuse forcée.

Il faut pour cela disposer d'un ensemble de thermocouples judicieusement placés. La microtechnique nécessaire pour cette réalisation est relativement onéreuse, mais les résultats obtenus sont assez quantitatifs. Pour des raisons de coût, de simplicité et d'accès à l'appareillage, la plupart des constructeurs préfèrent utiliser des creusets plats, dont on n'exploite que le flux thermique à travers la surface de base, après un étalonnage convenable au moyen de produits dont les énergies de transition thermiques sont parfaitement connues (fusion du zinc, du gallium, etc..).

#### II.4.3 - La forme des courbes ATG /DTGA /DSC

Pour l'étude de la stabilité thermique, tous les échantillons argileux en poudre sont calcinés "in-situ" dans un four sous  $N_2$ . Le gradient de température est fixé à  $10^\circ C.mn^{-1}$ . L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil type **Mettler Toledo 822** équipé d'un four permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à  $1750^\circ C$ . Les courbes TGA de l'ensemble des argiles montrent globalement des allures similaires. Ils indiquent clairement leur grande stabilité thermique même à des températures élevées.

Les analyses thermiques nous ont permis de déterminer les pertes de masse résultant de la déshydratation, de la déshydroxylation des argiles et la température de la recristallisation (sans perte de masse).

L'examen des courbes TGA de la kaolinite de Ploemeur, non couverte (figure **II.15**) montre un pic symétrique et indique une bonne pureté et cristallinité. Les courbes présentent une perte de poids à basse température correspondant au départ de l'eau hygroscopique (2%). La perte de poids dépend dans une large mesure de l'hydratation de l'échantillon. Après ce premier départ d'eau, on n'observe généralement pas un palier net, mais une faible perte de poids (16%) en fonction de la température vers 700°C [25,26]. L'examen des courbes DTGA de la kaolinite non couverte montre, pour la kaolinite de Ploemeur, un diagramme typique des kaolinites (pic endothermique à 560°C correspondant à la déshydroxylation et un pic exothermique (à 900°C) de recristallisation en mullite ( $Al_2O_3$ )).

La quantité d'eau est également variable d'une argile à une autre, elle représente environ 5 à 10% en poids de l'échantillon initial pour l'illite (figure **II.16**), 2 à 16% pour la kaolinite et 3 à 10% pour les deux montmorillonites. Il faut noter que jusqu'au premier départ d'eau de constitution il se produit une déshydratation correspondant au départ simultané d'eau hygroscopique et d'une déshydroxylation. Il s'agit vraisemblablement de la déshydroxylation des ions situés en bordures des particules.

L'examen des courbes de l'analyse thermogravimétrique différentielle (DTGA) comporte une série de deux phases endothermiques, s'étageant à des températures croissantes.

- un premier crochet à basse température (se terminant vers 200°C) est assez important, il est dû au départ de l'eau d'hydratation.
- le deuxième crochet entre 400° et 800°C est dû à la déshydratation du minéral.

La partie intéressante des diagrammes, pour l'analyse des défauts de structure, se situe entre 400° et 600°C. A température inférieure, on assiste essentiellement au départ d'eau d'hydratation. La déshydratation des minéraux dans le domaine de température étudié (400-600°C) correspond au départ de l'eau de structure, et donne une indication sur le degré de cristallinité des argiles. En effet, si la température de départ de l'eau de structure est différente de celle attendue pour la famille de l'échantillon étudié, il est possible de conclure à la présence d'impuretés. Par ailleurs, une dissymétrie du pic correspondant au départ d'eau de structure indique la présence de défauts dans la structure des échantillons [25].

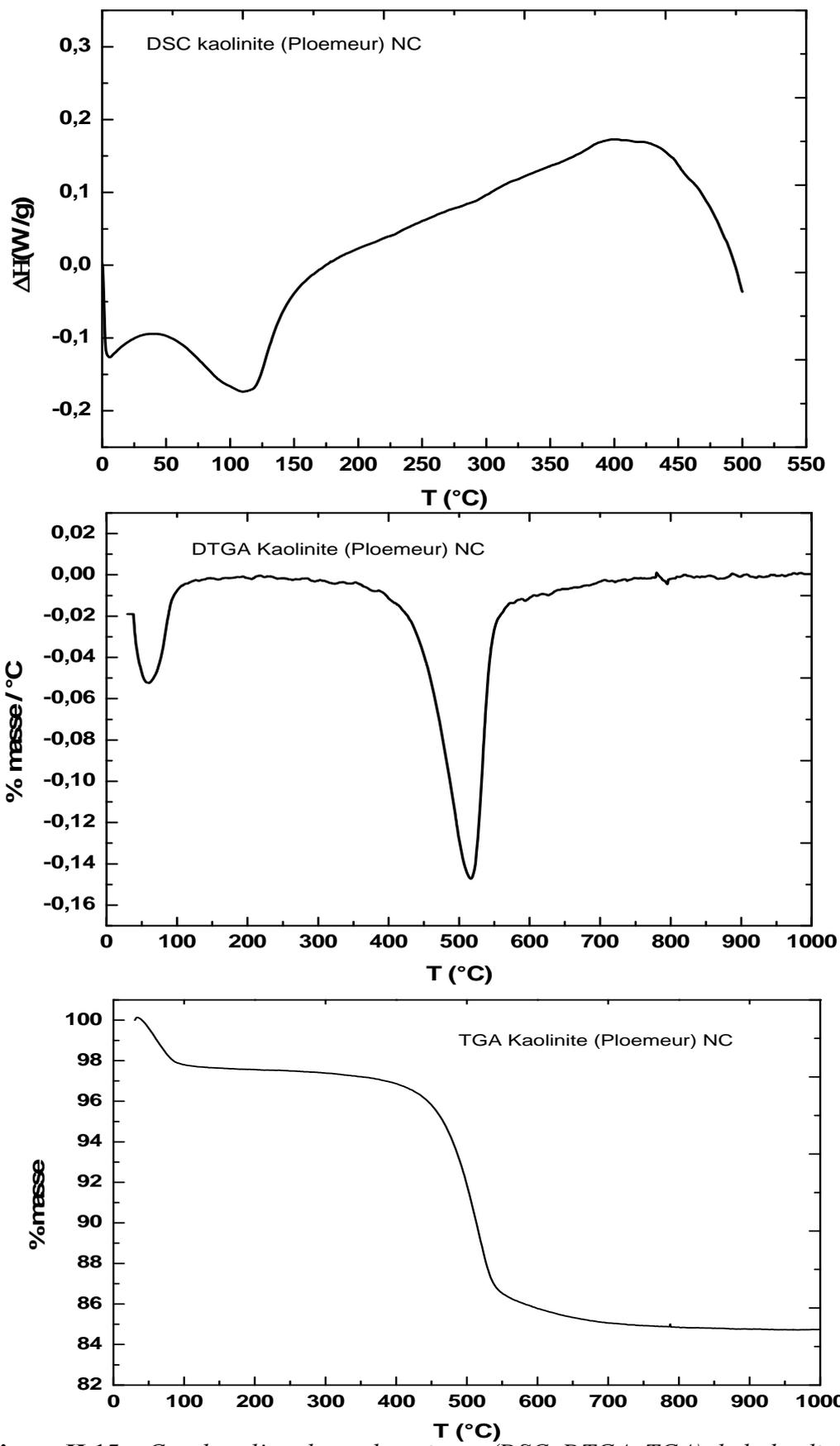


Figure II.15 – Courbes d'analyses thermiques (DSC, DTGA, TGA) de la kaolinite de Ploemeur.

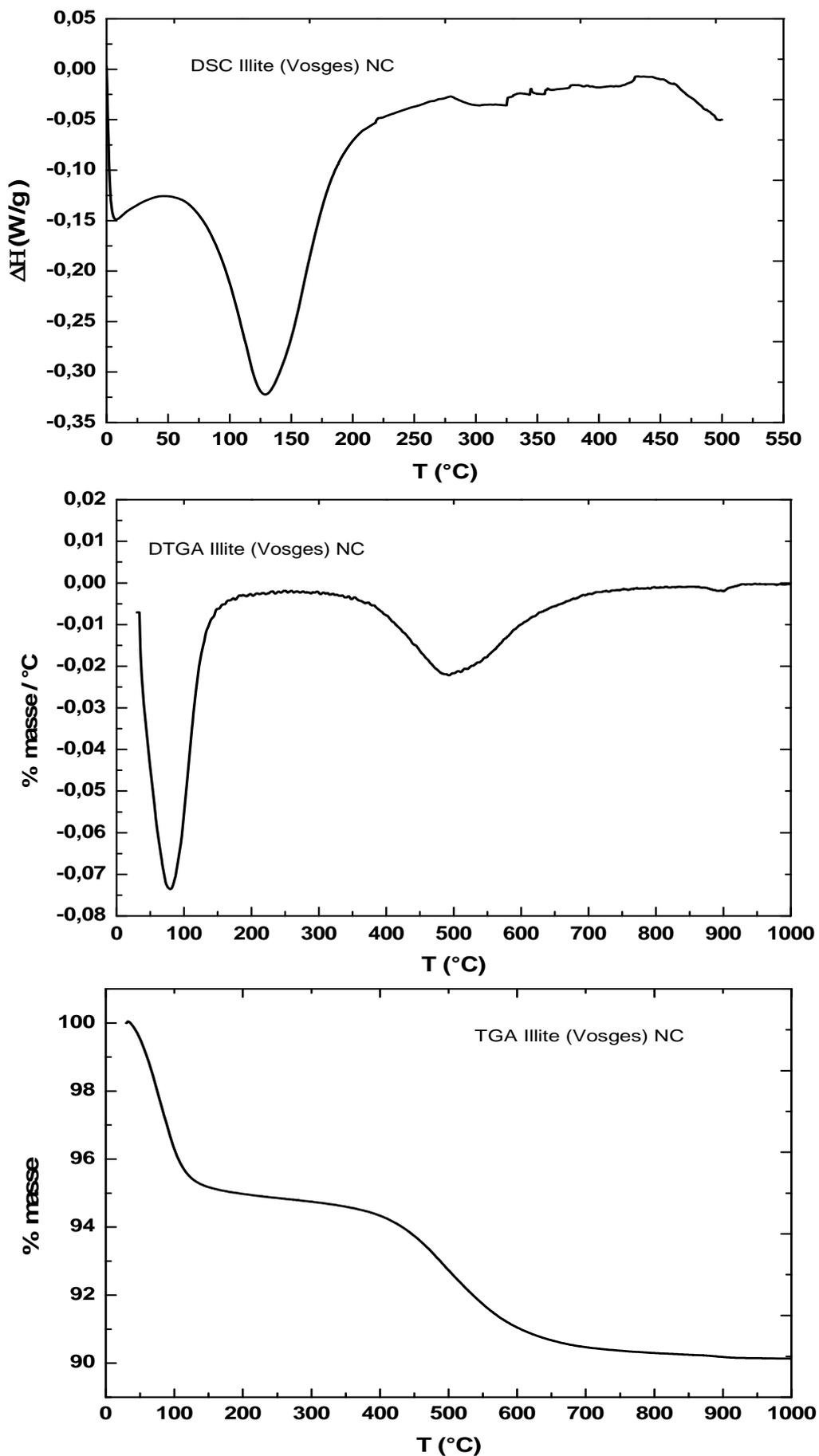


Figure II.16 – Courbes d'analyses thermiques (DSC, DTGA, TGA) de l'illite des Vosges.

L'examen de la courbe DSC de l'illite des Vosges (figure II.16) non couverte montre qu'elle se comporte thermiquement comme le mica muscovite ayant donné naissance à cette argile.

Le premier pic à 100°-150°C correspondant au départ de l'eau d'hydratation suivi d'un second pic à 500°-600°C correspondant à la déshydroxylation et d'un pic à 900°C dû à l'effondrement de la structure. Enfin, la courbe met en évidence une illite de cristallinité faible.

La courbe DSC de la kaolinite présente moins d'accidents, avec une température du crochet moins élevée (120°C), cette température paraît déterminée par la teneur en fer de la couche octaédrique. Par contre, pour l'illite et les deux montmorillonites (figure II.17) le crochet est assez important et souvent dédoublé traduisant la présence de cations divalents, calcium et magnésium en particulier. Il est dû au départ de l'eau d'hydratation des cations.

On y distingue une perte de masse globale importante pour les deux montmorillonites (à faible ou haute température), ensuite vient le groupe des illites avec une perte de masse semblable. Le groupe de la kaolinite se caractérise par une courbe thermique présentant un phénomène endothermique nettement accentué aux températures moyennes de 500° et 600°C. Les pertes de masses sont considérables.

**Tableau II.4 - Analyse thermogravimétrique (TGA) des argiles non couvertes. Gaz de purge N<sub>2</sub> et vitesse de balayage 10°C/min.**

<b>Argiles</b>	<i>Perte de l'eau moléculaire T &lt; 100°C</i>	<i>Perte de l'eau structurale 100°C &lt; T &lt; 600°C</i>	<i>Perte totale T &lt; 900°C</i>
<b>Illite des Vosges</b>	<b><u>2,1689</u></b>	4,4844	<b><u>6,6524</u></b>
<b>Illite de Hongrie</b>	3,669	4,6807	8,3497
<b>Illite des Charentes φ &gt; 2 μm</b>	<b><u>5,0995</u></b>	4,6932	<b><u>9,7927</u></b>
<b>Kaolinite de Ploemeur</b>	0,6802	12,2416	12,9218
<b>Kaolinite des Charentes φ &gt; 2 μm</b>	<b><u>0,093</u></b>	13,2256	<b><u>13,3186</u></b>
<b>Kaolinite des Charentes φ &lt; 2 μm</b>	0,2719	11,2051	11,477
<b>Kaolinite de Provins φ &lt; 2 μm</b>	<b><u>2,4488</u></b>	12,7040	<b><u>15,1528</u></b>
<b>Montmorillonite B</b>	<b><u>3,4844</u></b>	5,2142	<b><u>8,6986</u></b>
<b>Montmorillonite A</b>	<b><u>5,2401</u></b>	4,7056	<b><u>9,9457</u></b>

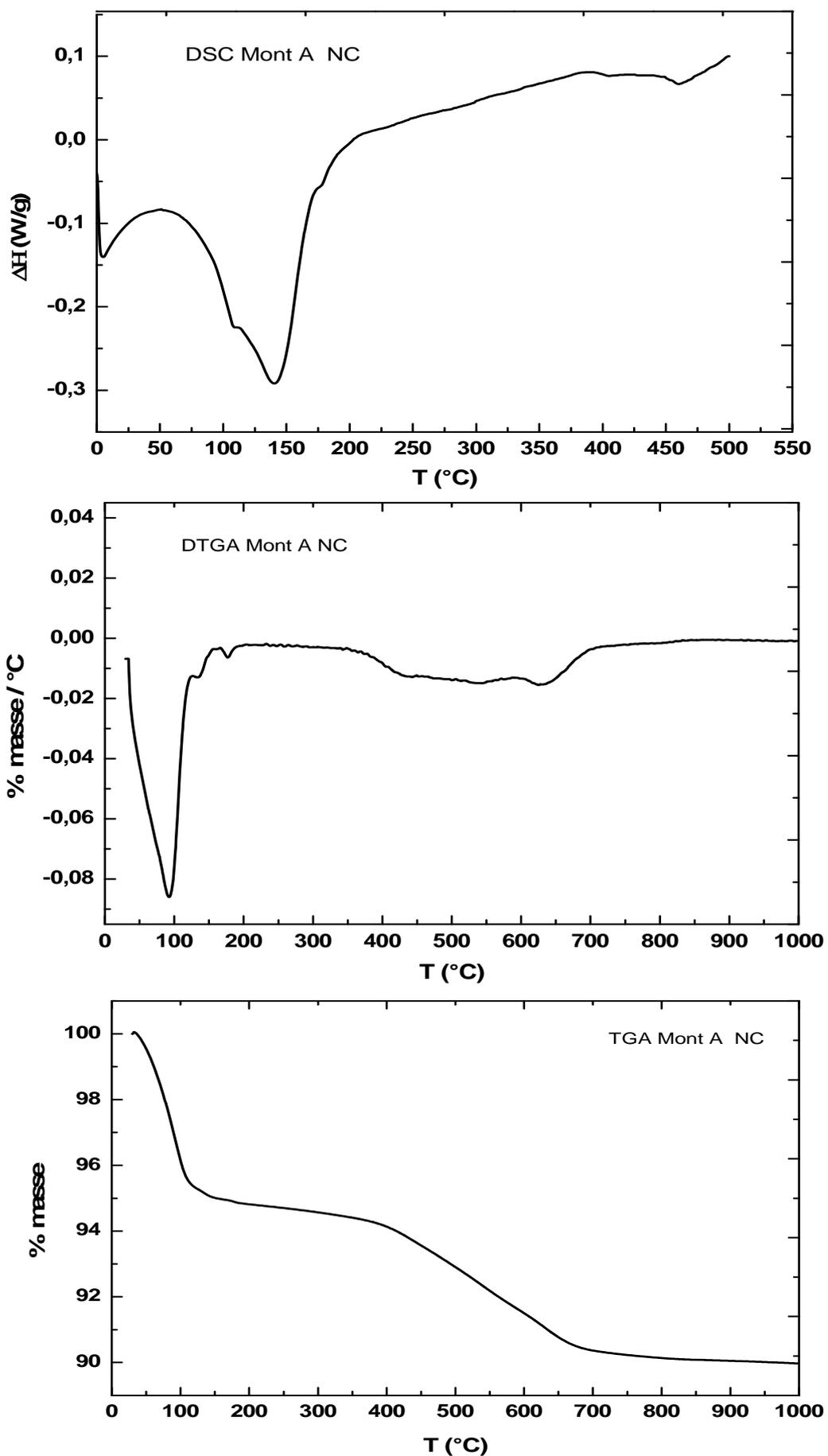


Figure II.17 – Courbes d'analyses thermiques (DSC, DTGA, TGA) de la montmorillonite A.

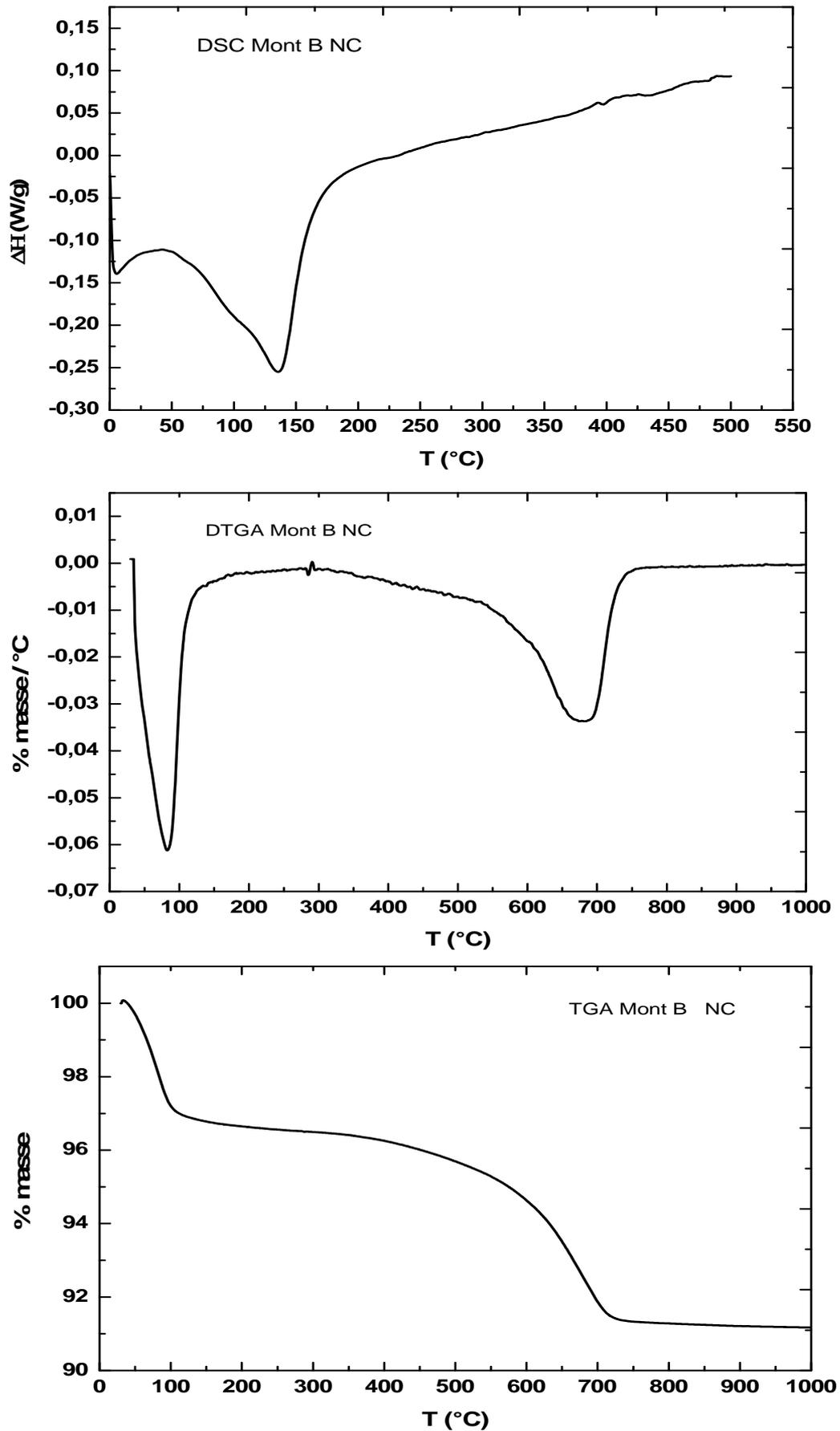


Figure II.18 – Courbes d'analyses thermiques (DSC, DTGA, TGA) de la montmorillonite B.

**Tableau II.5 - Analyse thermogravimétrique différentielle (DTGA) des argiles non couvertes. Gaz de purge N<sub>2</sub> et vitesse de balayage 10°C/min.**

Argiles	Perte de l'eau moléculaire T < 100°C	Perte de l'eau structurale 100°C < T < 600°C	Perte totale T < 900°C
Illite des Vosges	2%	5%	7 %
Illite de Hongrie	2%	5%	7 %
Illite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$	<u>5%</u>	5%	<u>10 %</u>
Kaolinite de Ploemeur	1%	12%	13 %
Kaolinite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$	0%	13%	13 %
Kaolinite des Charentes $\phi < 2 \mu\text{m}$	0%	11%	11 %
Kaolinite de Provins $\phi < 2 \mu\text{m}$	<u>2%</u>	13%	<u>15 %</u>
Montmorillonite B	<u>4%</u>	5%	<u>9 %</u>
Montmorillonite A	<u>5%</u>	5%	<u>10 %</u>

**Tableau II.6 - Analyse enthalpimétrique différentielle à balayage (DSC) des argiles non couvertes. Gaz de purge N<sub>2</sub>, vitesse de balayage 10°C/min et 30°C < T < 200°C.**

Argiles	$\Delta H$ (mJ) intégrale du pic	$\Delta H$ (J/g) normalisée
Illite des Vosges	-433,04	-25,32
Illite de Hongrie	-569,75	-34,89
Illite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$	<u>-4352,86</u>	<u>-103,43</u>
Kaolinite de Ploemeur	–	–
Kaolinite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$	-132,49	-5,63
Kaolinite des Charentes $\phi < 2 \mu\text{m}$	-453,50	-14,10
Kaolinite de Provins $\phi < 2 \mu\text{m}$	<u>-992,62</u>	<u>-55,97</u>
Montmorillonite B	<u>-2300,60</u>	<u>-82,19</u>
Montmorillonite A	<u>-3118,85</u>	<u>-106,76</u>

Remarque : les courbes DSC enregistrent les pertes d'eau (réactions endothermiques, - sur les figures) mais aussi les recristallisations et les recombinaisons (réactions exothermiques, + sur les mêmes figures).

## II.5 - Les analyses par EDX et MEB effectuées sur les poudres d'argiles

### II.5.1- Analyse par EDX

Elle permet de recueillir des informations à caractère chimiques : analyse élémentaire quantitative par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX). Plusieurs de ces informations peuvent aussi être obtenues par d'autres techniques plus globales, telles que la diffraction X, l'analyse chimique classique (spectroscopie d'émission ou d'absorption atomique), la photoluminescence,... Ces techniques sont souvent plus simples à mettre en œuvre et parfois quantitativement plus précises ou plus sensibles. C'est dans ce but que nous avons caractérisés nos neuf échantillons en utilisant la technique EDX (appareil **KeveX** ; modèle **Quantum**) [17].

**Tableau II.7 - Composition minéralogique \*\*\* des deux montmorillonites A et B.**

Echant-*	Illite	Montmorillonite	Quartz	Calcite	Dolomite	Feldspath	Crist**
Mont- A	–	93 %	7%	–	–	Traces	MyC
Mont- B	4%	79%	13%	4%	–	Traces	MyC

\*Montmorillonite B (Mostaghanem, Algérie), Montmorillonite A (Maghnia, Algérie), \*\*MyC:moyennement cristallisée, \*\*\* Tests effectués au Centre de Recherche et Développement (CRD, Boumerdès).

**Tableau II.8 – Analyse élémentaire des illites et des kaolinites (pourcentages massiques).**

Echant-	Kaolinite des Charentes $\phi < \text{et} > 2\mu\text{m}$	Kaolinite de Ploemeur	Kaolinite de Provins $\phi < 2\mu\text{m}$	Illite de Hongrie	Illite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	Illite des Vosges
SiO <sub>2</sub>	45,9	49,3	44,8	53,6	50,7	54,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38	35,4	33,3	24,4	17,4	18,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	<u>0,9</u>	2,3	2,2	<u>8,7</u>	8,6
MgO	–	0,2	0,2	1,3	4,5	2,0
K <sub>2</sub> O	–	1,2	–	8,2	6,2	7,2
Na <sub>2</sub> O	0,3	0,2	1,3	1,5	1,2	0,8
CaO	–	–	–	–	0,4	0,1
TiO <sub>2</sub>	0,9	0,1	2,1	0,1	1,0	0,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,6

Les résultats montrent qu'on retrouve bien des rapports **Si/Al** proches de **1** pour les **kaolinites** (structure TO) et des rapports proches de **1,5** pour les **illites** (structure TOT). On notera aussi la présence de fer dans les illites par comparaison aux montmorillonites et kaolinites [10].

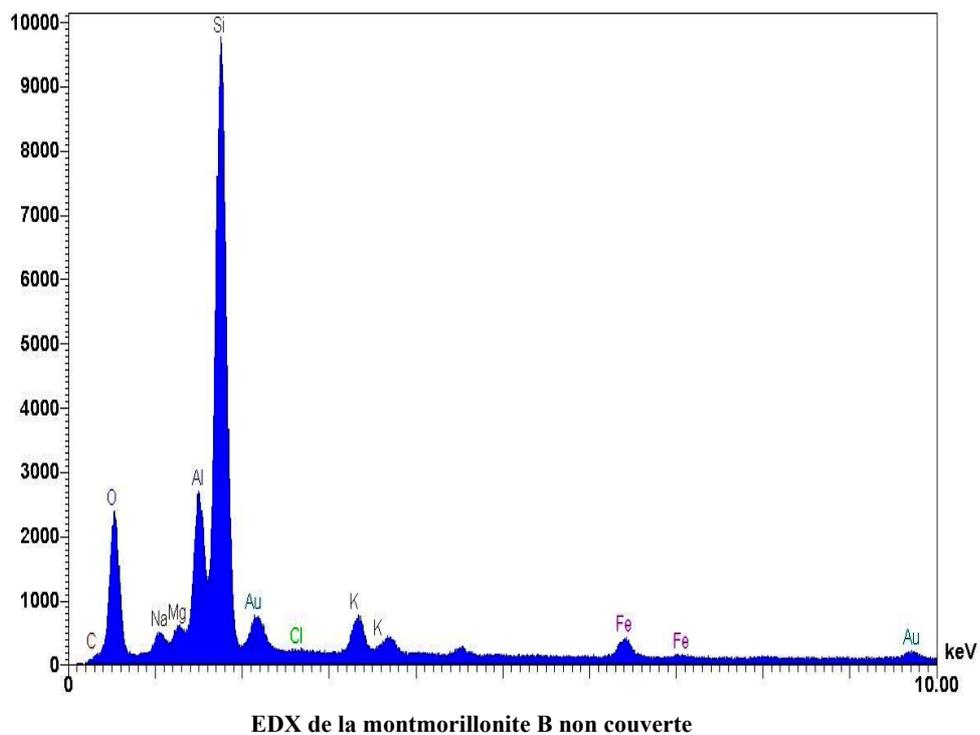
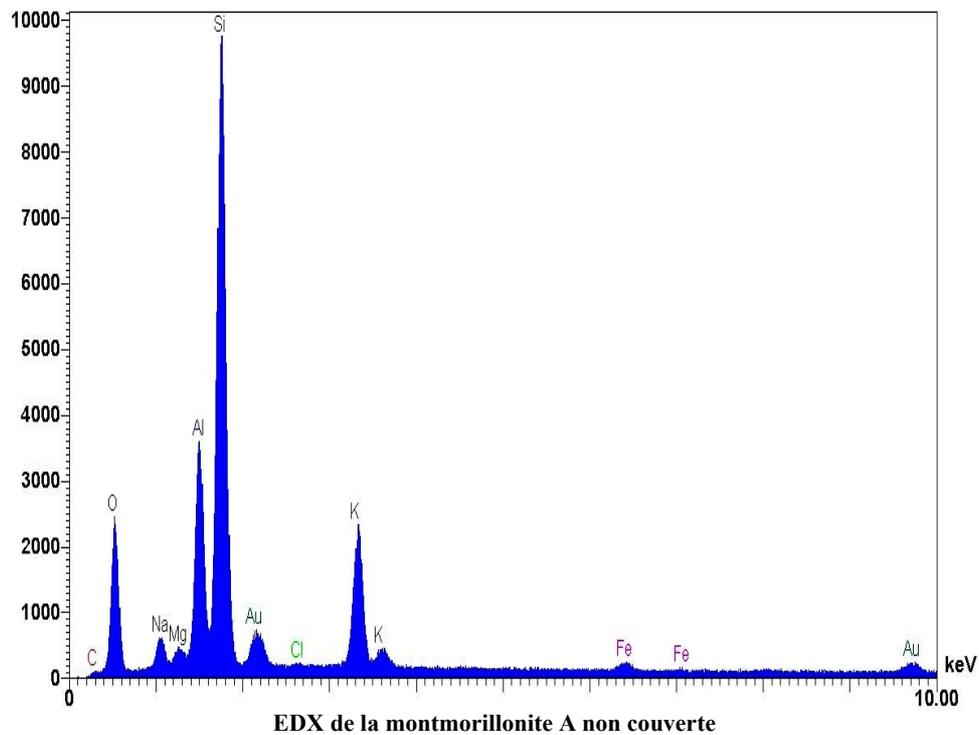


Figure II.19 – Spectres EDX des deux montmorillonites A et B non couvertes.

Les analyses par EDX effectuées sur les particules des deux montmorillonites A et B ont permis de distinguer les pics suivants, caractéristiques des aluminosilicates (figure II-19) :

Pour la montmorillonite A on distingue des cristallites correspondant au SiO<sub>2</sub> (pic prédominant Si K<sub>α</sub> à 1,80 keV), un pic Al (pic Al K<sub>α</sub> à 1,40 keV) du potassium K (pic K K<sub>α</sub> à 3,3 KeV)

- des traces ou agrégats d'oxydes de fer (pic Fe K<sub>α</sub> à 6,30 keV et pic K<sub>β</sub> à 7,06 keV).

- des traces de métaux alcalins et alcalinoterreux, Na (à 1,0 KeV) et du Mg (à 1,3 KeV).

Pour la montmorillonite B, on a les mêmes pics sauf que la quantité de potassium est faible.

Pour ce qui est de la kaolinite, les analyses par EDX effectuées sur les particules ont permis de distinguer les pics suivants, caractéristiques des aluminosilicates (figure II-20) :

- des cristallites correspondant au SiO<sub>2</sub> (pic Si K<sub>α</sub> à 1,81 keV), des cristallites massives correspondant au pic prédominant Al (pic Al K<sub>α</sub> à 1,40 keV) et du Baryum (à 4,4 KeV).

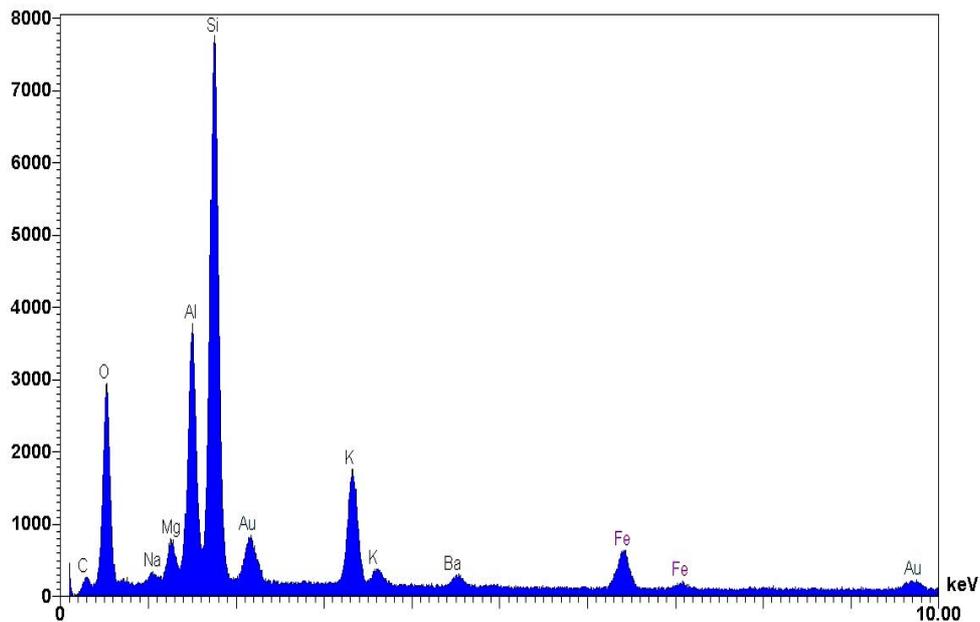
- des traces ou agrégats d'oxydes de fer (pic Fe K<sub>α</sub> à 6,40 keV et pic K<sub>β</sub> à 7,06 keV).

**Tableau II.9 - Quantification et pourcentages massiques.**

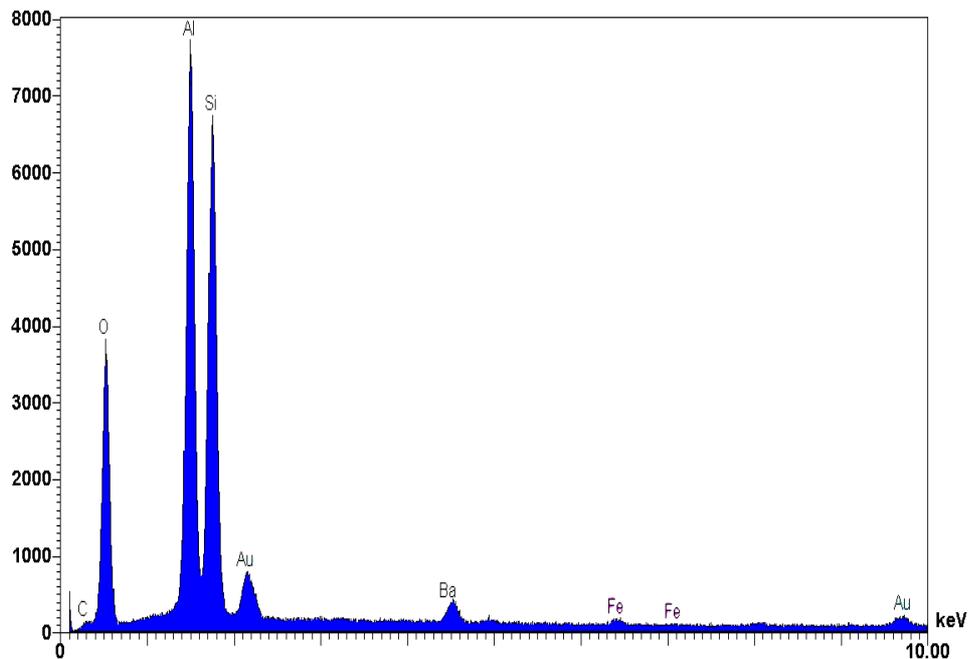
Argiles	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Fe	Cu	Ba
Illite de Hongrie	49,5	0,8	0,6	14,6	26,1	0,3	6,4	1,5	0,1	–
Illite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$	47,3	1,3	3,2	12,3	27,0	–	5,0	2,8	–	1,1
Illite des Vosges	50,0	1,1	1,5	13,6	25,6	0,4	4,8	<u>3,1</u>	–	0,9
Kaolinite de Ploemeur	53,3	–	–	19,8	25,1	–	1,4	0,4	–	–
Kaolinite de Provins $\phi < 2 \mu\text{m}$	50,7	0,9	–	20,4	25,2	–	–	<u>0,7</u>	–	2,1
Kaolinite des Charentes	56,2	–	–	20,7	22,0	–	–	0,1	–	0,6
Montmorillonite A	49,7	4,6	2,0	11,0	28,1	0,6	3,5	0,6	–	–
Montmorillonite B	50,4	2,8	2,0	9,0	32,2	0,5	2,1	<u>1,2</u>	–	–

Quant à l'illite, les analyses par EDX effectuées sur les particules ont permis aussi de distinguer les pics suivants (figure II-20) :

- des cristallites massives correspondant au  $\text{SiO}_2$  (pic prédominant Si  $K_\alpha$  à 1,81 keV), un pic d'Aluminium (pic Al  $K_\alpha$  à 1,5 keV), du Baryum (à 4,4 KeV) et du potassium (pic K  $K_\alpha$  à 3,3 KeV).
- des agrégats d'oxydes de fer (pic Fe  $K_\alpha$  à 6,30 keV et pic  $K_\beta$  à 7,06 keV).
- des traces de métaux alcalins et alcalinoterreux, Na (à 1,1 KeV) et du Mg (à 1,3 KeV).



**EDX de l'illite des Vosges non couverte**



**EDX de la kaolinite de Ploemeur non couverte**

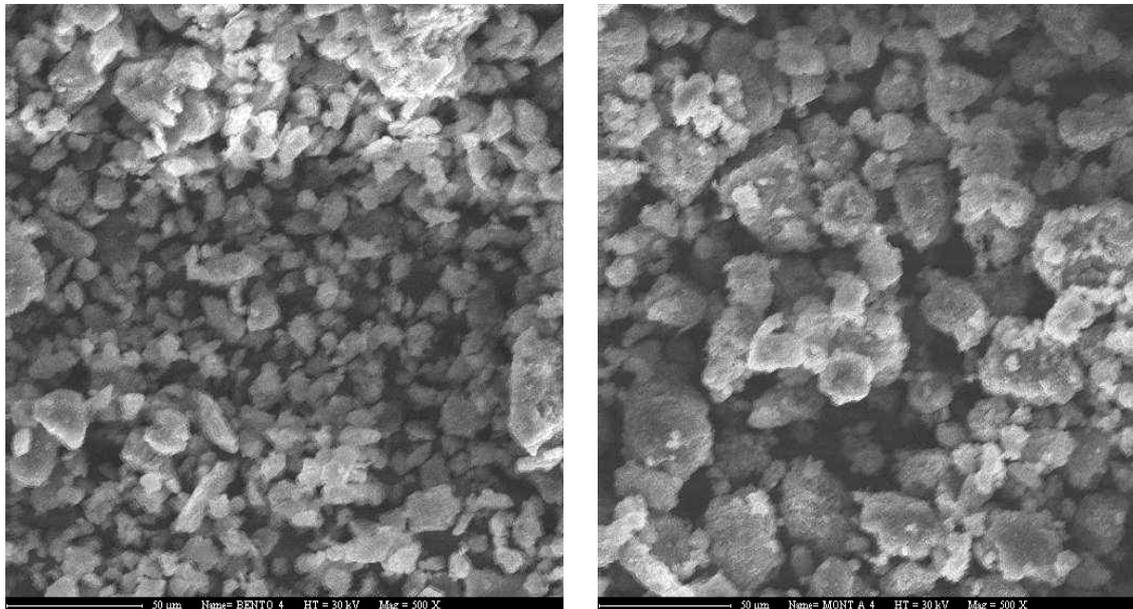
**Figure II.20 – Spectres EDX de l'illite des Vosges et la kaolinite de Ploemeur non couvertes.**

## II.5.2 - Les analyses par Microscopie électronique à balayage

Le principe du microscope électronique à balayage est de balayer la surface de l'échantillon à observer avec un faisceau d'électrons. Ces électrons sont accélérés avec une tension de travail généralement comprise entre 10 et 30 kV. Sous l'effet des électrons incidents, des électrons des atomes de surface de l'échantillon sont arrachés (électrons secondaires). La collecte des électrons secondaires par un détecteur permet de reconstituer la morphologie de surface de l'échantillon. Les observations ont été réalisées avec un **microscope Philips modèle 525M**.

Les argiles à observer ont été réduites en poudre avec une granulométrie inférieure à 100 $\mu$ m. Ces poudres ont été déposées à la surface des portes échantillons et rendues conductrices par dépôt d'une couche de 15 nm d'or (métallisation par pulvérisation cathodique ; appareillage de marque **Edwards, modèle Scancoat Six**).

Sur les planches (II.21) et (II.22), sont donnés les clichés MEB des différentes argiles. Les montmorillonites se présentent sous la forme de feuillets très étendus ayant un aspect fripé, des bords enroulés. La taille des particules est nettement inférieure au  $\mu$ m mais leur épaisseur est très faible, de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond à quelques feuillets.



**montmorillonite A non couverte**

**montmorillonite B non couverte**

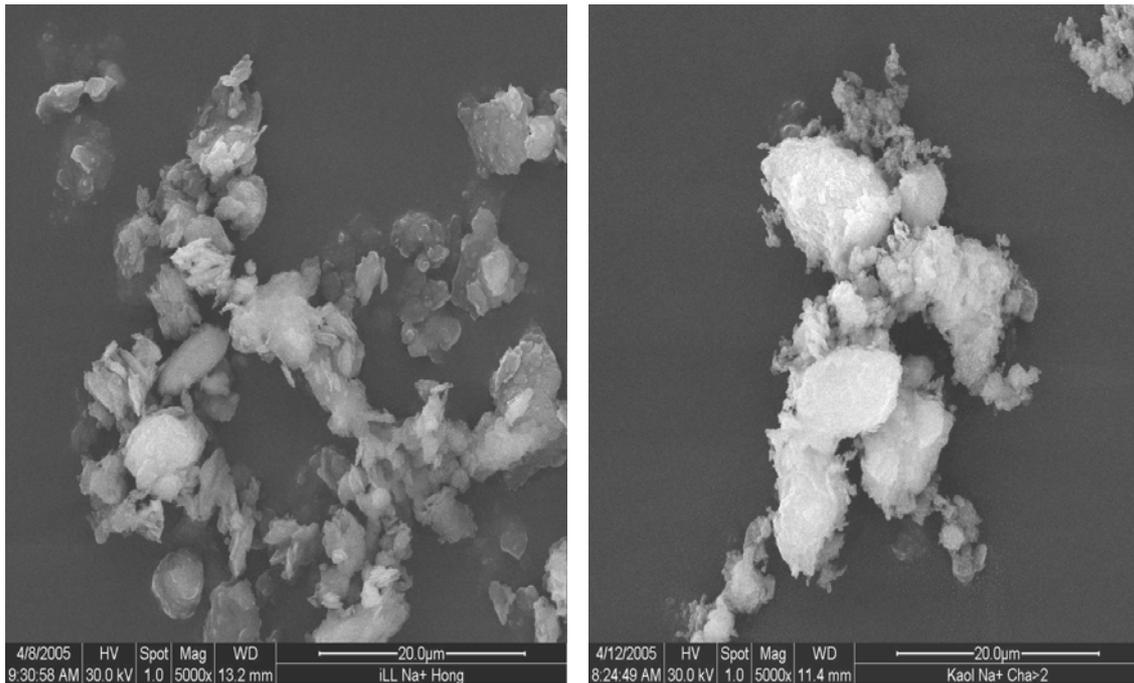
**Figure II.21** – Images MEB des deux montmorillonites A et B non couvertes.

Les kaolinites se présentent sous forme de plaquettes hexagonales remarquablement développées, cependant on constate certaines déformations, en particuliers les élongations.

D'autres parts, les cristaux manifestent des altérations plus ou moins marqués, se traduisant par une exfoliation des feuillets.

On constate alors pour la kaolinite qu'elle est constituée de particules très fines et homogènes en taille.

Sur la planche (II.22), on remarque que l'illite présente des particules de même faciès et de taille importante, avec formation d'agrégats.



**Figure II.22** – Images MEB de l'illite et la kaolinite non couvertes.

Les illites sont caractérisées par de très fines particules équidimensionnelles et sous forme de lattes légèrement allongées [11].

## II.6 - Analyse Infra rouge à Transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une méthode dont l'introduction dans l'étude des argiles est relativement récente. Elle n'en paraît pas moins prometteuse tant du point de vue de la caractérisation des matériaux que de l'étude de leurs propriétés fondamentales.

### II.6.1- Principe

L'interférogramme est le signal enregistré lors d'une mesure par spectroscopie infrarouge *FT-IR* (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). Il est obtenu à l'aide d'un interféromètre de Michelson dont un des miroirs est en translation à vitesse constante. Cet interférogramme est constitué d'une combinaison complexe de sinusoïdes de fréquences

différentes et dont l'intensité est fonction du signal reçu pour chaque longueur d'onde. Un traitement par transformée de Fourier conduit au spectre final en fonction du nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) [21,22].

Les bandes d'absorption infrarouge correspondent à des transitions d'énergie de rotation et de vibration moléculaire. Les modes vibrationnels sont de deux types :

- L'élongation ( $\nu$ ) avec variation de la distance interatomique,
- La déformation angulaire ( $\delta$ ) avec variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

Le spectre infrarouge est donc porteur d'informations sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau. Il permet d'identifier des composés organiques ou inorganiques, d'analyser la présence d'espèces adsorbées ou greffées, ou encore d'étudier l'évolution d'un matériau en fonction d'un paramètre expérimental. La technique DRIFT est basée sur la collection d'un rayonnement diffusé [22].

## II.6.2 - Interprétation

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre **IFS 66, IFS 66S Brüker**, sur une gamme de 400 à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersions dans des nacelles et 1,5 mg d'argile, séchée à  $150^\circ\text{C}$ , est dispersée dans 300 mg de KBr. Mettre les nacelles dans un dessiccateur pendant 04 heures et passer les échantillons à l'analyse.

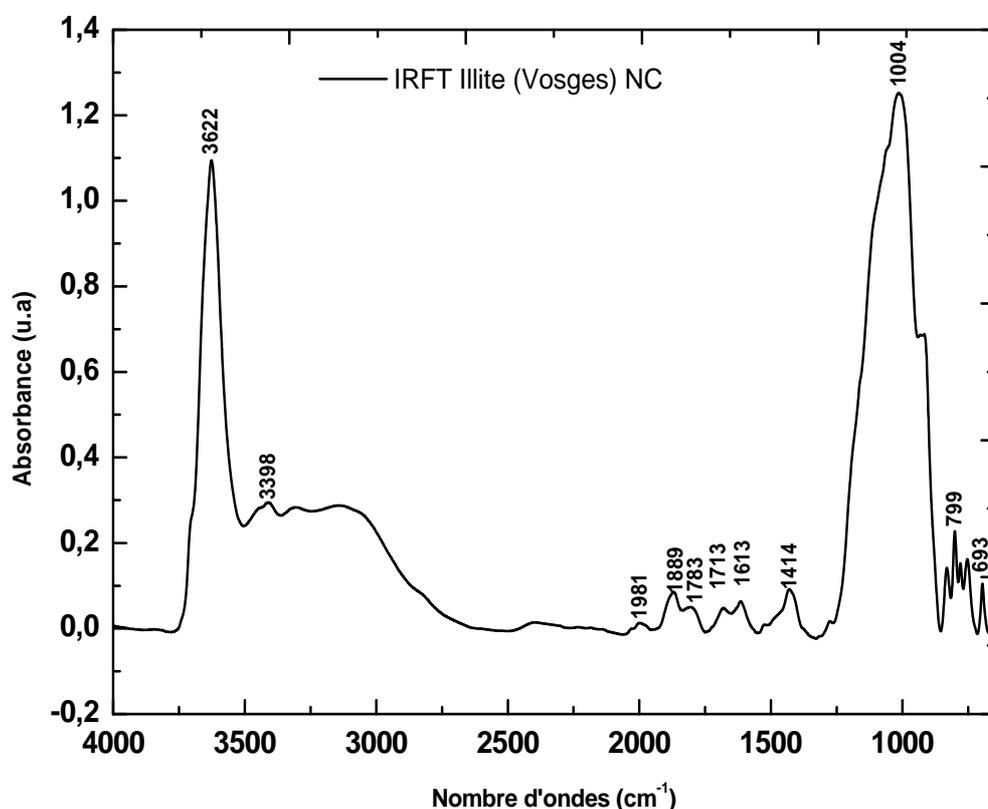


Figure II.23 – Spectres IRTF de l'illite des Vosges non couverte.

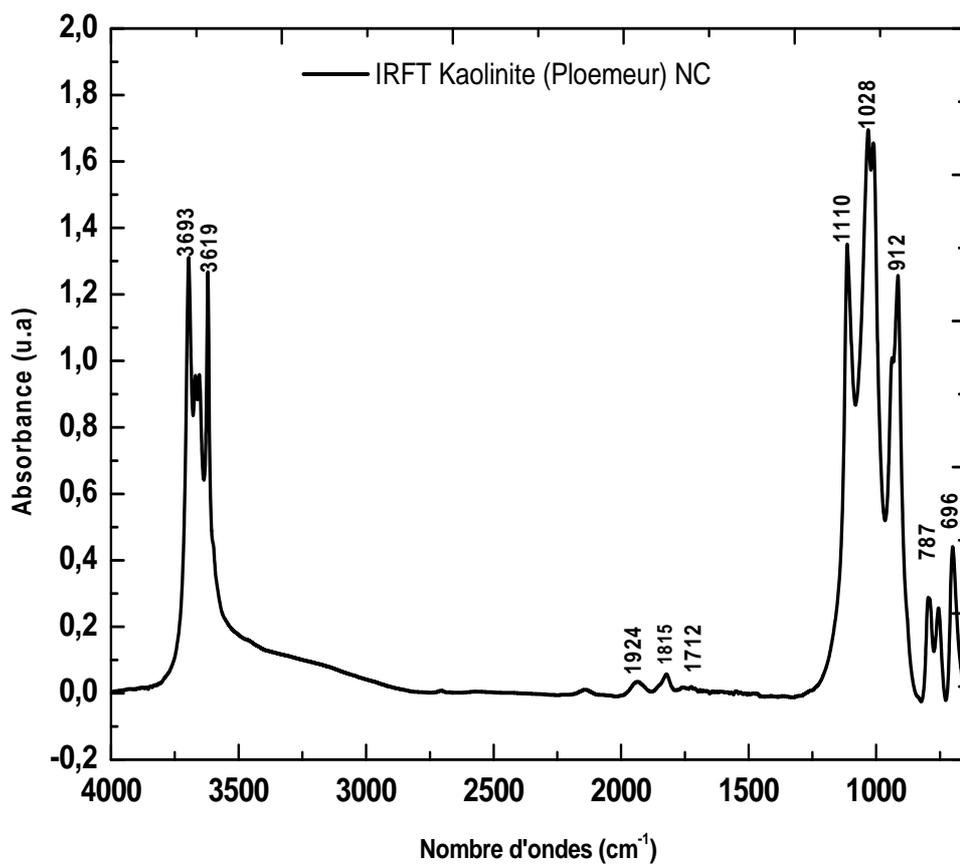


Figure II.24 – Spectres IRTF de la kaolinite de Ploemeur non couverte.

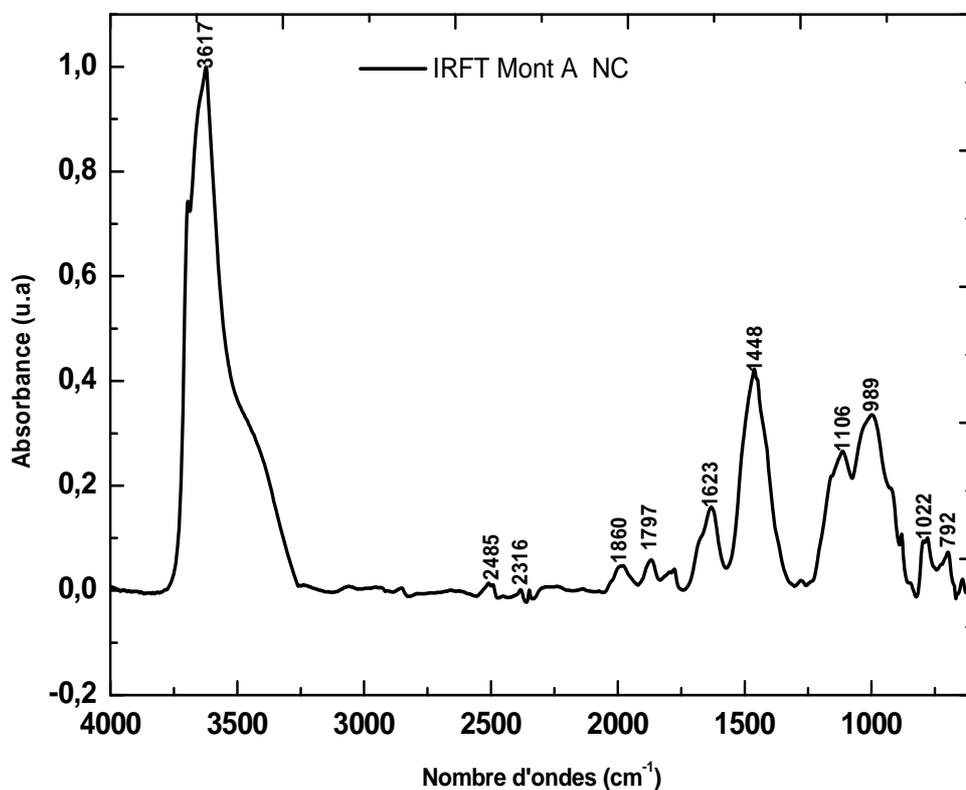
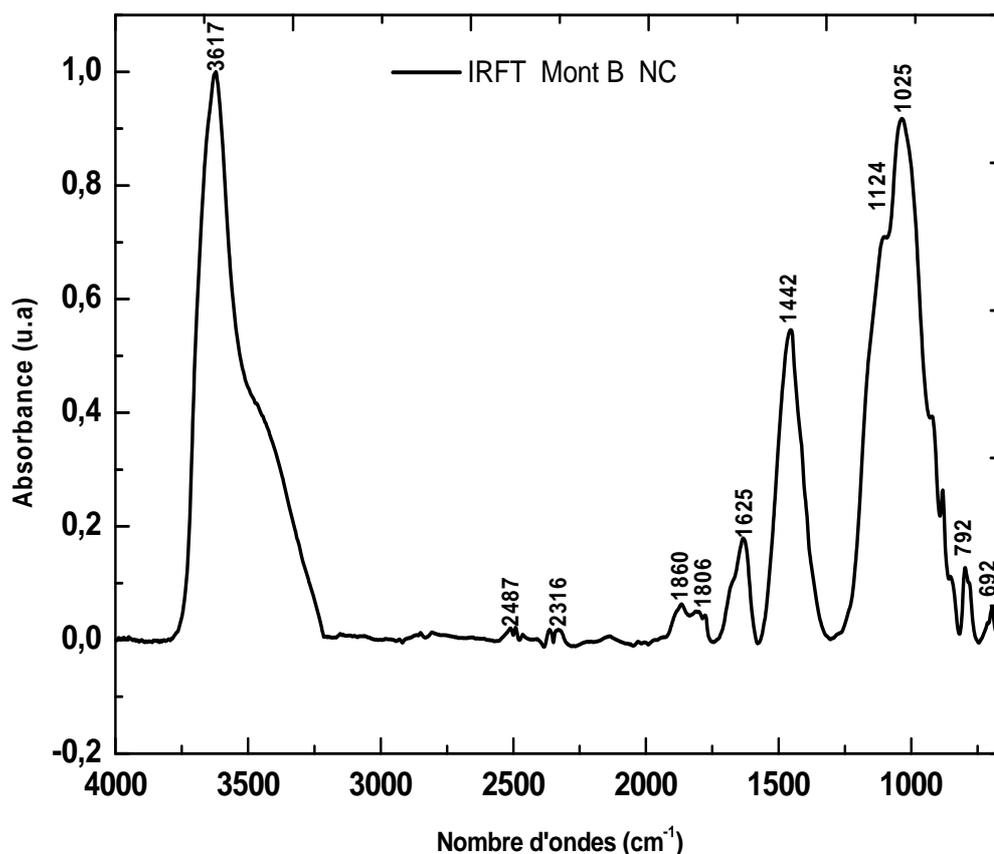


Figure II.25 – Spectres IRTF de la montmorillonite A non couverte.



**Figure II.26** – Spectres IRTF de la montmorillonite B non couverte.

Le même procédé a été utilisé pour l'analyse de l'échantillon asphaltènes. Pour augmenter le rapport signal de détection/bruit, tous les spectres enregistrés sont des accumulations de 100 courses de balayage à une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

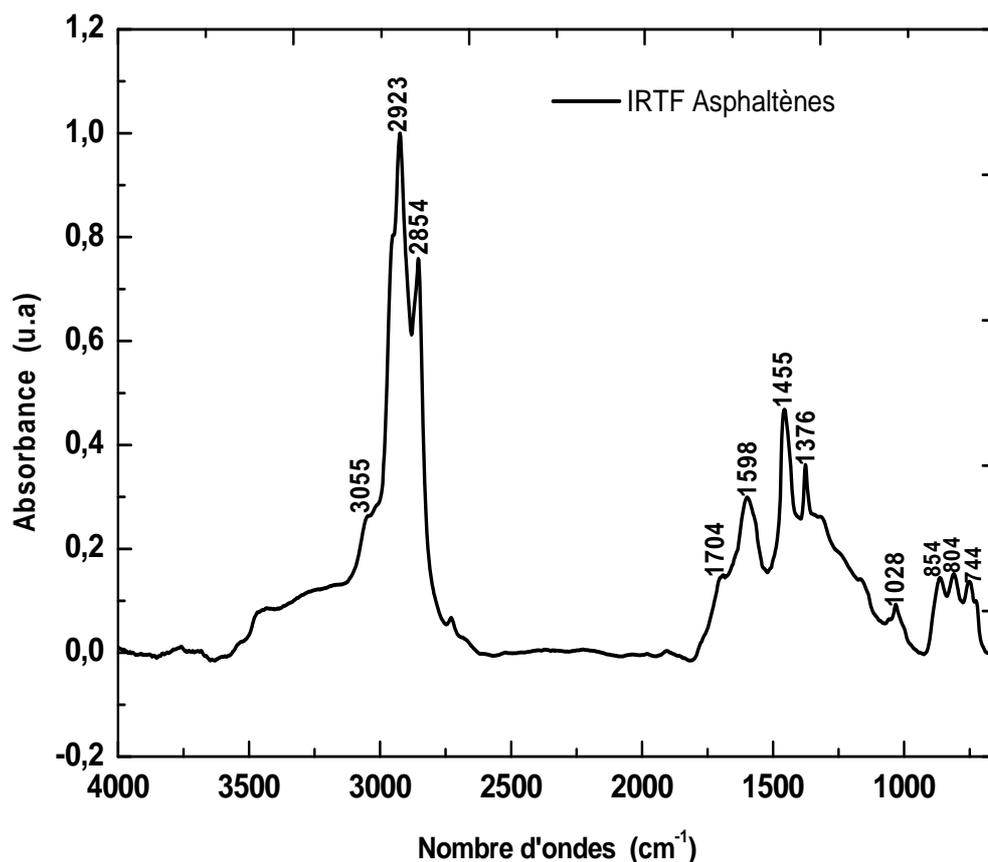
La différence dans le comportement des argiles est liée à la mouillabilité et/ou aux propriétés oléophiliques de l'argile. Ainsi, par exemple, l'argile B qui a la plus petite densité de charge de surface que l'argile A, semble être plus oléophile.

Les spectres IRTF des argiles non couvertes, dilués dans 0,2% en poids de KBr, sont présentés sur les figures II.23, II.24, II.25 et II.26. Comme on peut le constater, la structure des argiles fait apparaître les bandes d'absorptions:  $1004\text{ à }1025$ ;  $912\text{ à }989$ ;  $792$  et  $693\text{ cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux vibrations SiO de la couche tétraédrique,  $\text{Al}_2\text{OH}$ ,  $\text{AlFeOH}$ ,  $\text{AlMgOH}$  et la vibration R-O-Si des cations octaédriques ( $\text{R}=\text{Al, Mg, Li}$ ). En outre, le pic d'absorption entre  $3617$  et  $3619\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux groupements silanol et aluminol des surfaces d'argiles A et B [11].

Il faut souligner que la surface des bords représente 5% de la surface totale de l'argile, ainsi, la conséquence de l'adsorption est la disparition des bandes associées aux groupements

carboxyles et carboxylates dû à leur interaction avec les groupements silanol et aluminol des surfaces d'argiles.

La figure II.27 montre le spectre IRTF des asphaltènes, qui indique principalement les bandes de vibrations des groupements aliphatiques ( $1376$ ;  $1455$ ;  $2854$  et  $2923$   $\text{cm}^{-1}$ ), de faibles quantités en aromatiques condensées ( $3055$   $\text{cm}^{-1}$ ), des groupements carboxyliques et des carboxylates ( $\text{RCOOH}$  à  $1704$   $\text{cm}^{-1}$  et  $\text{RCOO}^-$  à  $1598$   $\text{cm}^{-1}$ ) [11,18].



**Figure II.27** – Spectres IRTF des molécules d'asphaltènes.

Pour l'illite des Vosges et la kaolinite de Ploemeur, nous présenterons les bandes comme suit :

### **Groupements OH :**

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre  $3500 - 3700$   $\text{cm}^{-1}$  et entre  $1400 - 1900$   $\text{cm}^{-1}$ .

- La bande qui s'étale entre  $1400 - 1900$   $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de l'eau adsorbée.
- La bande située dans l'intervalle  $3400-3700$   $\text{cm}^{-1}$ , avec un pic intense et des épaulements à  $3617$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $3622$   $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite et l'illite respectivement, correspond

aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique cordonnée soit à  $1\text{Al} + 1\text{Mg}$  ( $3617\text{ cm}^{-1}$ ) soit à  $2\text{Al}$  ( $3622\text{ cm}^{-1}$ ).

- Les vibrations de déformation des molécules d'eau sont caractérisées par la bande  $3400\text{ cm}^{-1}$ .
- La bande centrée vers  $1623\text{ cm}^{-1}$  ou  $1797\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [9].

### **Liaisons Si-O :**

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- La bande intense située entre  $690\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1025\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

### **Liaisons M(VI)-OH avec (M= Al, Mg, Fe) :**

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de  $799\text{ cm}^{-1}$  et  $912\text{ cm}^{-1}$ . Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de Si-O) sont localisées respectivement à  $692\text{ cm}^{-1}$  et  $696\text{ cm}^{-1}$ .

### **Vibrations de valence :**

- la bande située vers  $2854\text{ cm}^{-1}$  (entre  $2700$  et  $2900$ ) est attribuée aux vibrations de valence des liaisons  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , pour les asphaltènes, caractéristiques des liaisons  $\text{C-H}_{\text{str}}$  (paraffiniques).
- les vibrations de valence de la liaison C-H sont localisées à  $3055\text{ cm}^{-1}$ ,
- la bande située vers  $2923\text{ cm}^{-1}$  est due aux vibrations de valence des groupes  $\text{CH}_3\text{-N}$ ,
- les bandes caractéristiques de la liaison C - N qui se situent entre  $854$  et  $1028\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre des asphaltènes.
- la bande située entre ( $3000$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes  $=\text{C-H}_{\text{str}}$  situé à  $3055\text{ cm}^{-1}$  (oléfines).

### **Vibrations de déformation :**

- vibrations de déformation Al-OH ( $912\text{ cm}^{-1}$ ) de la kaolinite et l'illite.
- les bandes situées entre ( $1400$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes  $\text{C-H}_{\text{déf}}$  situés à  $1376\text{ cm}^{-1}$ , celle située à  $1598\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux anions carboxylates et celle à  $1704\text{ cm}^{-1}$  aux groupements -COOH (kétones).

## II.7 - Conclusion

L'examen cristallographique des argiles nous a permis de distinguer les différences entre les minéraux de même groupe et minéraux de type différents. On s'intéresse plus particulièrement aux défauts de structure des argiles, défauts qui sont susceptibles d'influencer les propriétés de surface. La diffraction des rayons X nous a fournis des renseignements sur l'organisation cristalline des échantillons. Les argiles de type 1/1 présentent toutes une surface spécifique faible par rapport à celle obtenue pour les argiles de type 2/1.

La kaolinite de Provins qui contient 2,3% en masse d'oxyde de fer a bien une surface spécifique plus élevée que les trois autres kaolinites. Toutefois, les kaolinites de Charentes présentent des valeurs de surfaces spécifiques très différentes, la taille des particules argileuses doit donc être prise en compte pour expliquer ces valeurs, on peut alors penser que la teneur en oxyde de fer est plus importante dans la kaolinite des Charentes  $\phi > 2 \mu\text{m}$ . L'illite des Charentes a une surface spécifique quatre fois supérieure à celle de l'illite des Vosges et l'illite de Hongrie. La différence observée entre les illites peut être liée à la teneur en oxydes de magnésium et de calcium.

La morphologie des plaquettes de la kaolinite est assez régulière. Ces particules argileuses se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, allongées et parfois réduites à des losanges, dont la taille est de l'ordre du micromètre. De plus, elles sont souvent empilées les unes sur les autres (cristaux accolés face à face) pour constituer des amas. Les particules d'illite sont de taille et de dimension variables (latte ou plaquette hexagonale). Les plaquettes semblent plus petites que celles rencontrées dans la kaolinite. Enfin, les plaquettes de montmorillonite présentent une morphologie assez irrégulière, désordonnée sans aucune forme particulière, ne permettant pas de distinguer les plaquettes élémentaires. Cela suggère une forte tendance à l'agglomération de cette argile.

L'analyse structurale a été faite en déterminant la morphologie des cristaux par microscopie électronique à balayage, la surface spécifique par adsorption de l'azote où la surface du solide est déséquilibré et crée un potentiel capable d'attirer les molécules environnantes. Les argiles retenues, de composition, cristallinité, la texture et structure différentes, devraient nous permettre de mieux comprendre les mécanismes de rétention des fractions lourdes du brut pétrolier. Dans le prochain chapitre nous continuerons à caractériser la surface des argiles en déterminant la capacité d'échange cationique (C.E.C.), la nature des

cations échangeables, la force de l'interaction avec la surface et les facteurs régissant le mode d'interaction des ions avec la surface de l'argile.

Dans le Chapitre III nous discuterons la cinétique d'adsorption d'un tensio-actif, la détermination de la capacité d'échange cationique, les facteurs régissant le mode d'interaction des ions inorganiques avec la surface de l'argile, phénomène connue sous le terme effet de sels, et la sélectivité d'adsorption des cations. Les résultats pour les argiles couvertes seront exposés dans le Chapitre IV.

## II.8 - Références bibliographiques

**[1] Bertrand, J.P.**

Cours de Pétrographie Appliqué à l'Etude des Problèmes Pétroliers. Tome 1. Etude des Roches : Publication de l'Institut Français du pétrole. Editions Technip, Paris, (1969).

**[2] Lagaly, G. ; Ziesmer, S.**

Colloid Chemistry of Clay Minerals. The Coagulation of Montmorillonite Dispersions: Adv. Colloid Interface Sci. 100-102, pp.105-128 (2003).

**[3] Grim, R.E.**

Clay Mineralogy: II<sup>nd</sup> Edition, Mc Graw-Hill, New-York, (1953).

**[4] Henin, S.; Caillère, S.**

Minéralogie des Argiles: 2<sup>ème</sup> Edition, Mc Graw-Hill, New-York, (1967).

**[5] Brindley, G.W.**

Kaolin, Serpentine and Kindred Minerals. In the X-Ray Identification and Crystal Structures of clay minerals: Mineralogical Society. Ed. G. Brown, London, (1972).

**[6] Norrish, K.**

The Swelling of Montmorillonite: Disc. Faraday Soc., 18, pp.120-134 (1954).

**[7] Rajec, P.; Sucha, V.; Eberl, D .D. Srodon, J.; Elsass, F.**

Effect of Illite Particle Shape on Cesium Sorption: Clays and Clay Minerals, 47(6), pp.755-760 (1999).

**[8] Rutherford, D.W.; Chiou, C.T.; Eberl, D .D.**

Effects of Exchanged Cation on the Microporosity of Montmorillonite: Clays and Clay Minerals, 45(4), pp.534 - 543 (1997).

**[9] Bouras, O.**

Thèse de doctorat : Université de Limoges, (2003).

**[10] Siffert, B. ; Jada, A. ; Wersinger, E.**

Anionic Surfactant Adsorption on to Asphalt-Covered Clays: Colloids and Surfaces, 69, 1, 23 (November), pp.45-51 (1992).

**[11] Jada, A. ; Debih, H. ; Khodja, M.**

Montmorillonite Surface Properties Modifications by Asphaltenes Adsorption: J. of Petroleum Sci. and Eng., 52, pp.305-316 (2006).

**[12] Béreud, I.; Cases, J.M.; François, M.; Uriot, J.-P. ; Michot, L.; Masion, A.; Thomas, F.**

Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite.2. The Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> Exchanged Forms: Clays Clay Miner., 43, pp.324-336 (1995).

**[13] Cases, J.M. ; Béreud, I. ; Besson, G. ; François, M.**

Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite. 1- The Sodium Exchanged Form: Langmuir, 8, pp.2730-2739 (1992).

**[14] Badley, W.F.; Grim, R.E.**

Mica Clay Minerals. In the X-Ray Identification and Crystal Structures of clay minerals: Mineralogical Society. Ed., G. Brown, London, (1972).

**[15] Brindley, G.W.**

Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification: Mineralogical Society, London, (1980).

**[16] Norrish, K.; Rausell-Colom, J. A.**

Low Angle X-ray Diffraction Studies of the Swelling of Montmorillonite and Vermiculite: In Clays and Clay Minerals. Ed. Pergamon Press, New York, pp. 123 - 490 (1963).

**[17] Labouriau, A.; Johnston, C.T.; Earl, W.L.**

Cation and Water Interactions in the Interlamellar of a Smectite: Clay. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Environ. Chem. , pp.181-197 (1997).

**[18] Jada, A. ; Ait Chaou, A.**

Surface Properties of Petroleum Oil Polar Fraction as Investigated by Zetametry and DRIFT Spectroscopy: Journal of Petroleum Science and Engineering, 39, pp.287-296 (2003).

**[19] Christy, A.A.; Dahl, B.; Kvalheim, O.M.**

Structural Features of Resins, Asphaltenes and Kerogen Studied by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy: Fuel, 68, 430 (1989).

**[20] Brown, G.**

The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals: Ed. Mineral Soc., G. Brown, London, (1961).

**[21] Chin, K.; Brindley, G. W.**

Formation, Composition and Properties of Hydroxyl-Al and Hydroxyl-Mg Montmorillonite: Clays Clay Miner., 28, pp.435- 443 (1980).

**[22] Farmer, V. C.**

The Infrared Spectra of Minerals: Mineralogical Society, Monograph 4, London, (1974).

**[23] Hsu, P.H.; Bates, T.F.**

Formation of X-Ray Amorphous and Crystalline Aluminium Hydroxides: Mineral. Mag., 33, pp.749 -768(1964).

**[24] Rausch, W.V.; Bale, H.D.**

Small angle X-ray Scattering Hydrolyzed Aluminium Nitrate Solutions: J. Chem. Phys., 40, pp.3391-3394 (1964).

**[25] Saada, A. ; Siffert, B. ; Papirer, E.**

Comparison Between Hydrophilicity/Hydrophobicity of Illite and Kaolinite: J. Colloid Interface Sci., 174, pp.185 - 190 (1995).

**[26] Calvet, R.**

Hydratation de la Montmorillonite et Diffusion des Cations Compensateurs .I - Saturation par des Cations Monovalents : Ann. Agron., 24, pp.77-133 (1973).

## CHAPITRE III

### Effets de sels

Lors de la récupération assistée du pétrole, après évaluation des réserves à partir des mesures pétrophysiques et après forage sur la structure de puits qui mettent en communication l'horizon pétrolifère et la surface, on laisse progressivement décroître la pression régnant en tête de puits jusqu'à des valeurs proches de la pression atmosphérique [1,2]. Il en résulte une expulsion de l'huile par simple décompression jusqu'à un certain seuil de déplétion. Lorsque l'énergie naturelle est devenue insuffisante pour amener les fluides en surface, on peut poursuivre l'exploitation par pompage, jusqu'à la limite économique [3,5].

Les pores de la roche-réservoir qui contiennent le pétrole sont de petite taille, de l'ordre du micromètre. Dans ces conditions, les forces capillaires jouent un rôle fondamental lorsqu'un fluide est injecté pour chasser l'huile. Pour améliorer l'efficacité du balayage, il est possible de jouer sur trois facteurs :

- augmentation de la pression de balayage (injection d'eau, de gaz non miscible à l'huile) ;
- diminution de la perte de charge par abaissement de la viscosité de l'huile en place (méthode thermique) ou augmentation de la viscosité du fluide de balayage (addition de polymères à l'eau de balayage);
- Diminution de la tension interfaciale eau-huile (addition de tensio-actif, ou de gaz miscible à l'huile dans l'eau de balayage) [4,5].

#### **III.1- Propriétés des agents tensioactifs additionnés**

Toute molécule tensioactive est amphiphile, c'est-à-dire qu'elle comporte deux groupes chimiques : un premier, court et polaire ou ionique qui sera hydrophile, plus ou moins complexe (acide carboxylique, aminé, acide aminé, etc.) et un autre contenant une chaîne aliphatique assez longue, hydrophobe.

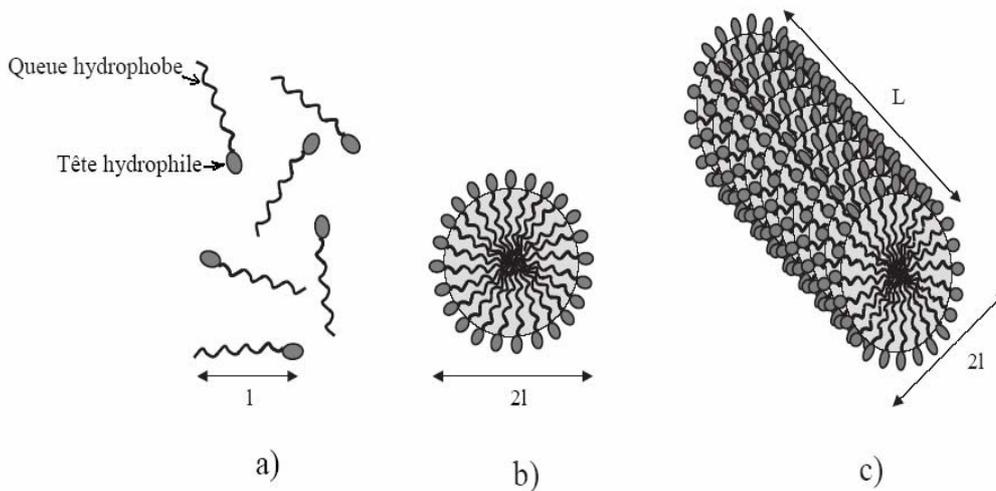
Les propriétés essentielles des tensioactifs qui permettent de comprendre les phénomènes observés et qui déterminent leurs domaines d'applications sont :

- l'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales. Cette propriété est responsable des phénomènes de mouillage, de dispersion, de détergence et d'émulsification ;
- l'auto-association en solution (ex. micellisation) qui gouverne les propriétés de solubilisation et de microémulsion [24].

Pour être utilisable en récupération assistée, le tensioactif doit satisfaire aux critères suivants :

- faible tension interfaciale eau/huile;

- faible adsorption sur les minéraux ;
- faible coût ;
- compatibilité avec les fluides du réservoir [2].



**Figure III.1** – a) Molécules d'un tensioactif dispersés, b) Micelle sphérique, c) Micelle cylindrique ( $l$  est de l'ordre de quelques nanomètres ;  $L$  peut atteindre plusieurs micromètres) d'après Drappier, (2004) cité par [44].

L'origine de la tension superficielle réside dans la distribution anisotrope des forces d'attraction subies par les molécules d'un liquide à sa surface de contact avec l'air. La tension superficielle se traduit par l'augmentation de l'énergie du système lorsqu'une molécule est déplacée du volume vers la surface (Stokes et Evans, 1997) cité par [11].

Si des molécules tensioactives sont introduites dans une solution aqueuse, elles vont s'adsorber à l'interface air-liquide pour réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau tout en conservant leur partie hydrophile en solution. En conséquence, certaines molécules d'eau à l'interface vont être remplacées par des molécules de tensioactif ce qui va conduire à une réduction de la tension superficielle. Cette diminution de tension superficielle facilite de nombreux phénomènes tels que la formation de mousse, d'émulsion, le mouillage d'une surface, etc... Plus généralement, la diminution de la tension superficielle favorise l'affinité des deux phases non miscibles et la dispersion de l'une dans l'autre [13].

### III.2 - Les différents mécanismes d'adsorption

L'environnement moléculaire perturbé de la surface argileuse, dû à la réduction du degré de coordination des ions par rapport à la structure interne des feuillets, donne lieu à une réactivité de surface avec les solutés présents dans la solution aqueuse. Cette réactivité produit

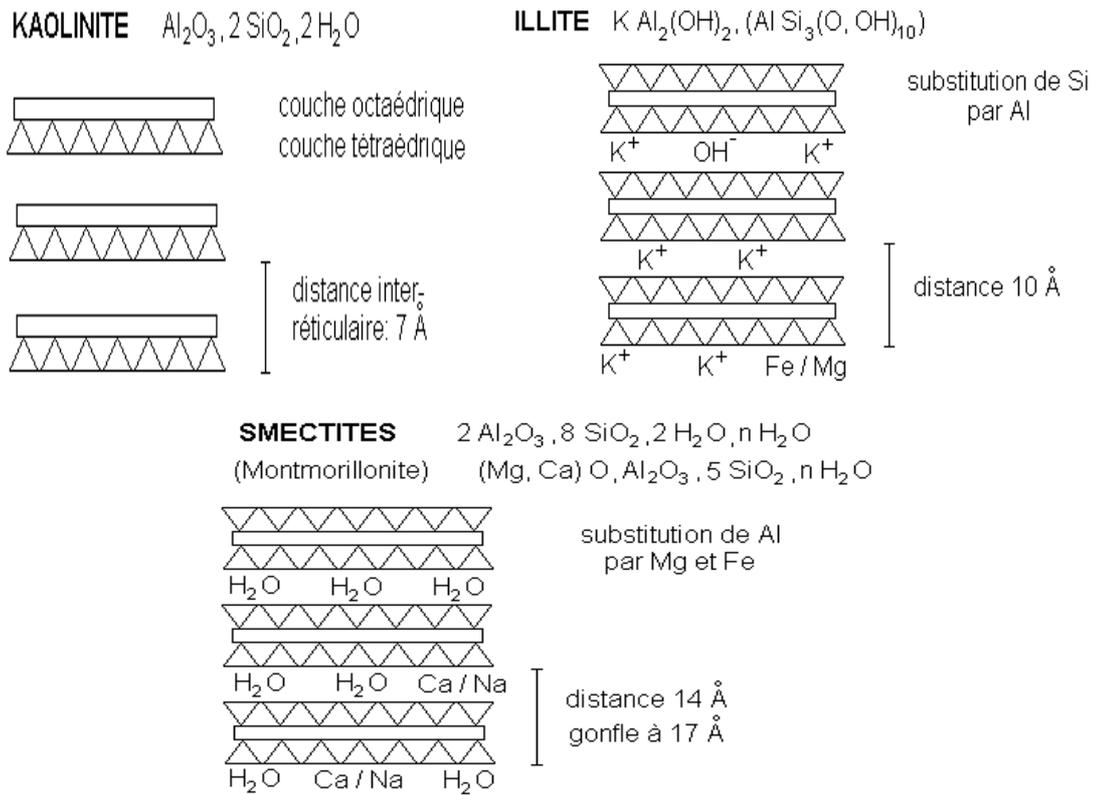
une accumulation de matière à l'interface liquide-solide. Si aucune structure moléculaire tridimensionnelle (précipité de surface) ne se développe, ce processus d'accumulation est noté adsorption. Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés. Tout d'abord il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles. Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvatation des cations. Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme "d'adsorption" met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexes de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatiques, et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de "l'adsorption" non spécifique. Ces espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique. Elle peut intervenir même si l'ion et la surface sont de même signe, et il est possible que la quantité d'ions adsorbés excède la charge de surface du minéral, conduisant alors à une inversion de la charge [11,12].

### **III.3 - Les principales caractéristiques des minéraux argileux**

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des argiles. 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 [7]. Dans les illites, 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.

Une représentation comparative des smectites et de l'illite est donnée sur la figure **III.2**, montrant l'agencement des feuillets ainsi que la localisation des substitutions.

Les études électrocinétiques (Chapitre **IV**) menées sur les montmorillonites, illites et kaolinites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations « compensateurs ». 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 charges inférieures [8].



**Figure III.2** – Représentation schématique de la structure feuilletée des illites, kaolinites et montmorillonites.

Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente ( $\sigma_0$ ) et se situe aux alentours de  $7 \cdot 10^{-3} \text{ e}/\text{Å}^2$  pour les montmorillonites (elle est à l'origine de gonflement de ces minéraux). D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordures des particules, ou celle d'hydroxydes structuraux en surface. Les illites possèdent également une charge structurale permanente, d'amplitude plus élevée que dans la montmorillonite, mais d'origine différente [9].

Les principales caractéristiques des minéraux argileux qui influencent le gonflement sont les suivantes :

### III.3.1 - La densité de charge spécifique

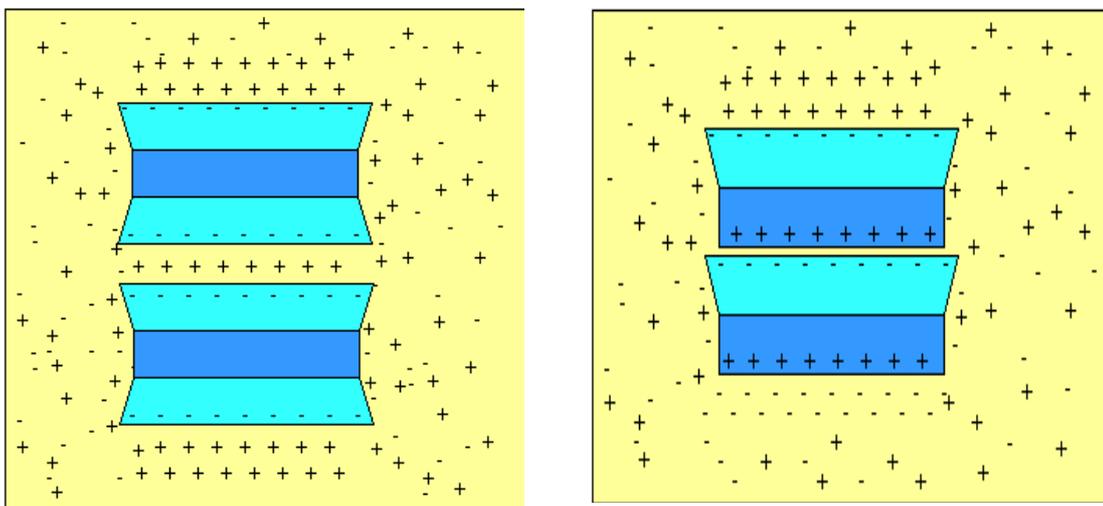
Elle est notée  $\sigma$ , et est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique S de la particule argileuse [46].

$$\sigma \text{ (méq. /m}^2\text{)} = \frac{C.E.C}{S} \quad \text{(III-1)}$$

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge dans les milieux argileux :

- une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Si}^{4+}$  dans T,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans O), de signe négatif;
- une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou négatif.

La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres, cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux.

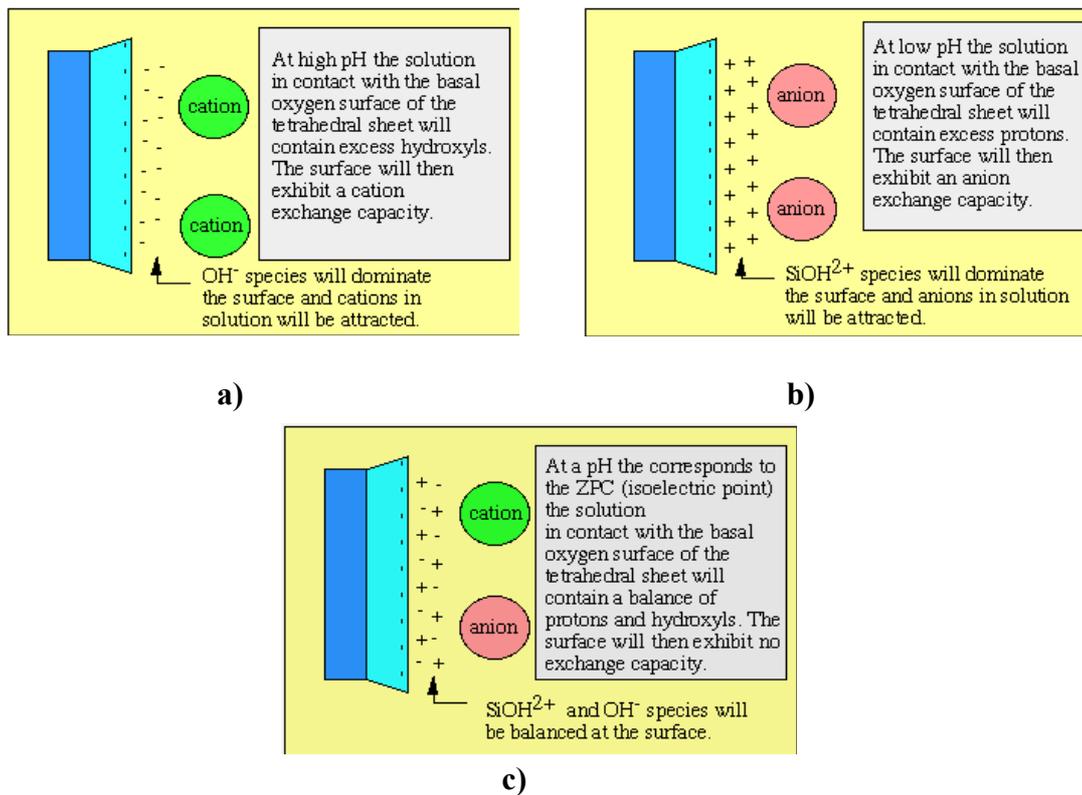


**Smectite, structure 2:1**

**Kaolinite, structure 1:1**

**Figure III.3** – Adsorption à l'équilibre et échange ionique (Schroeder, 2002) [10]. Pour la kaolinite, les ions positifs sont attirés vers la surface basal contenant les atomes d'oxygènes (couche Tétraédrique), zone bleu-clair, au moment où les ions négatifs sont attirés par la surface contenant les groupes hydroxyles (couche Octaédrique), zone bleu-foncé. Pour la smectite, la plupart des ions positifs sont attirés vers la surface basal contenant les oxygènes (couche Tétraédrique), zone bleu-clair.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur. Aussi selon [15], plus cette concentration est élevée, plus la couche est mince ou comprimée donc induit une diminution de gonflement.



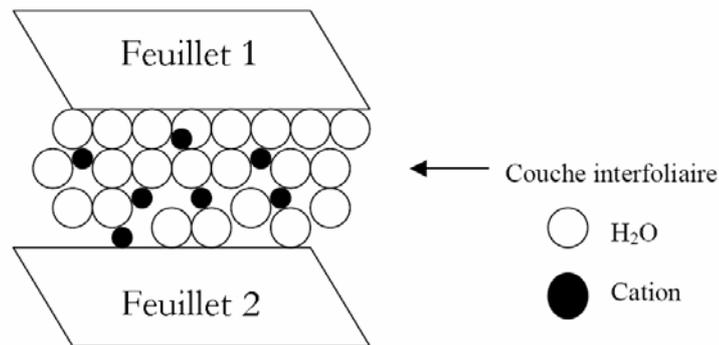
**Figure III.4 – Charge de surface [10].**

- a) quand le pH est au-dessous du  $\text{pH}_{\text{Z.P.C.}}$ , le solide a une capacité d'échange anionique;
- b) quand le pH est au-dessus du  $\text{pH}_{\text{Z.P.C.}}$ , le solide a une capacité d'échange cationique;
- c) quand le pH est au  $\text{pH}_{\text{Z.P.C.}}$ , le solide n'a pas de capacité d'échange.

### III.3.2 - La capacité d'échange cationique (CEC)

Elle mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique. Donc, pour les argiles ayant une valeur élevée de CEC, elles ont tendance à peu gonfler, et cela à surfaces spécifiques égales (Lefevbre, I. et Lajudie, A.) cité par [11].

La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (figure III.5). On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa *Capacité d'Echange Cationique (CEC)* définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné. Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [46] :



**Figure III.5** – Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas des cations interfoliaires hydratés (Jozja, 2003) cité par [49].

**1) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) :** La plus fréquente est la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [48], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

**2) Les phénomènes de bordure (CEC externe) :** Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [47]. Langmuir (1997) 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 smectite [49].

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 smectites. 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. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales. Dans le cas des

montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [11].

### III.3.3 - Influence de la valence des cations

La valence est probablement le facteur déterminant dans la capacité d'échange ou de remplacement des cations plus élevé qui peuvent remplacer facilement les cations de valeurs plus faibles.

Par ordre de capacité de remplacement croissante, les ions se classent comme suit :



Selon cette classification, la taille de DDL diminue.

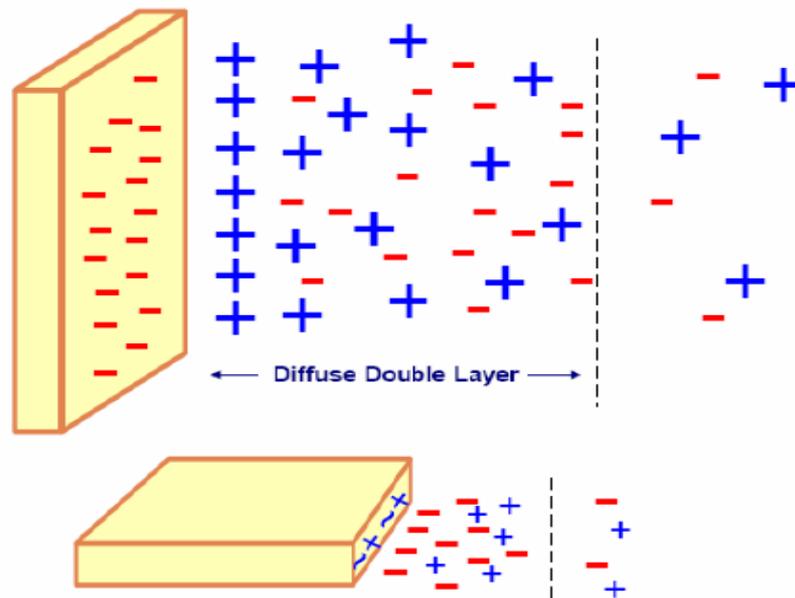


Figure III.6 – Epaisseur de la double couche en présence de sel [14].

## III.4 - Interaction entre argiles et cations alcalins

D'après la structure des argiles (smectites) décrite précédemment, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations. La surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et des bordures des particules, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations : il s'agit de l'espace interfoliaire, sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante [16].

### III.4.1 - Influence de la nature des cations alcalins

#### III.4.1.1 - Sur la force de l'interaction avec la surface

Les particules argileuses, chargées négativement, possèdent une grande aire de surface qui leur permet d'interagir fortement entre elles, par des phénomènes essentiellement

électrostatiques. Le mode d'interaction entre ces particules dépend notablement des cations compensateurs en présence. La force de liaison des cations avec la surface argileuse dépend quant à elle de l'énergie d'hydratation du cation, de sa taille ionique, de sa charge et de sa polarisabilité. Pour une montmorillonite, la force d'interaction des principaux ions inorganiques avec la surface augmente selon l'ordre suivant :



La capacité d'un cation à s'échanger à la surface négative des argiles augmente lorsque son rayon hydraté diminue et que sa polarisabilité augmente, lorsque sa charge augmente et lorsque sa capacité à s'hydrater diminue [17].

#### **III.4.1.2 - Sur la sélectivité de l'échange**

La rétention irréversible de cations, c'est-à-dire leur fixation, peut parfois résulter en un comportement anormal de l'échange ionique. Pour la montmorillonite, de telles fixations ont par exemple pu être observées dans le cas du potassium et du césium [16,17 et 23]. La fixation de ces ions entraîne en général un écrasement des feuillets, qui sont alors solidement liés entre eux, l'interfeuille devenant inaccessible à tout échange ionique et également à l'adsorption d'eau. Dans ce cas, l'ordre établi pour les échanges ioniques se trouve inversé, et ce sont les cations dont les rayons non hydratés sont les plus faibles qui parviennent à pénétrer l'espace interfeuille et à s'échanger avec les cations fixés [18,19]. Une fois dans l'interfeuille, ces nouveaux cations peuvent s'hydrater et séparer les feuillets, permettant ainsi l'échange d'autres cations fixés. Ainsi, les smectites présentent une forte sélectivité pour le césium et le potassium comparativement aux autres cations. Cette sélectivité est contrôlée par la densité de charge des surfaces basales et l'aire des bordures des particules, [17]. Ainsi, l'illite présente, du fait de sa plus forte densité de charge, une meilleure sélectivité pour  $\text{Cs}^+$  et  $\text{K}^+$  que les smectites.

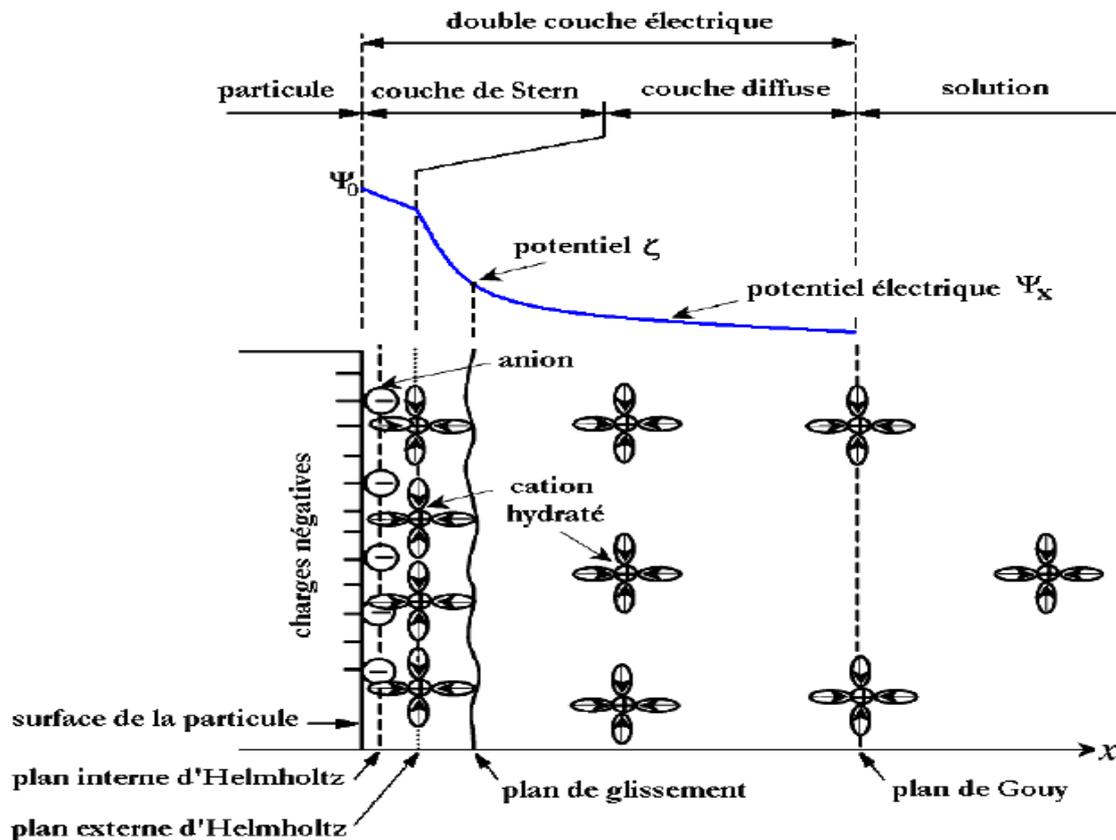
#### **III.5 - Les facteurs régissant le mode d'interaction des ions avec la surface de l'argile**

D'après [17], les interactions entre cations inorganiques et surfaces argileuses dépendent de quatre facteurs : (1) le rayon des cations non hydratés, (2) la charge des cations, (3) leur énergie d'hydratation, (4) les interactions spécifiques. Plus les deux premiers paramètres sont élevés et plus le troisième est faible, plus les interactions sont fortes. Ces trois premiers facteurs sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée.

Le quatrième facteur est plus caractéristique des interactions spécifiques entre un cation et une argile donnée.

### III.6 - Interactions entre les feuillets en milieu aqueux

La structure cristalline de la demi-maille des feuillets de montmorillonite présente des substitutions créant un déficit électronique compensé par des cations hydratés qui maintiennent l'électroneutralité.



**Figure III.7** – Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance de la particule à la solution, d'après Güven et Pollastro (1992) et Li *et al.* (2003) citée par [11].

La population de ces derniers peut être séparée en deux couches d'après Israelachvili citée par [11]: une couche de cations immobiles liés à la surface, appelée couche de Stern, et une couche mobile proche de la surface, moins dense, appelée couche diffuse. La limite entre ces deux couches étant appelée plan d'Helmholtz ou plan de cisaillement (figure III.7).

#### III.6.1- Point isoélectrique et point de charge nulle

Les protons et les ions calcium déterminent le potentiel à la surface du matériau. Le point de charge nulle (PCN) est défini par une valeur nulle du potentiel de surface, c'est-à-dire que les charges apportées par les différentes espèces de surface se compensent exactement. Dans le cas où ne sont considérés que les ions déterminant le potentiel, le point de charge

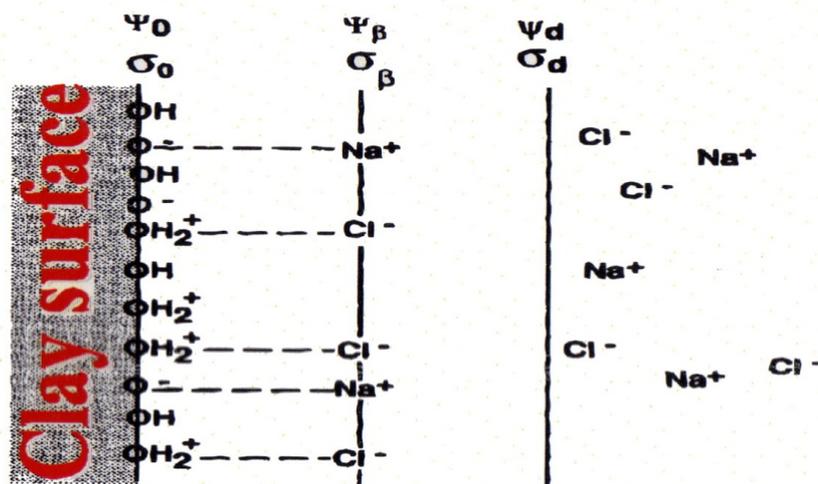
nulle correspond alors au point isoélectrique expérimental (PIE), où le potentiel zêta est lui-même nul.

Le potentiel zêta est généralement déterminé en fonction de la concentration en ions déterminant le potentiel. La concentration pour laquelle le potentiel zêta s'annule est appelée *point de charge nulle*, dans le cas où aucun autre ion n'est présent dans la solution. C'est également le point où le potentiel de surface s'annule. La charge de surface du solide est alors globalement neutralisée. Les ions indifférents ont la propriété de ne pas modifier le point de charge nulle du solide, leur seule influence sur le potentiel zêta est d'abaisser sa valeur absolue, par compression de la double couche, lorsque leur concentration en solution augmente (figures III.8 et III.9).

En revanche, les ions spécifiquement adsorbés déplacent la valeur de la concentration en ions déterminant le potentiel pour laquelle le potentiel zêta s'annule. Cette concentration est alors appelée *point isoélectrique* [11, 12,15 et 20].

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée « double couche », possédant des propriétés différentes de celles du réservoir. D'après la théorie développée par Bolt et Van Olphen [21], elle se base sur l'étude de l'interaction de deux « plaquettes d'argiles parallèles ».

Cette double couche électrique de la particule en suspension présente une concentration en cation décroissante à mesure que l'on s'éloigne de la surface du feuillet.



**Figure III.8** – *Modèle de la double couche appliqué et distribution des charges adjacent à une surface d'argile* [22].

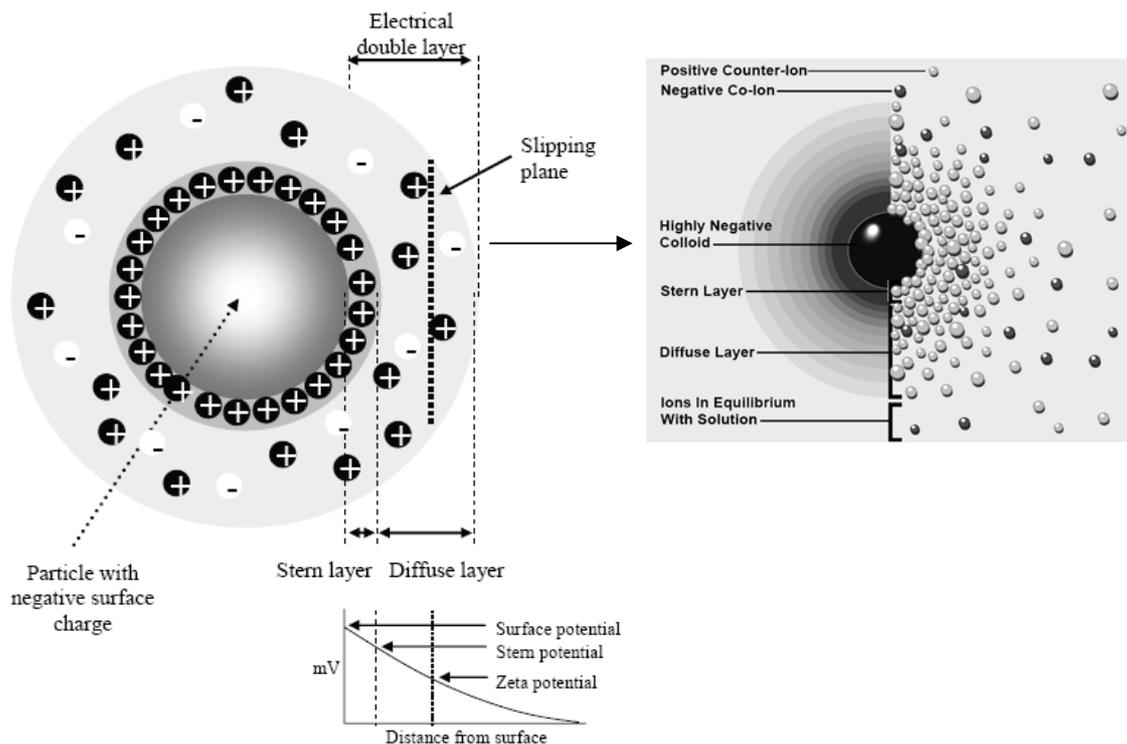
Au voisinage de la surface, la couche de Stern dense en cation repousse les anions par l'intermédiaire d'une force électrostatique, il existe aussi une différence de densité anionique,

mais cette fois, la concentration est décroissante à mesure que l'on s'approche de la surface des feuilletts [37,38].

Cette différence locale de concentration entre anions et cations crée un potentiel électrique, qui varie en fonction de la distance à la surface de la particule. Ce potentiel  $\psi_0$  est maximum à la surface du feuillet et décroît linéairement dans la couche de Stern (figures III.8 et III.9) selon l'équation:

$$\Psi_x = \zeta \exp[-K(x)] \quad \text{et} \quad \frac{1}{K} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 RT}{F^2 \sum_{i=1}^{\infty} c_i z_i^2}} \quad (\text{III-2})$$

où :  $\Psi_x$  : Valeur du potentiel à la distance  $x$  du plan d'Helmholtz,  $\zeta$  : Valeur du potentiel au plan d'Helmholtz,  $K^{-1}$  : Epaisseur de la double couche électrique,  $F$  : Constante de Faraday,  $z_i$  : Valence de l'ion,  $R$  : Constante universelle des gaz,  $\epsilon_0$  : Constante diélectrique du milieu,  $T$  : Température absolue et  $C_i$  : Concentration de l'électrolyte.



**Figure III.9** – *Distribution des cations adjacents à une particule argileuse* [14].

Expérimentalement, il n'est pas mesurable et seul le potentiel  $\zeta$  au plan d'Helmholtz peut être mesuré. Ensuite, à mesure que l'on s'éloigne du feuillet, ce potentiel décroît de façon exponentielle, en suivant l'équation de Gouy-Chapman, et à une distance infinie, ce potentiel s'annule puisqu'en solution, l'électroneutralité est respectée [39,40 et 41].

Le point de charge nulle (p.c.n.) et le point isoélectrique (i.e.p.) sont deux paramètres importants pour caractériser l'interface solide-solution. En effet, la charge superficielle du solide peut s'annuler de deux façons :

- par l'absence de charges positives ou négatives. La surface est alors caractérisée par le p.c.n. A ce pH, la surface est électriquement neutre. A  $\text{pH} < \text{pHp.c.n}$ , la surface est chargée positivement et à  $\text{pH} > \text{pHp.c.n}$ , la surface est chargée négativement. Ce paramètre est déterminé par titrage potentiométrique,
- par la présence d'un nombre égal de charges positives et négatives. Le p.i.e représente le pH pour lequel les charges positives et négatives de la surface se compensent exactement. Ce paramètre est mesuré par des méthodes électrocinétiques.

### **III.7 - Potentiel d'écoulement**

#### **III.7.1 - Principes de base**

Les macromolécules ou particules en suspension colloïdales dans l'eau peuvent porter des charges si des groupes fonctionnels dissociables sont présents sur la chaîne macromolécules ou sur la surface.

Si les contre-ions sont séparés de la particule ou de la macromolécule un potentiel d'écoulement peut être observé.

Quand le potentiel d'écoulement a une valeur zéro, la suspension est à son point isoélectrique (PIE) ou point de charge nulle (PCN). Ceci signifie que toutes les charges de la solution ont été neutralisées. Lorsqu'un potentiel est mesurable ceci montre qu'une charge est présente dans la dispersion, soit positive (charge cationique), soit négative (charge anionique). La valeur de ce potentiel n'est souvent pas reproductible car elle est perturbée par des facteurs externes :

- conductivité électrique de la solution;
- viscosité de l'échantillon;
- poids moléculaire, ou plus spécialement taille des particules;
- dimensions de la cellule;
- température.

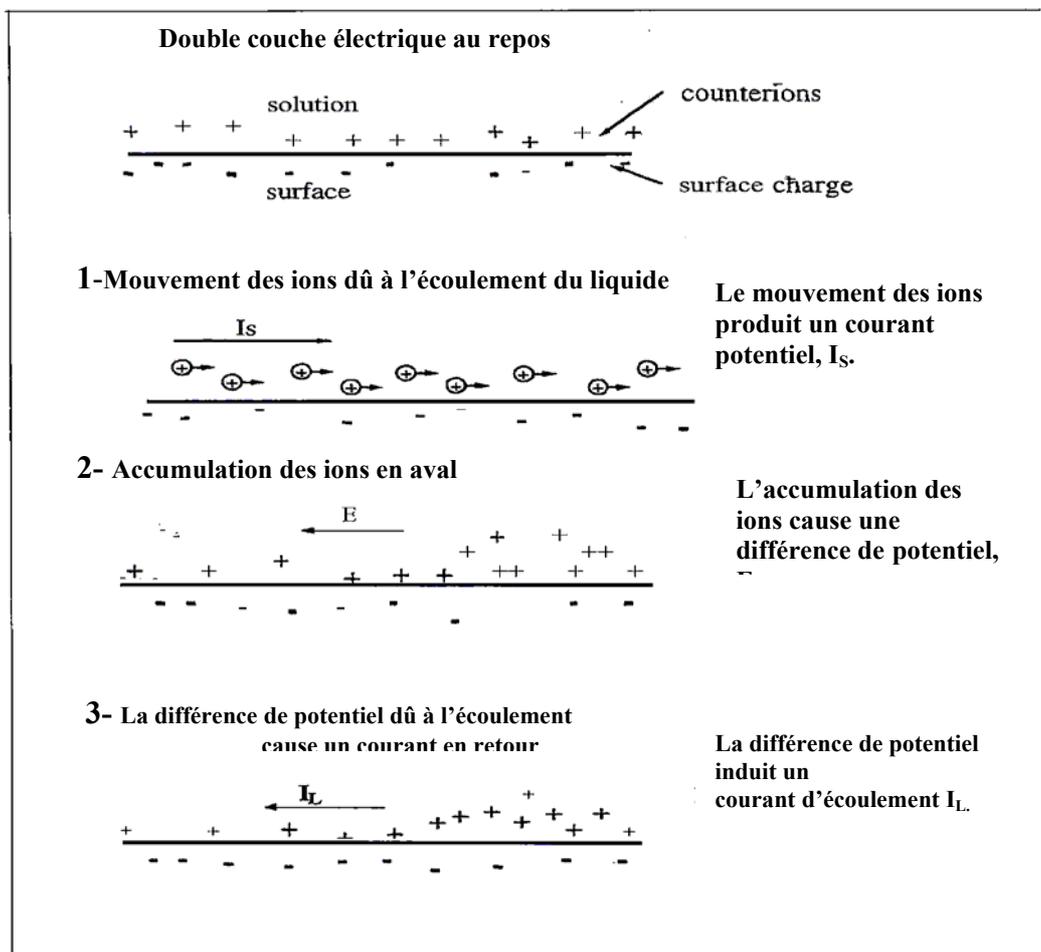
Cependant en mesurant le potentiel d'écoulement, l'information qui est obtenue est importante quant à la valeur relative du potentiel mais pas quant à sa valeur absolue.

La suspension à étudier est versée dans le cylindre. Le mouvement du piston force le liquide à circuler dans l'espace annulaire, entraînant le développement du potentiel recherché, le SIP (Streaming Induced Potential) [27].

Le SIP est mesuré entre deux électrodes en or, qui sont raccordées par prises au système électronique d'analyse.

### III.7.2 - Définition du potentiel d'écoulement

Lorsque l'on disperse un solide dans une solution quelconque et afin de respecter l'électroneutralité de la suspension, une couche de contre-ions s'établit à la surface du solide en question. Le va-et-vient du piston du  $\mu$ MüteK déforme la couche ionique et entraîne les contre-ions dans le sens inverse du mouvement du piston. Le centre de gravité des charges portées par les contre-ions est alors modifié; il en résulte la création de multiples petits dipôles entre charges négatives et positives.



**Figure III.10** – Processus d'interface solide-liquide. Diagramme représentatif du mécanisme conduisant au développement du potentiel d'écoulement ou potentiel zêta. Le potentiel d'écoulement augmente durant l'écoulement de la solution anionique, en contact avec la surface, entre les deux plaquettes du solide ou à travers un paquet de lit de fibres ou granulés.

La somme de ces dipôles forme le potentiel d'écoulement: il renseigne sur le signe de la charge de surface des particules dispersées dans un liquide.

### III.7.3 - Mesure du potentiel d'écoulement

Dans notre cas, nous voulons déterminer la quantité de tensioactif adsorbée sur les argiles. Nous avons procédé à des mesures de potentiel d'écoulement induit avec un détecteur de charge de particules  $\mu$ Mütek PCD 02 (Particle Charge Detector), basé sur le principe du potentiel d'écoulement. Cet appareil permet le dosage quantitatif des charges de surfaces de par sa conception.

Rappelons brièvement que l'évolution du signe de la charge de surface permet de connaître l'interaction entre adsorbat et adsorbant et donc la courbe d'adsorption des tensioactifs sur une surface solide. Ce résultat dépend étroitement de la valeur et du signe de la charge de surface et donc, indirectement, du potentiel d'écoulement.

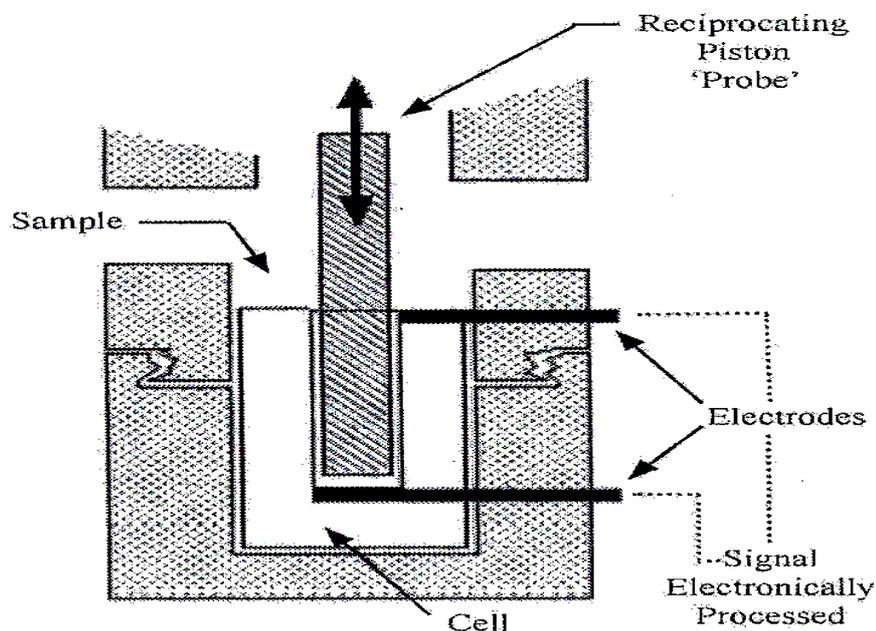
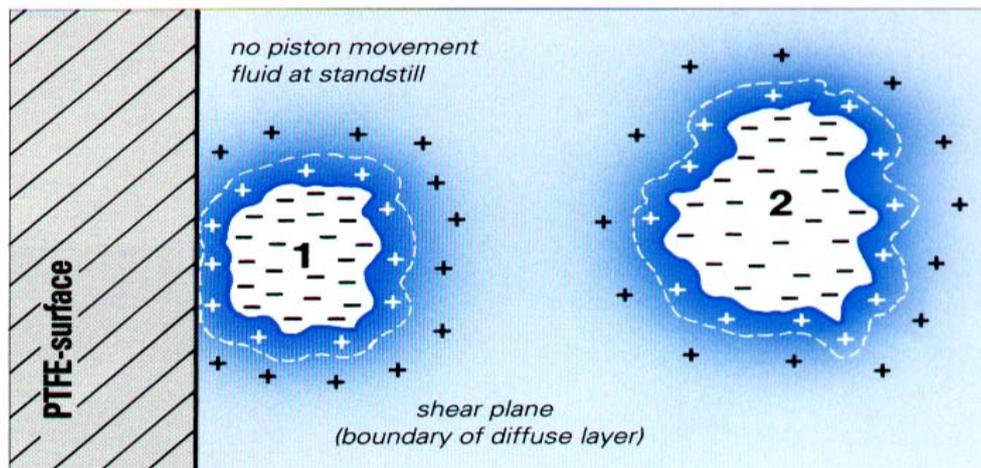


Figure III.11 – Dispositif (PCD, Mütek).

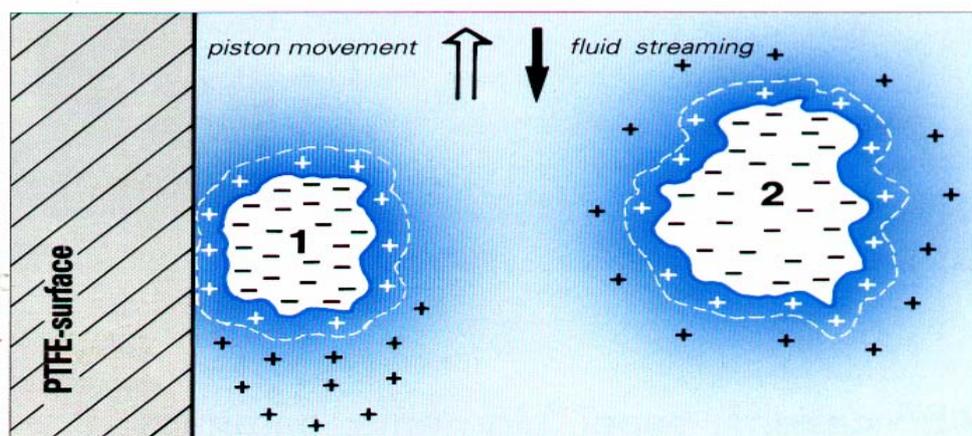
*L'échantillon est introduit en continu dans l'anneau dans lequel un piston « ou sonde » oscille à une fréquence fixe. L'oscillation permet à l'échantillon de couler le long de la paroi interne de la cellule du piston [22].*

Cet appareil permet donc de déterminer les charges liées aux particules en mesurant le S.I.P. Au cours de ce va-et-vient, une partie importante des contre-ions sont séparés de la particule; il se crée un potentiel d'écoulement que l'on mesure entre deux électrodes en or (figure III.11). Ce potentiel est électroniquement rectifié et amplifié et sa valeur est lue directement sur l'appareil. L'appareil de mesure du potentiel est un détecteur de charge des particules (PCD,  $\mu$ Mütek). La cellule de mesure se compose d'un cylindre ou récipient en polytétrafluoroéthylène (PTFE) dans lequel se déplace, à l'intérieur, un piston en PTFE. La solution aqueuse d'argile (100 mg d'argile dans 10 ml d'eau salée) est ultrasonnée pendant 2

minutes à une puissance de 65 Watt (appareil : **Ultraturax**), après elle est versé dans l'espace vide (0,5 mm) entre le mur ou paroi du récipient et le piston. Une agitation préalable dans la cellule du micromutek (durée 10 minutes) est opté avant de commencer à ajouter la solution de CTAC ou le sel.



a)



b)

**Figure III.12** – Principe de dosage quantitatif des charges de surfaces.

a) adsorption des particules d'argile sur les parois du cylindre, b) l'écoulement de la dispersion aqueuse à l'intérieur du cylindre cause la diffusion d'un nuage de contre-ions qui par cisaillement sur les parois du piston induit un courant potentiel [22].

Le potentiel d'écoulement est mesuré entre deux électrodes en or placées au dessus et au bas de la cellule de mesure. Le piston se déplace sinusoïdalement en haut et en bas à une fréquence de 4 Hertz. La dispersion aqueuse se déplace dans l'espace entre la paroi interne du récipient et le piston. Le potentiel d'écoulement induit est mesuré pendant le mouvement du piston, résultant de la déformation de la double couche diffuse des particules d'argile adsorbées sur la paroi du récipient en l'absence ou en présence de diverses quantités d'agent tensio-actif de CTAC.

La mesure est basée sur un effet électrocinétique (le va-et-vient d'un piston entraîne un courant de liquide qui induit un potentiel (S.I.P.)). Comme les autres effets électrocinétiques concernant les colloïdes, le S.I.P. provient de la perturbation créée au niveau de l'environnement ionique de la double couche (les ions positifs compensent les charges négatives sur les particules) [22]. Mais, les valeurs du S.I.P. ne donnent pas directement la charge réelle de la particule. La charge ionique peut être évaluée par l'opération suivante:

Au moyen d'un réactif de charge bien connue, anionique ou cationique, on « décharge » la suspension en additionnant des quantités dosées. On crée ainsi autour de la particule chargée une couche spécifique d'ions opposés qui arrivent à décharger le produit étudié jusqu'au point isoélectrique (S.I.P = 0) [27].

L'appareil PCD utilisé est doté de deux voyants lumineux indiquant la polarité de l'échantillon. Le réactif (électrolyte de signe opposé) doit alors être choisi en conséquence. Cependant, même lorsque les conditions expérimentales sont maintenues constantes, le SIP varie suivant les échantillons en fonction des paramètres tels que la conductivité, viscosité et suivant leurs aptitudes à se fixer sur les parois en téflon.

### **III.8 - Effets de sels**

Afin d'élucider le mécanisme d'interaction entre les particules d'argiles et les divers ions cationiques en milieu aqueux, les effets de divers électrolytes symétriques et dissymétriques (NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> et BaCl<sub>2</sub>) sur la charge de surface des deux montmorillonites, des illites et des kaolinites ont été étudiés par mesure du potentiel d'écoulement. Egalement, l'adsorption d'un surfactant cationique (CTAC) en milieu aqueux sur la surface des argiles a été suivi par mesure du potentiel d'écoulement afin de déduire la surface spécifique des argiles. Les résultats sont avérés comparables à ceux obtenus par la méthode BET. L'augmentation de la concentration en sel diminue la charge de surface de l'argile jusqu'à ce qu'elles s'égalisent.

Le potentiel d'écoulement diminue en valeur absolue lorsque la concentration en sel augmente dans la solution électrolytique (figures **III.13**, **III.14**, **III.15** et **III.16**) pour les deux montmorillonites, signe d'une affinité plus forte du cation échangé pour la surface, qui compense donc plus efficacement les charges négatives. Pour les deux montmorillonites, un échange cationique avec un cation de valence plus élevée diminue encore la valeur absolue du potentiel d'écoulement, et peut aller jusqu'à inverser la charge. Lorsque les argiles sont conditionnées dans un électrolyte indifférent de même valence que les cations compensateurs, le potentiel d'écoulement est très faiblement modifié.

Le même phénomène est observé pour l'illite et la kaolinite (figures III.19, III.20, III.21 et III.22).

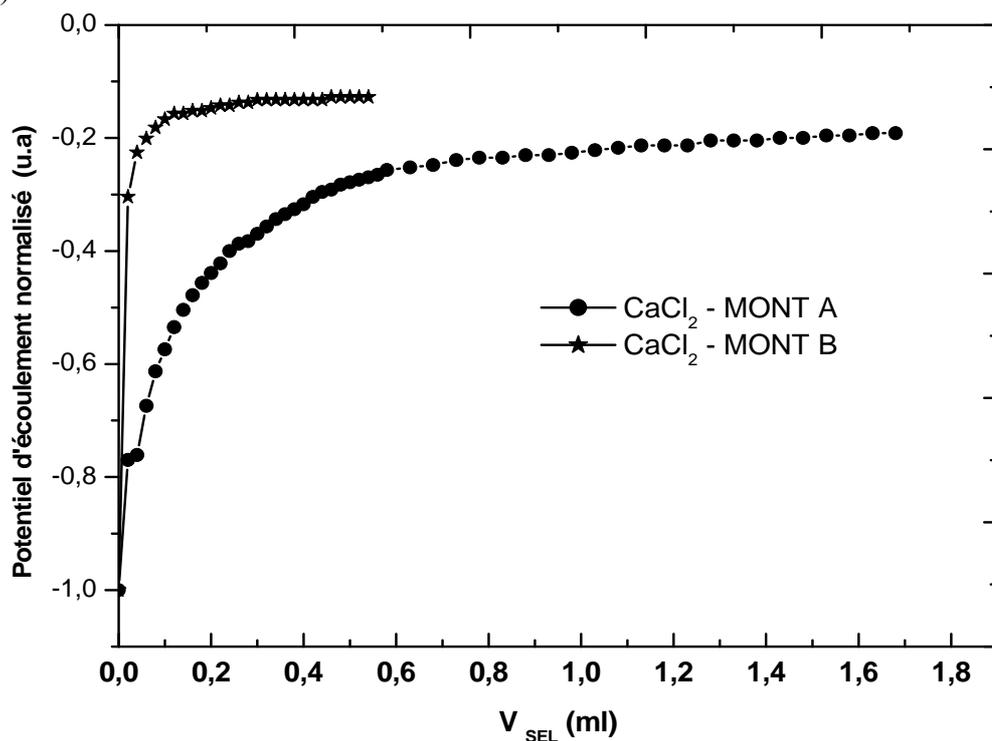


Figure III.13 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité d'électrolyte ajouté (volume du sel). Effet de  $CaCl_2$  pour les deux montmorillonites A et B.

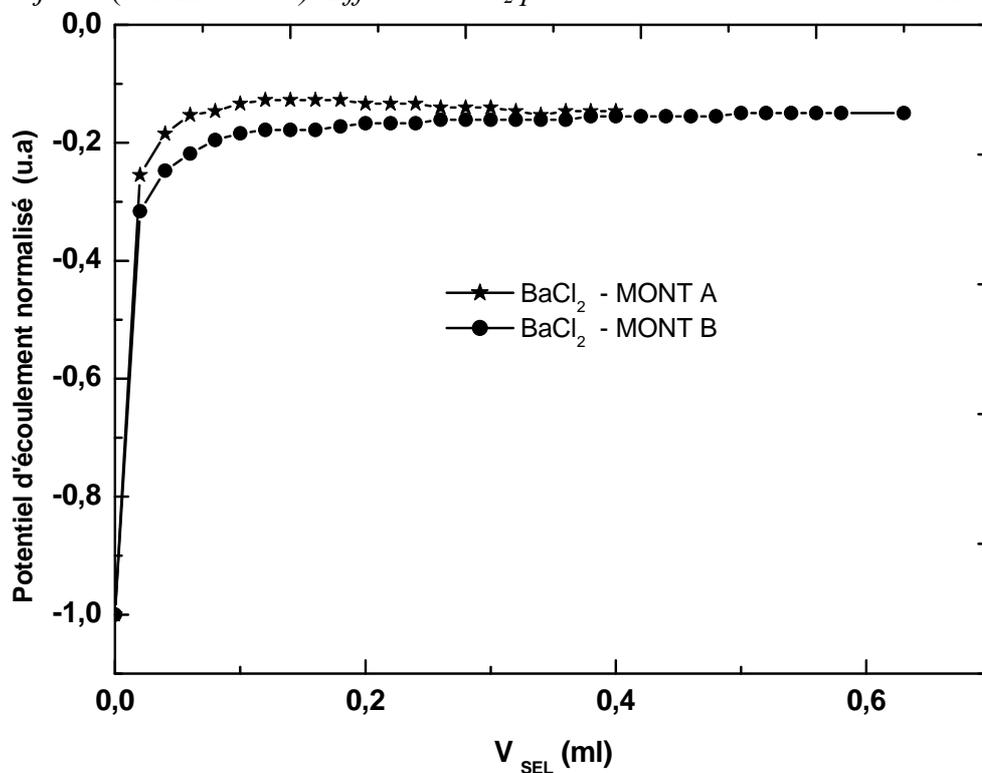


Figure III.14 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité d'électrolyte ajouté. Effet de  $BaCl_2$  pour les deux montmorillonites A et B.

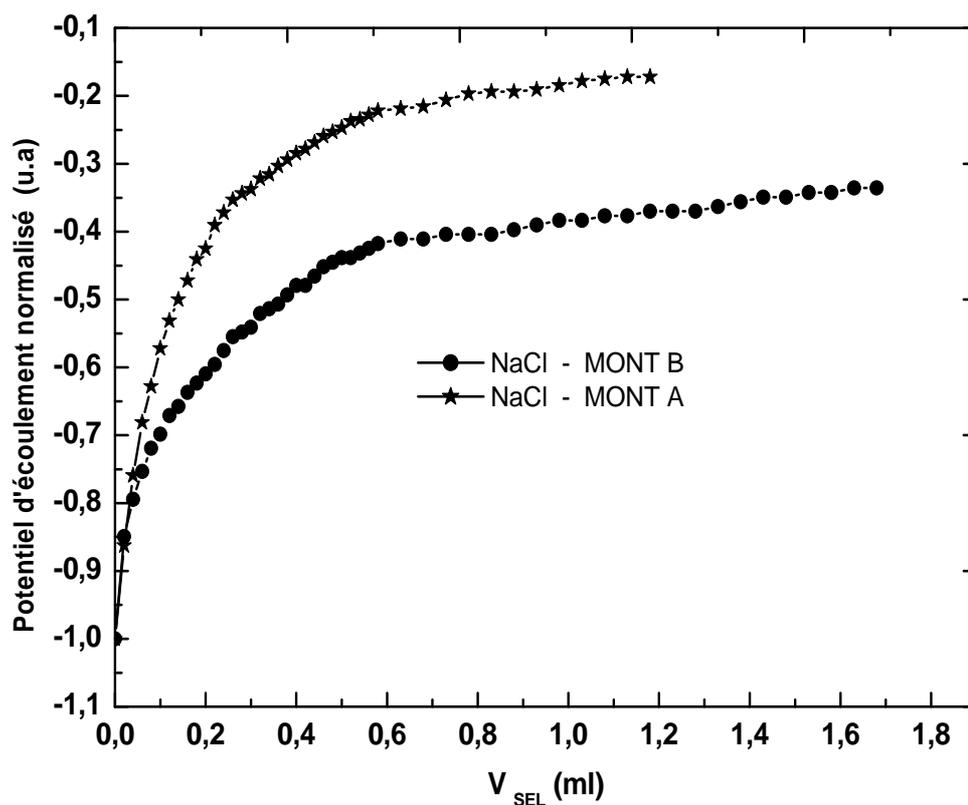


Figure III.15 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité d'électrolyte ajouté. Effet de NaCl pour les deux montmorillonites A et B.

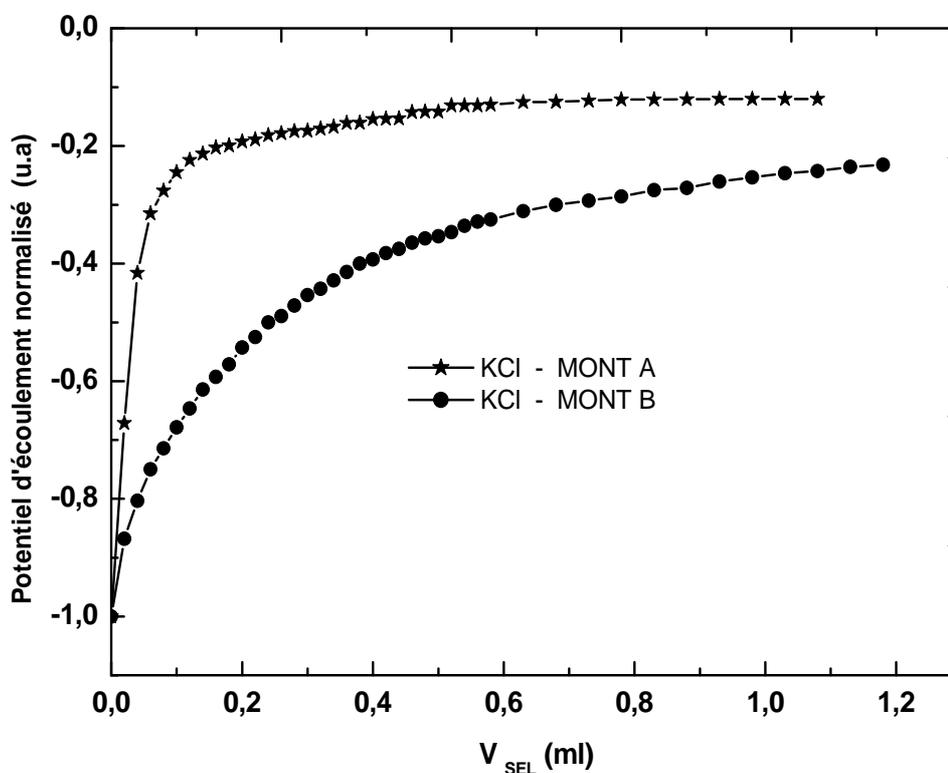


Figure III.16 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité d'électrolyte ajouté. Effet de KCl pour les deux montmorillonites A et B.

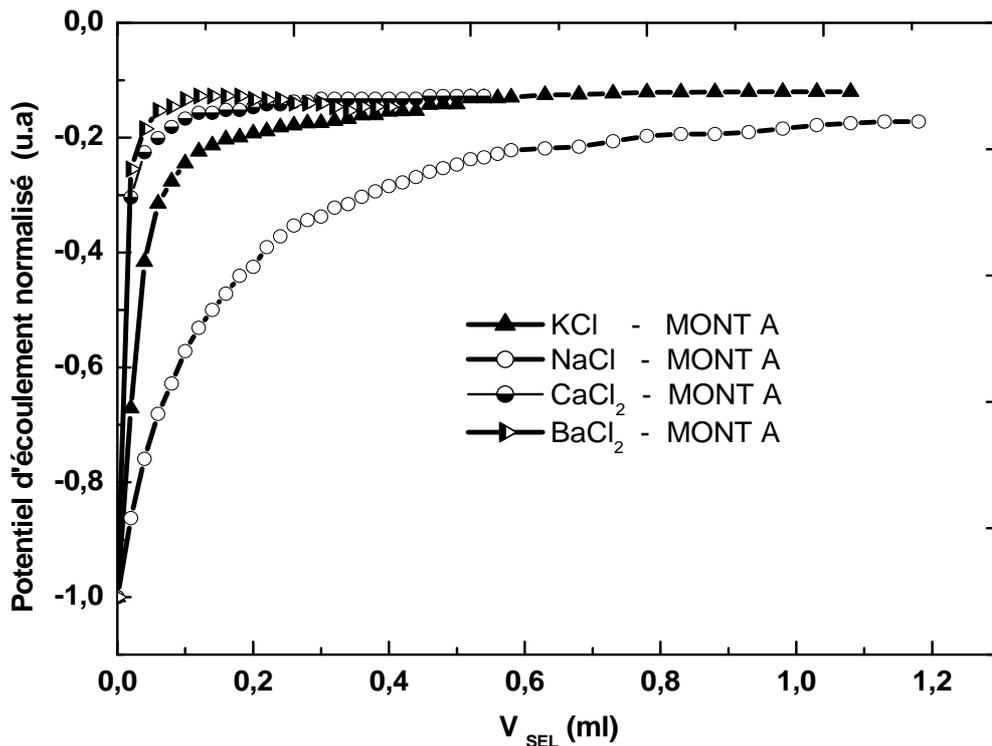


Figure III.17 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité et la nature d'électrolyte ajouté pour la montmorillonite A.

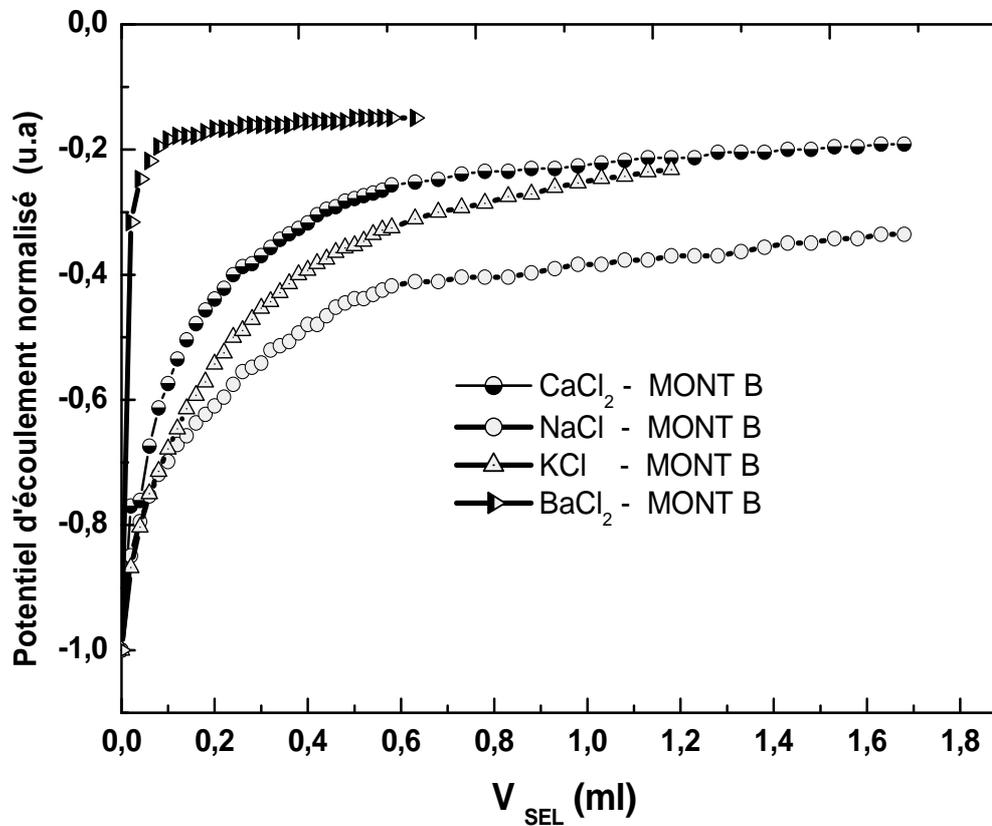


Figure III.18 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité et la nature de l'électrolyte ajouté pour la montmorillonite B.

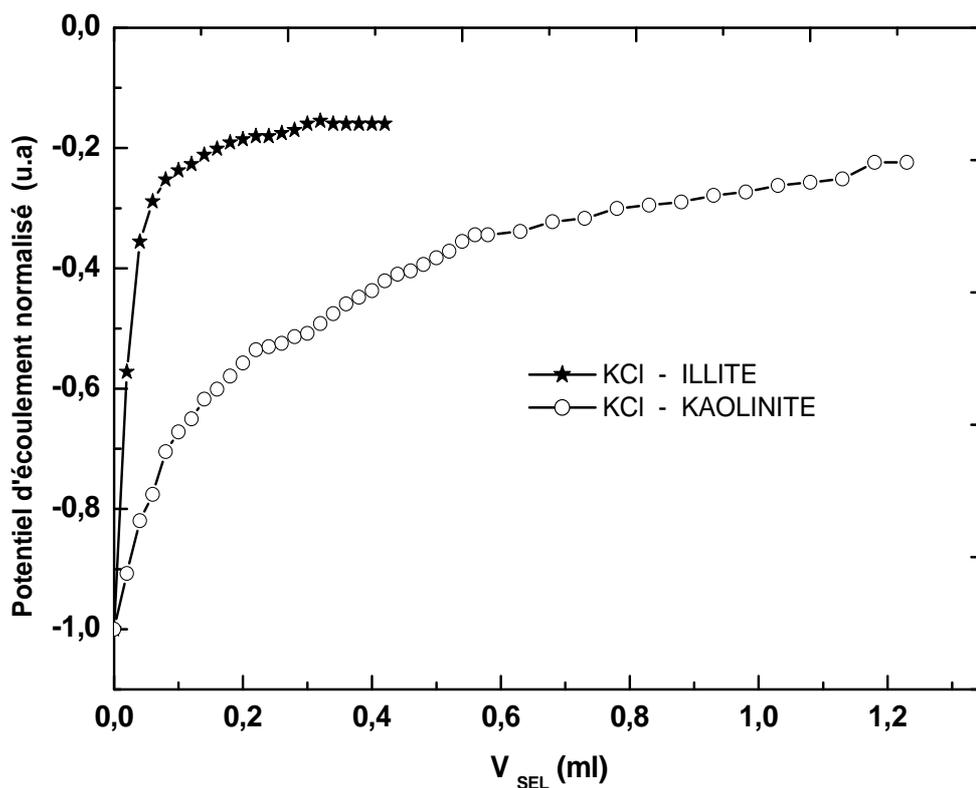


Figure III.19 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité d'électrolyte ajoutée. Effet de KCl pour l'illite des Vosges et la kaolinite de Ploemeur.

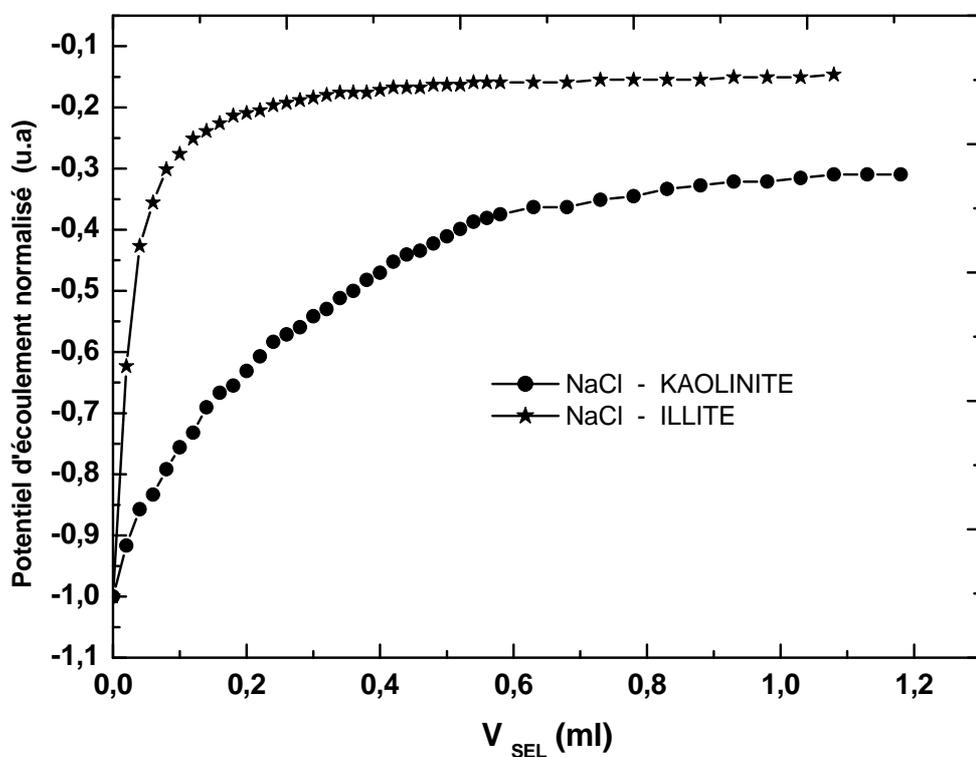


Figure III.20 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité d'électrolyte ajoutée. Effet de NaCl pour l'illite des Vosges et la kaolinite de Ploemeur.

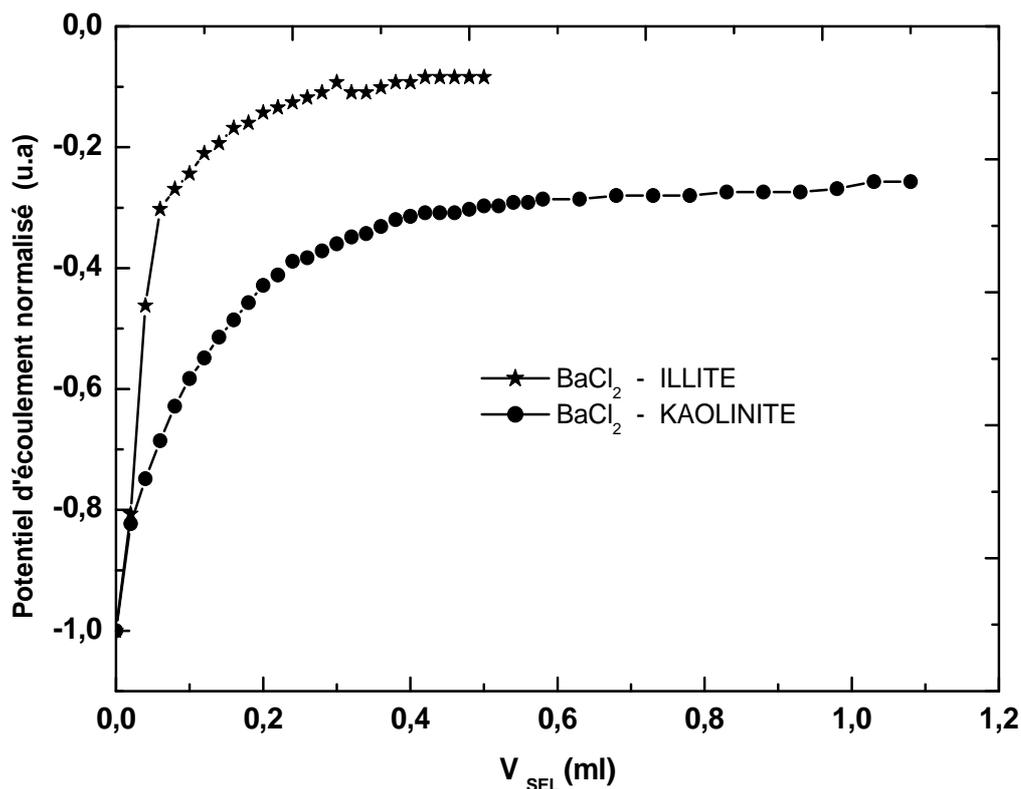


Figure III.21 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité d'électrolyte ajouté. Effet de BaCl<sub>2</sub> pour l'illite des Vosges et la kaolinite de Ploemeur.

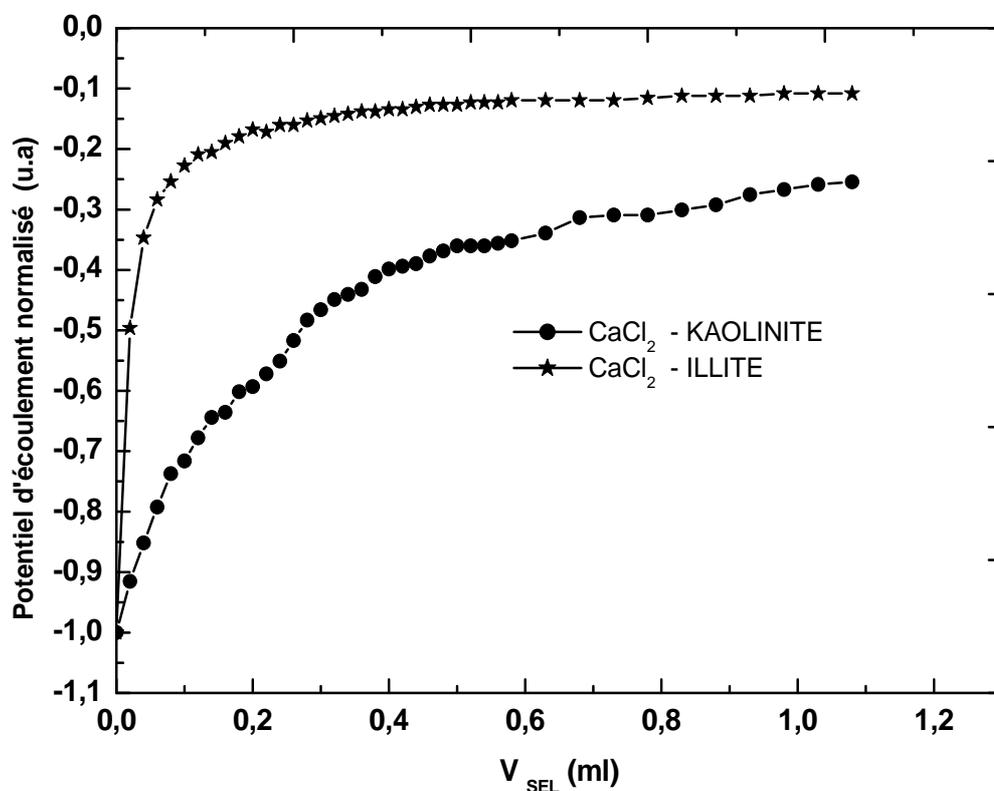
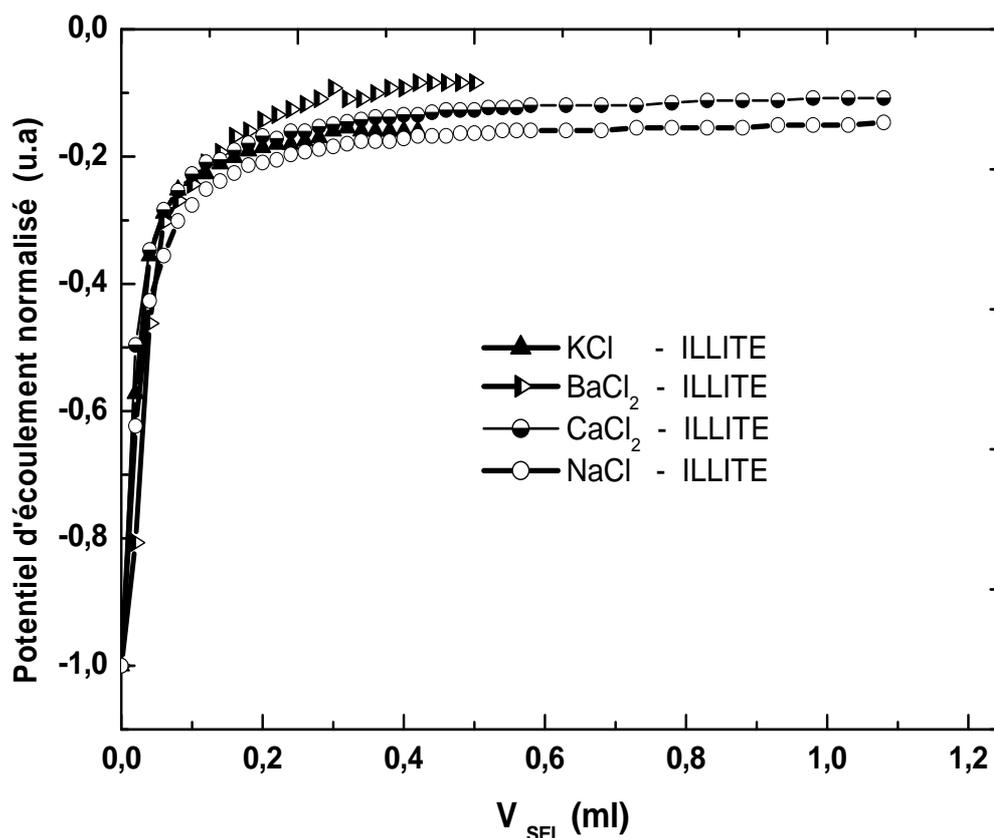


Figure III.22 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité d'électrolyte ajouté. Effet de CaCl<sub>2</sub> pour l'illite des Vosges et la kaolinite de Ploemeur.

En effet, les cations monovalents les plus fortement hydratés ( $K^+$  et  $Na^+$ ) se lient moins fortement à la surface argileuse, donnant naissance à des potentiels plus élevés en valeur absolue (c'est-à-dire plus négatifs), le potassium, perdant sa sphère d'hydratation et se logeant dans l'interfeuillet, crée des ponts entre les couches silicatés, qui ont alors tendance à se rapprocher les unes des autres .

La charge de surface diminue beaucoup plus en présence d'électrolyte dissymétrique en comparaison avec les électrolytes symétriques. La modification de la charge de surface des argiles résulte de l'existence d'un procédé d'échange cationique avec les sels en solution.

L'efficacité d'adsorption de l'électrolyte sur la surface des argiles semble diminuer dans l'ordre suivant :  $BaCl_2 > CaCl_2 > KCl > NaCl$ .



**Figure III.23** – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité et la nature d'électrolyte ajouté, illustration comparative dans le cas de l'illite des Vosges.

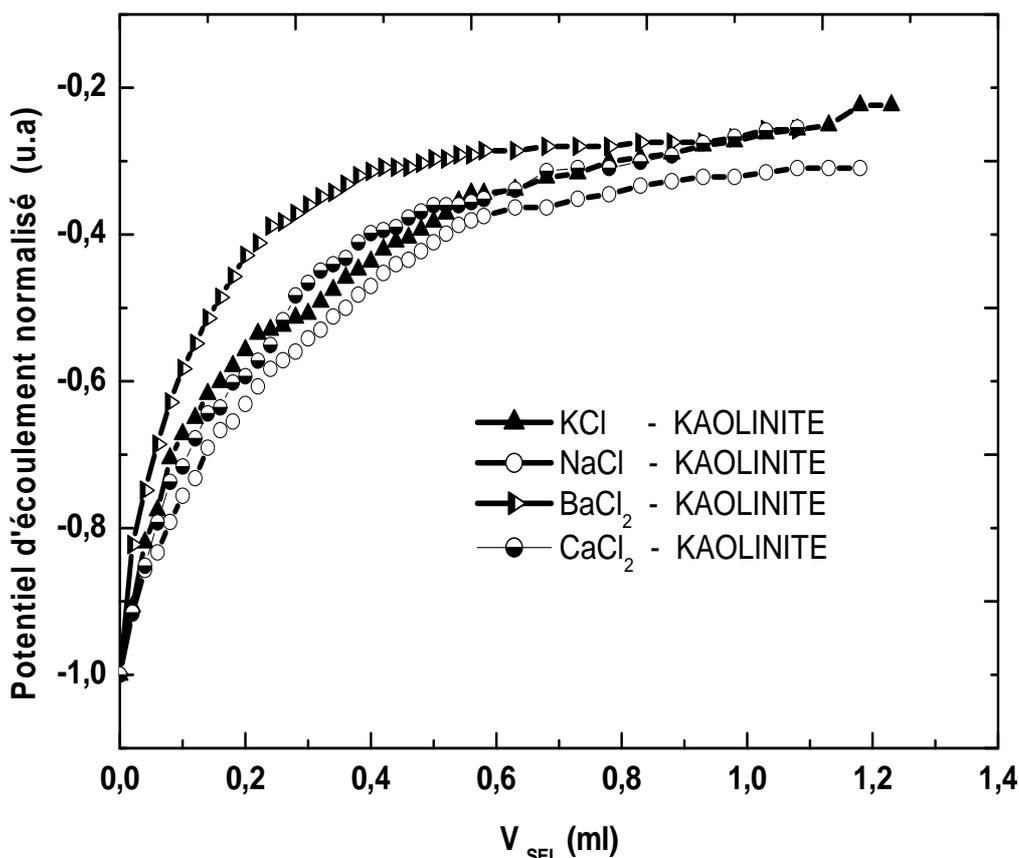


Figure III.24 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité et la nature d'électrolyte ajouté, illustration comparative dans le cas de la kaolinite de Ploemeur.

### III.9 - Effet de l'adsorption du CTAC sur la C.E.C.

Les agents tensio-actifs, ioniques ou non ioniques, moléculaires ou macromoléculaires, naturels ou synthétiques, sont employés pour des applications industrielles différentes. Ainsi, les propriétés macroscopiques, du produit final contenant l'agent tensio-actif, sont conditionnées par les propriétés du tensio-actif utilisé ou adsorbé et les charges électriques à la surface. Nous avons focalisé dans cette partie de notre étude sur les dispersions colloïdales qui développent des charges électriques de surface à l'interface argile-eau. La mesure du potentiel zêta et du potentiel d'écoulement permet d'étudier la distribution des charges à l'interface argile-eau en présence du surfactant CTAC [24 ,25 ,26]. Les tensio-actifs ioniques ou non ioniques sont employés comme stabilisateurs ou flocculant des dispersions colloïdales dues aux interactions électrostatiques, stériques et entropiques [28,29]. Plusieurs études ont abordés ces travaux qui traitent de l'adsorption des agents tensio-actifs à l'interface solide-liquide afin de comprendre la mouillabilité d'une surface solide.

De tels phénomènes d'adsorption peuvent affecter alternativement les changements de phases, la rhéologie et la flottabilité du système [31, 32 et 33]. Divers paramètres contrôle

l'adsorption d'un tensio-actif sur les particules colloïdales, telles que la concentration en agent tensio-actif, la température, la nature et la concentration de l'électrolyte et le pH du milieu aqueux. En milieu aqueux, l'adsorption d'un tensioactif est contrôlée par la double couche électrique [30].

Il faut mentionner que l'inversion du signe de charge de l'argile du négatif au positif, après addition du CTAC, indique une adsorption spécifique du surfactant sur la surface des argiles. Connaissant la charge équivalente du tensioactif, égale à 312,5 méq-/100g pour le CTAC, les calculs donnent des C.E.C. de 30 et 68,5 méq-/100g respectivement pour l'argile B et l'argile A. De telles différences dans les valeurs de la C.E.C. sont dues à la composition et à la structure des deux argiles. En fait, l'argile B, comparée à l'argile A, est faite de particules agglomérées et empilées causant une faible surface spécifique et une faible C.E.C. devant celle de l'argile A.

La formule chimique  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$ , nous permet de calculer les masses molaires de CTAC qui est égale à 319,45 g/mole ; la concentration micellaire critique (CMC) du CTAC est de  $0,85 \cdot 10^{-3}$  mole/l. Nous avons préparé par dissolution une quantité appropriée de tensioactif cationique (CTAC 99%, Aldrich) dans l'eau MilliQ ultra pure selon une concentration de 0,001M que nous homogénéisons à chaque fois avant utilisation [36].

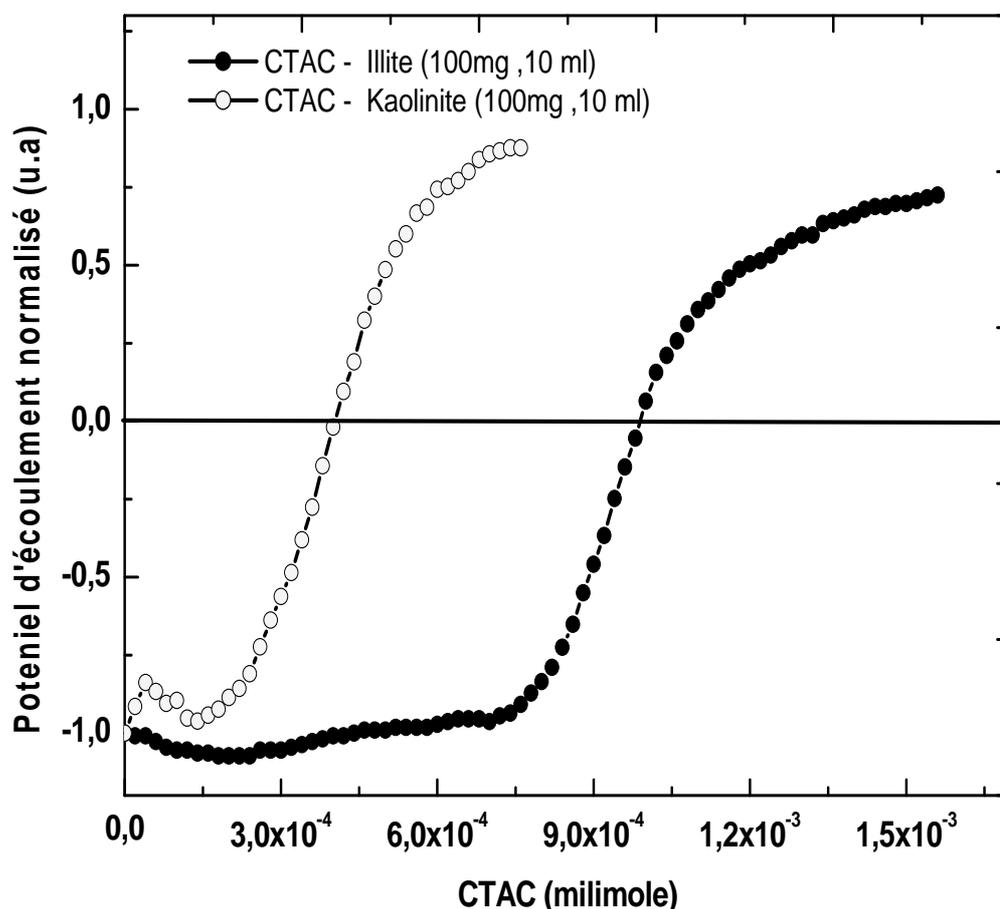
Le PIE est la concentration en CTAC qui correspond à la neutralisation de la charge négative basale de l'argile. Le PIE permet d'estimer la capacité d'échange cationique de l'argile (CEC) en utilisant la charge équivalente du CTAC qui est égale à 312,5 meq/100g et aussi la surface spécifique de l'argile en utilisant la surface de la tête polaire d'une molécule CTAC qui est égale à  $S_{\text{CTAC}} = 58,63 \text{ \AA}^2$ .

### **Discussion des résultats**

Les résultats obtenus indiquent que les argiles peuvent devenir hydrophiles ou hydrophobe, selon la concentration de l'agent cationique additionnée. De plus l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité initiale du solide affecte l'adsorption de l'agent tensio-actif CTAC. Il est connu que la kaolinite a un caractère hydrophobe, qui est plus prononcé que l'illite. Les résultats obtenus montrent que la quantité de CTAC (exprimée en millimole de CTAC par mètre carré de surface du solide) pour laquelle le potentiel d'écoulement s'égalise, augmente dans l'ordre : *kaolinite* < *illite* < *mont B* < *mont A*. Une bonne corrélation a été trouvée entre le caractère hydrophobe et hydrophile du solide et la quantité de l'agent tensio-actif cationique adsorbée [42].

Les courbes de titrage des dispersions aqueuses avec l'agent tensioactif cationique, CTAC, sont présentées dans les figures **III.25** et **III.26**. Il convient de noter que dans ces expériences

de titrage, les particules d'argiles sont adsorbées sur les parois du cylindre et autour de la surface du piston. L'ajout de molécules cationiques du tensioactif compense leurs charges négatives de surface jusqu'à ce que les particules d'argiles deviennent neutres. Le point de charge nul ou point final de neutralisation correspond au point isoélectrique à partir duquel la C.E.C. de l'argile a été calculée.



**Figure III.25** – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la quantité de CTAC adsorbée à la surface de la kaolinite de Ploemeur et l'illite des Vosges permettant de mesurer le PIE.

En l'absence de surfactant, les particules d'argile sont chargées négativement, due principalement à la dissociation des groupes acide de silanol présents sur leurs surfaces, ces groupes sont neutralisés après l'addition d'une quantité connue du tensio-actif au-dessus de laquelle l'inversion de la charge se produit et les particules d'argile deviennent chargées positivement. Les molécules CTAC interagissent spécifiquement avec la surface du solide. Le schéma montre que la quantité de CTAC additionnée pour neutraliser les sites négatifs sur l'illite est supérieure à celle nécessaire pour neutraliser les sites négatifs se trouvant sur la surface de la kaolinite.

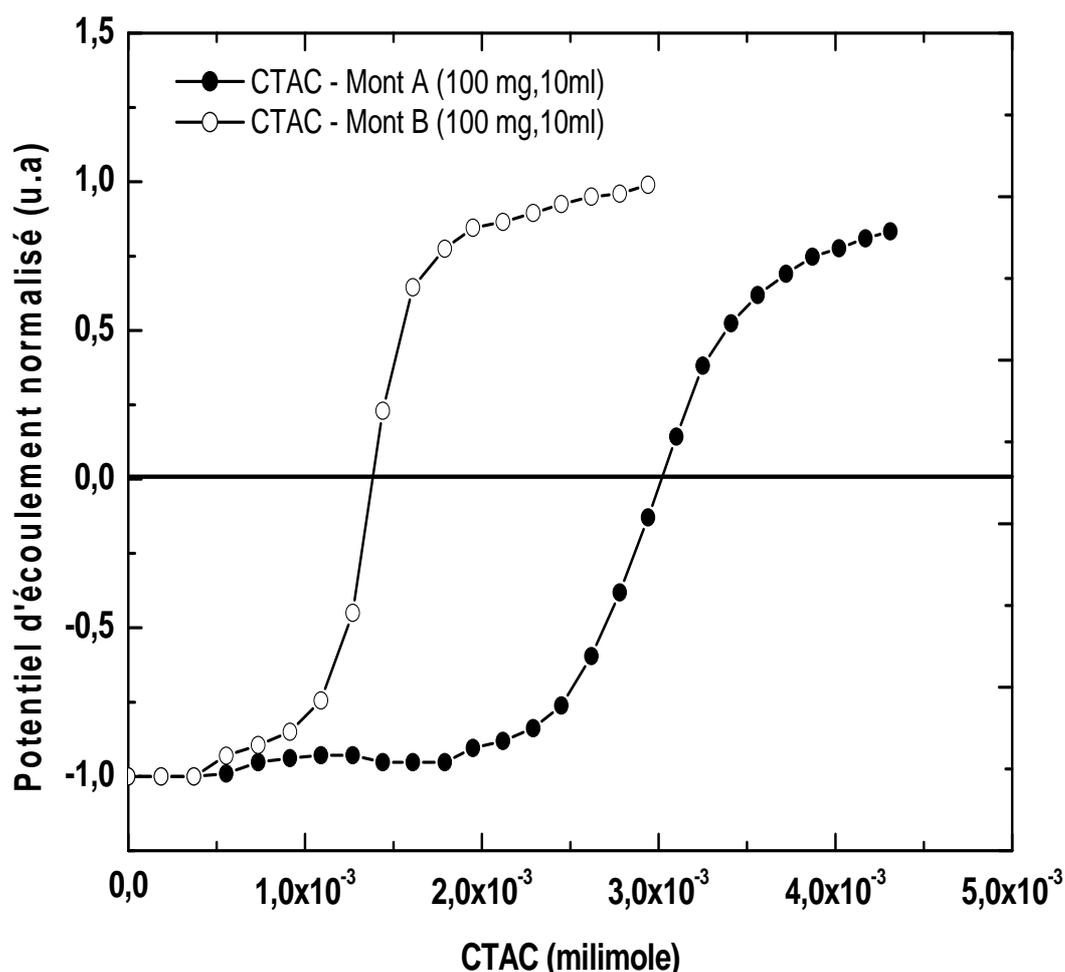


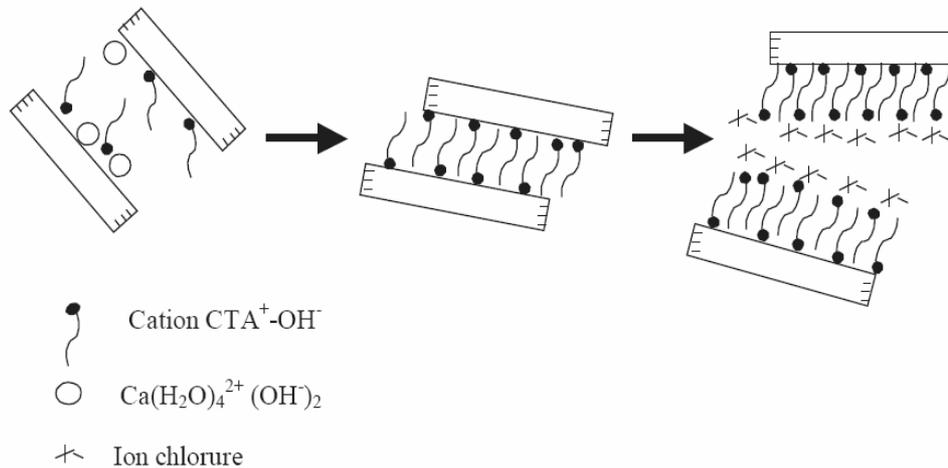
Figure III.26 – Evolution du potentiel d'écoulement en fonction de la concentration en CTAC adsorbée à la surface des deux montmorillonites A et B [35].

Les surfaces spécifiques et les capacités d'échanges cationiques des argiles déterminées par adsorption de CTAC sont présentées dans le **tableau III.1**.

**Tableau III.1 - Résultats des mesures et calculs des propriétés de surface des argiles.**

Argiles (non couvertes)	$S_{(titrage\ avec\ CTAC)}$ ( $m^2/g$ )	$S_{(BET)}$ ( $m^2/g$ )	$C.E.C.$ (titrage avec CTAC) ( $m\acute{e}q-/100g$ )
Montmorillonite A	230,0	210,65	68,5
Montmorillonite B	97,2	83,78	30,0
Illite des Vosges	35,3	34,57	10
Kaolinite de Ploemeur	14,83	18,65	4,2

Cette différence s'explique par le fait que la surface spécifique de l'illite est deux fois supérieure à celle de la kaolinite. Les surfaces spécifiques des argiles, calculées après adsorption du CTAC sur les argiles (quand le SIP=0) sont avérés comparable à ceux obtenus par la méthode BET.



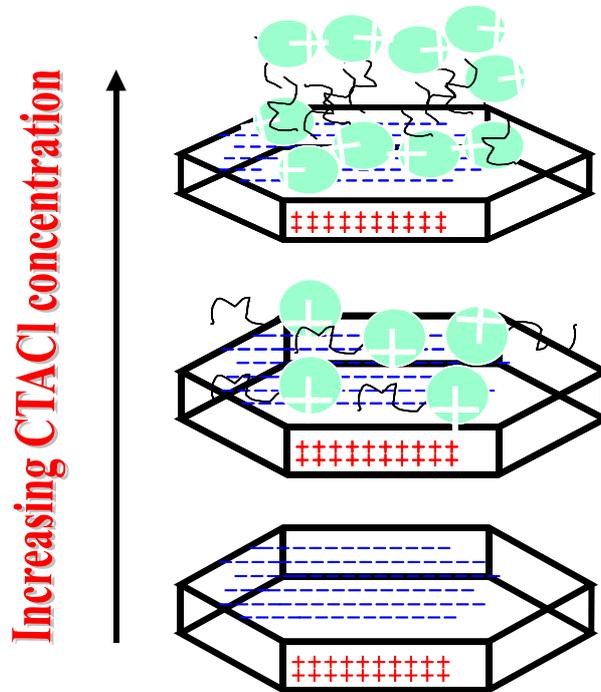
**Figure III.27** - Mécanisme d'interaction entre des plaquettes de kaolinite lors de l'augmentation de la quantité de CTAC [44].

Le mécanisme par lequel les molécules cationiques d'agent tensio-actif s'adsorbent sur les surfaces solides implique les forces électrostatiques et les interactions de Van der Waals. Pour des solides ayant la faible charge de surface telle que la kaolinite, l'agent tensio-actif cationique peut déplacer l'eau de la surface du solide et s'adsorbe initialement en position dans horizontal (figure III.27).

Dans cette d'orientation, les interactions de Van der Waals se produisent entre la chaîne alkyl de l'agent tensio-actif et la partie hydrophobe du solide, alors que les interactions électrostatiques se produisent entre la tête du groupement ionisé de l'agent tensio-actif et le groupement ionisé de la surface du solide [42].

Cette orientation demeure jusqu'au point de la charge nulle, c'est-à-dire jusqu'à ce que tous les groupements ionisés extérieurs de la surface du solide soient neutralisés. L'augmentation de la concentration en agent tensioactif mène successivement à la formation d'une monocouche, suivie de la formation de groupes de micelles bidimensionnelles, qui se forment à une concentration du surfactant élevée. La formation de bouquet est due aux interactions latérales entre les chaînes alkyl des molécules adsorbées de l'agent tensio-actif [36].

Les expériences ont montré que l'adsorption de l'agent tensio-actif à l'interface argile-eau est fonction du type d'agent tensio-actif et la nature de la surface solide. Par mesure du potentiel  $\zeta$  ou potentiel d'écoulement à l'interface solide-liquide dans les dispersions aqueuses colloïdales, il est possible de montrer que diverses structures de la couche adsorbée de l'agent tensio-actif cationique peuvent être obtenues selon la concentration en agent tensio-actif (figure III.28).



**Figure III.28** – Structures de la couche adsorbée de l'agent tensio-actif en fonction de sa concentration [22].

Les figures (III.29 et III.30) montrent l'effet de l'addition du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  sur le potentiel d'écoulement des dispersions aqueuses des argiles couvertes d'asphaltènes et non couvertes. L'effet du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  sur les valeurs du potentiel d'écoulement des dispersions aqueuses montre qu'il n'y a pas d'inversion du signe de la charge dans la gamme de concentration en sel indiquant une adsorption non spécifique des ions du calcium sur la surface des argiles A et B.

De plus, la concentration maximale en sel de calcium utilisée de 3,2 mmol/l pour des dispersions d'argile de 2% est loin de la concentration critique en calcium qui est de 0,4 mmol/l pour une dispersion de 0,025% en montmorillonite sodique.

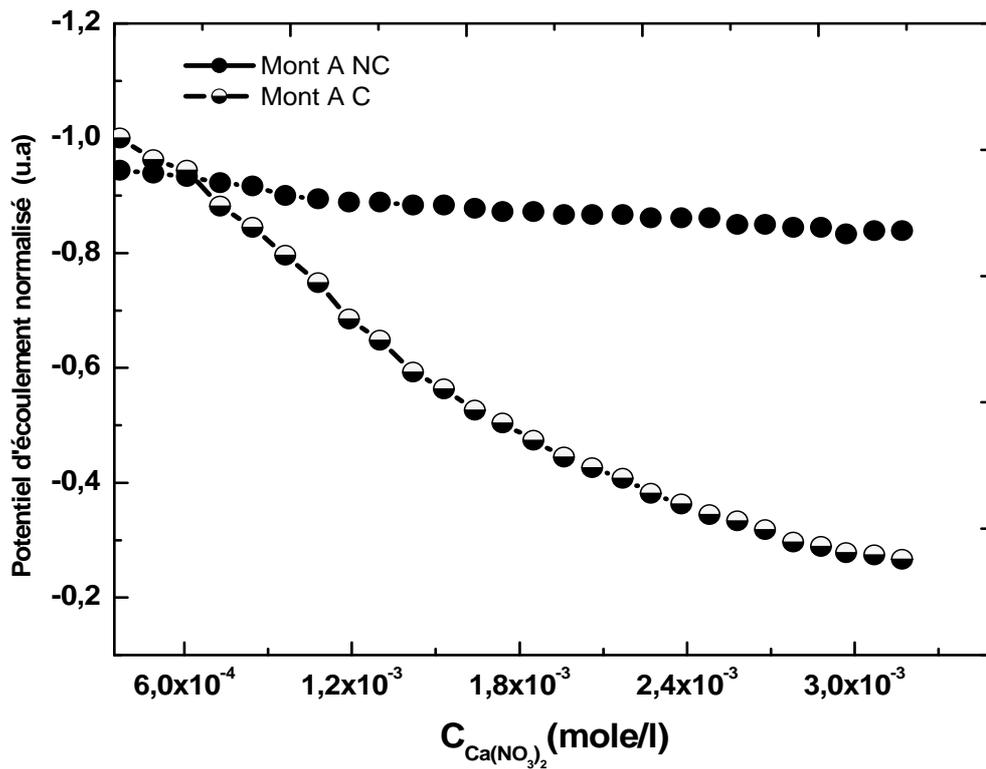


Figure III.29 – Courbes de variation du potentiel d'écoulement par titrage de la surface de la montmorillonite A, couverte d'asphaltènes et non couverte, avec du  $Ca(NO_3)_2$ .

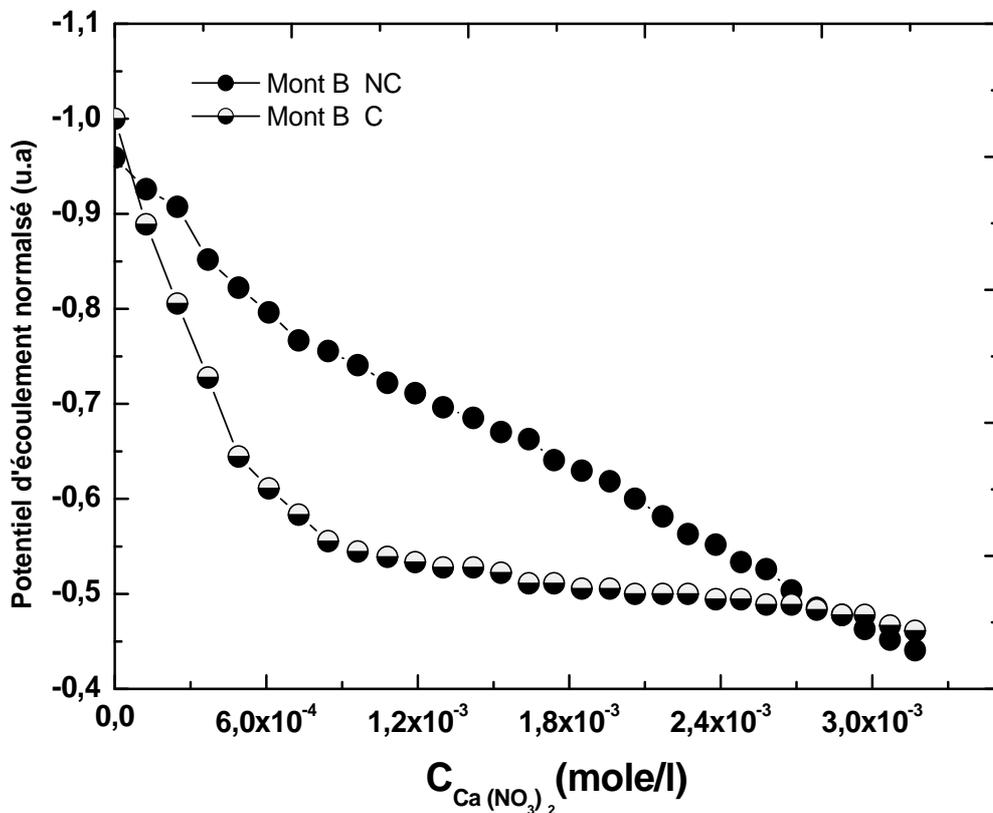


Figure III.30 – Courbes de variation du potentiel d'écoulement par titrage de la surface de la montmorillonite B, couverte d'asphaltènes et non couverte, avec du  $Ca(NO_3)_2$ .

L'augmentation de la concentration en  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  est due à l'augmentation de la concentration ionique du milieu et la compression de la double couche électrique des particules des deux argiles A et B. Cependant, une diminution lente est observée pour l'argile A non couverte comparée à l'argile couverte. La variation dans les valeurs du potentiel d'écoulement des dispersions aqueuses des deux argiles est liée à une efficacité d'échange de l'ion sodium dans la couche intercalée de l'argile par addition des ions de calcium [35].

### **III.10 – Rhéologie des suspensions aqueuses des deux montmorillonites**

L'organisation de la montmorillonite en suspension étant très complexe et facilement affectée par de nombreux paramètres, leur comportement rhéologique est également difficile à décrypter. Pour des dispersions très diluées, la dispersion est stable et il n'y a pas de contact entre feuillets ou entre les très fines particules primaires formées (comportement Newtonien). Les suspensions très concentrées présentent un comportement de liquide à seuil de type Bingham (argile B). Ce modèle considère qu'une contrainte minimale doit être appliquée pour engendrer l'écoulement du fluide. Le fluide se comporte en suite comme un fluide Newtonien, la contrainte étant toujours proportionnelle au taux de cisaillement. Les propriétés rhéologiques sont affectées par le pH de la suspension, la concentration en argile, la structure de l'argile (charge, surface spécifique, granulométrie, capacité d'échange cationique), la nature des cations compensateurs, la température, etc... Pour l'argile A, on observe un comportement rhéofluidifiant attribué généralement à la rupture progressive de la structure établie aux taux de cisaillement croissants. La rupture du réseau physique en entités de plus en plus petites diminue progressivement la quantité d'eau piégée par le réseau. La rhéologie des suspensions se base sur le mode de floculation des particules des deux argiles A et B.

Pour illustrer les différences entre les deux argiles, nous avons procédé à la détermination de leur propriétés rhéologiques. La figure **III.31** montre les courbes de cisaillement des suspensions aqueuses des deux argiles A et B. On observe que les deux argiles A et B présentent des forces de cisaillement à l'écoulement. Ainsi, pour l'argile B, les forces de cisaillements sont supérieures à celles de A, la viscosité diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement, résultat attribué à la floculation des particules de l'argile A (qui se cassent en flocons plus minces).

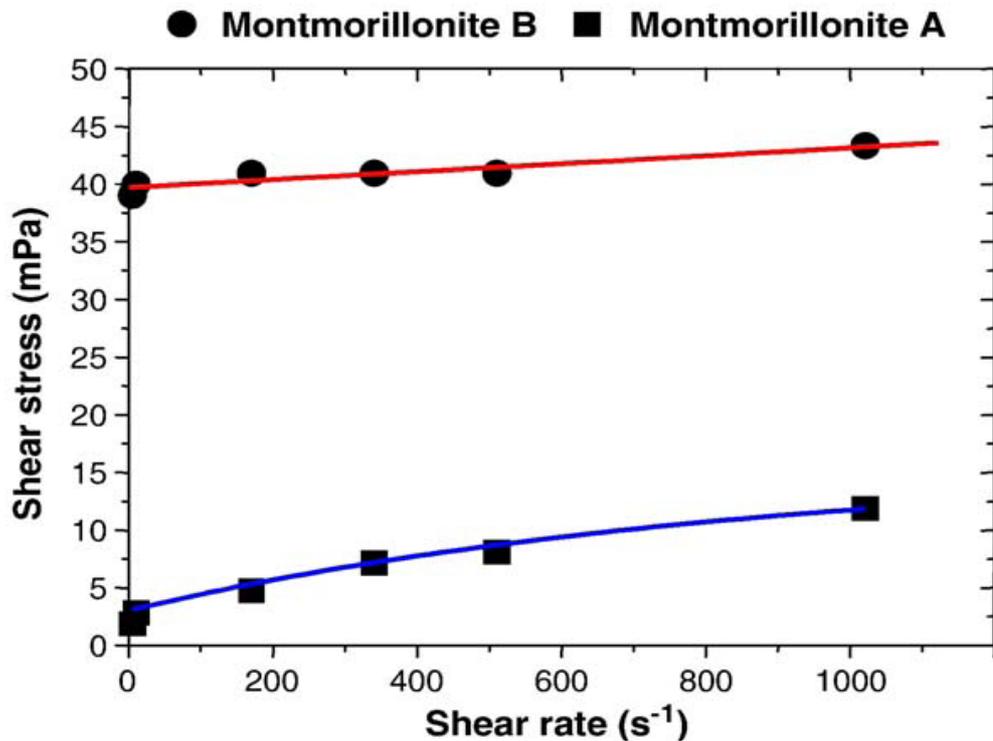
Les courbes d'uniformité des argiles dispersés dans l'eau ont été mesurées en utilisant un rhéomètre concentrique de forme cylindrique de type Fann 35 A, en utilisant des valeurs de taux de cisaillement s'étendant de 5,1 à 1021,2 S<sup>-1</sup>. Le rhéomètre utilisé dans ce travail donne la lecture directe de PV (viscosité plastique), d'YP (limite élastique) et d'AV (viscosité apparente). La valeur numérique de PV en mPa.s est donnée à partir de la différence entre les

valeurs des contraintes de cisaillement  $\Phi_{600}$  et  $\Phi_{300}$  mesurées respectivement aux taux de cisaillement égales à 600 et 300  $S^{-1}$  :

$$PV = \Phi_{600} - \Phi_{300} \quad (III-3)$$

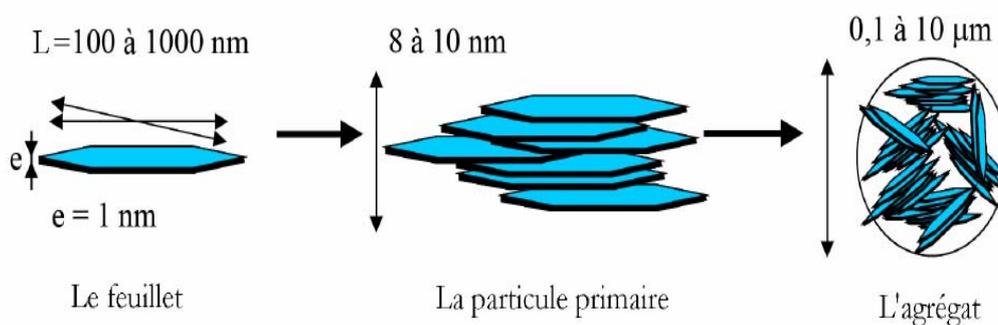
La valeur numérique de YP (en Pa) est donnée par :  $YP = 0,511(\Phi_{600} - PV)$  (III-4)

En plus de PV et YP, la viscosité apparente est déterminée par :  $AV = \Phi_{600}/2$  (III-5)



**Figure III.31** – Comportement rhéologiques observées lors de l'écoulement de suspensions aqueuses des deux montmorillonites. Courbes donnant la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour les argiles A et B.

Toutefois, on observe une petite augmentation pour l'argile B, indiquant une grande agrégation et une préservation de l'empilement pendant le cisaillement. La viscosité plastique (en mPa.s), la limite d'élasticité (en Pa) et la viscosité apparente (en mPa.s) ont les valeurs de 4 ; 1 ; 6 et 2 ; 19 ; 21 respectivement pour la montmorillonite A et la montmorillonite B .



**Figure III.32** – Structure multi-échelle de la montmorillonite (Le Pluart et al.(2004)) [45].

De telles différences dans le comportement rhéologique entre les deux argiles peuvent être attribuées à l'état d'agrégation des plaquettes des deux argiles. Ainsi, les valeurs élevées de la limite élastique YP et la viscosité apparente AV observées pour l'argile B résultent de la grande agrégation ou floculation des plaquettes d'argile, alors que pour l'argile A, elles semblent être défloculer et /ou délaminer [35].

### III .11- Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

#### III .11.1 - Présentation de l'appareillage

La taille des particules de l'argile dispersées dans l'eau ou dans une solution aqueuse est mesurée par la diffusion de lumière « dynamic light scattering » en utilisant un corrélateur de photon **Coulter modèle N4S (Coultronics)** [45]. Cet appareil analyse les particules en suspension dont le diamètre varie entre 3 - 3000 nm et fonctionne avec le laser 4mW hélium-néon ( $\lambda = 632,8\text{nm}$ ) et un système optique de détection à un angle de  $90^\circ$  par rapport à la lumière diffusé par l'échantillon (figures III.33 et III.34).

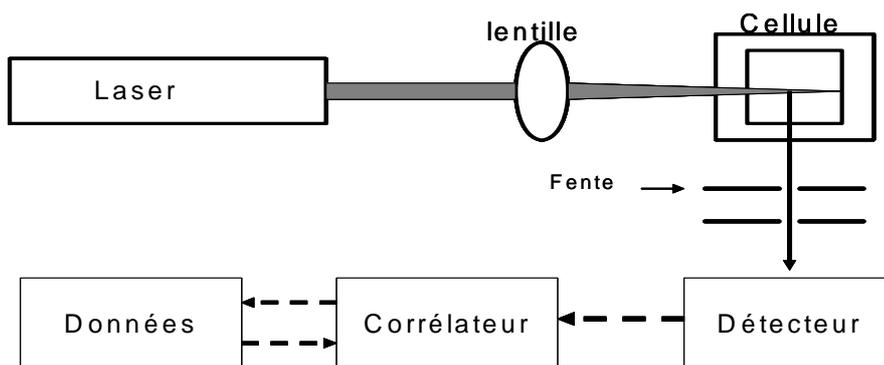


Figure III.33 – système de fonctionnement du DLS (Coulter).

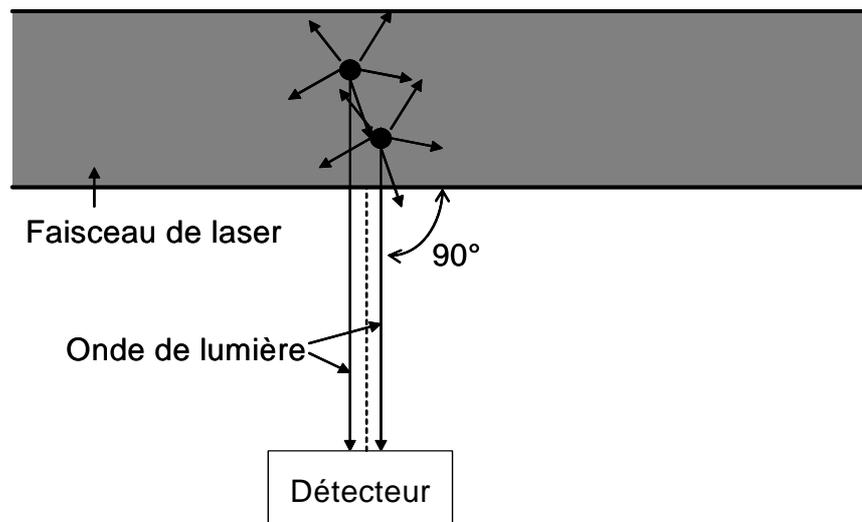


Figure III.34 – Principe de mesure de la taille des particules par diffusion de la lumière.

### III.11.2 - Principe de mesure

Cette technique est basée sur la mesure des fluctuations de l'intensité en fonction du temps qui apparaissent lorsque les particules sont soumises au mouvement Brownien. Une fonction d'auto corrélation  $G(\tau)$  de l'intensité de la lumière diffusée  $I(t)$ , est déterminée à partir de l'accumulation de plus de 64 valeurs du temps de retard ( $\tau$ ) :

$$G(\tau) = \langle I(t) I(t+\tau) \rangle \quad (\text{III-6})$$

$I(t)$  et  $I(t+\tau)$  sont les intensités détectées respectivement à temps  $t$  et  $t+\tau$ .

Pour une dispersion mono dispersé la fonction d'autocorrélation  $G(\tau)$  est une fonction exponentiel décroissante:

$$G(\tau) \propto \exp(-2\gamma\tau) \quad (\text{III-7})$$

Où  $\gamma$  est la constante de déclin, est égale à  $DK^2$ ,  $D$  est le coefficient de diffusion et  $K$  est donné par la relation suivante :

$$K = (4\pi n \sin(\theta/2)) / \lambda \quad (\text{III-8})$$

Avec  $n$  : est l'indice de réfraction du milieu dispersé,  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser et  $\theta$  est l'angle de diffusion de la lumière ( $\theta = 90^\circ$ ).

Le coefficient de diffusion  $D$  est inversement proportionnel à la taille des particules,  $d$ .

Selon l'équation de Stokes-Einstein et en supposant que la géométrie de la particule est sphérique on a :

$$D = k_B T / (3\pi\eta d) \quad (\text{III-9})$$

Avec  $k_B$ : la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $\eta$  est la viscosité du milieu de dispersion.

Pour un système poly dispersé, la fonction d'autocorrélation  $G(\tau)$  est la somme des exponentielles de toutes la distribution des tailles. Dans ce cas, la courbe expérimentale est ajustée par une fonction polynomiale de second ordre :

$$\ln(G(\tau_i) - \text{line de base}) = a + b\tau_i + c\tau_i^2 \quad (\text{III-10})$$

$i$  : le nombre de canaux

Avec  $i=1, \dots, 64$ ,  $a$  est une constante,  $b$  et  $c$  sont respectivement le premier et le second cumulants de la fonction d'autocorrélation. La connaissance des valeurs de  $b$  et  $c$  permet donc de déterminer les valeurs de  $\gamma$ , le diamètre moyen des particules  $d$  et la déviation standard  $\sigma$

de la distribution de la taille des particules ainsi que l'indice de la polydispersité égal à  $\mu_2/\gamma^2$ . Ils sont calculés par application des équations suivantes :

$$\langle \gamma \rangle = b/2 \quad (\text{III-11})$$

$$\langle d \rangle = \text{constante}/b \quad (\text{III-12})$$

$$\sigma = (dc^{1/2})/b \quad (\text{III-13})$$

$$\mu_2/\gamma^2 = c/b^2 \quad (\text{III-14})$$

En outre, le log-gaussien de la distribution des diamètres des particules  $P(d)$  est déterminé par:

$$P(d) = \frac{1}{(2,5d\sigma_D) \left( \exp\left(\frac{(-\ln(d) - H)^2}{2\sigma_D^2}\right) \right)} \quad (\text{III-15})$$

Où  $H$  et  $\sigma_D$  sont deux paramètres qui caractérisent le log-gaussien de la distribution de la taille des particules.

La relation entre le diamètre moyen des particules  $\langle d \rangle$  et la déviation standard  $\sigma$ , d'une part, et  $H$  et  $\sigma_D$ , d'autre part, est donnée par:

$$\langle d \rangle = \exp(H + 0,5\sigma_D) \quad (\text{III-16})$$

$$\sigma = [\exp(\sigma_D^2) - 1] \exp[2(H + \sigma_D^2/2)] \quad (\text{III-17})$$

Lors de la mesure, on détermine  $\langle d \rangle$  et  $\sigma$  et on pourra calculer  $H$  et  $\sigma_D$ , qui seront à leur tour utilisés dans l'équation 15 pour tracer la distribution  $P(d)$ .

Traditionnellement les mesures de diffusion dynamique de la lumière sont effectuées à un angle de 90 degrés. Cela signifie que les échantillons doivent être dilués pour éviter les phénomènes de diffusion multiple [50].

### III.11.3 - Variation des dimensions des particules avec le pH du milieu.

La figure III.35 montre la variation des dimensions des particules en fonction du pH, pour respectivement, l'argile A et l'argile B, dans des dispersions aqueuses. La taille des particules de l'argile A s'étend de 3,25 à 0,5  $\mu\text{m}$ , dimensions qui diminuent quand le pH de la phase aqueuse augmente. Le comportement rhéologique et la dimension des particules résultent de l'équilibre entre les énergies d'interactions reflétant la disposition des plaquettes d'argile face-face, bord-face et bord-bord. Par conséquent à  $\text{pH} = 2-3$ , la charge de surface (bords) des plaquettes est positive causant une augmentation des attractions faces-bords et une augmentation de la viscosité du milieu.

L'augmentation du pH augmente la charge négative de surface des bords conduisant à la réduction des attractions faces-bords, ceci à pour conséquence la décomposition du réseau, accompagné de l'abaissement des propriétés rhéologiques et la taille des particules des argiles.

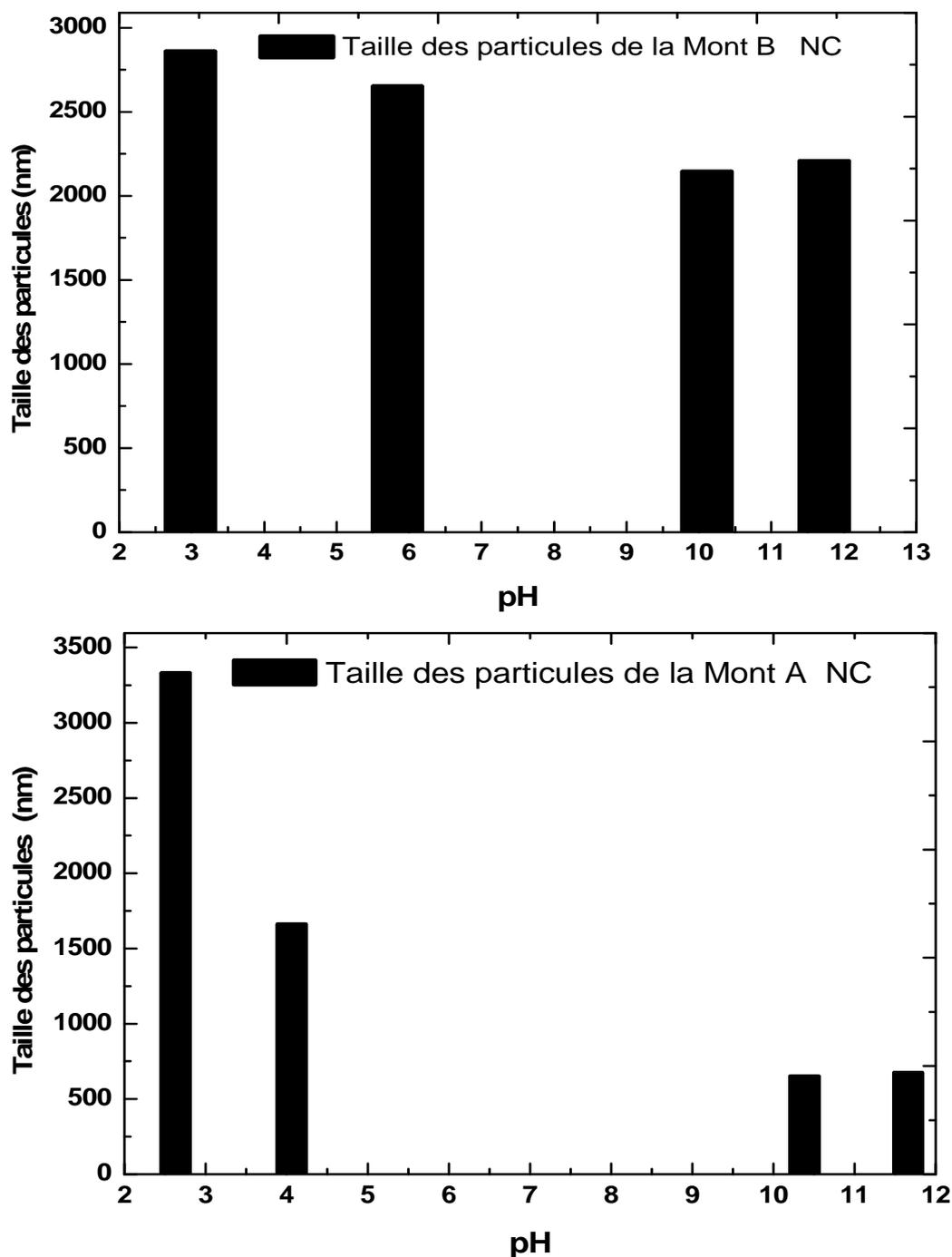


Figure III.35 – Variation de la taille des particules en fonction du pH pour les deux montmorillonites A et B [35].

Comme on peut le voir sur la figure III.35, une augmentation du pH conduit à la conservation de la structure de l'empilement des particules de l'argile B constituée principalement de 79% de montmorillonite sodique. D'autre part, les particules de l'argile A, constituée de 93% de montmorillonite sodique donne des dispersions colloïdales élémentaires et des suspensions stables. Les résultats obtenus sont en bonne concordance avec les données de la MEB [35].

### III.12 - Cinétique d'adsorption du CTAC

Les particules d'argiles, présentent des surfaces spécifiques très importantes et peuvent de ce fait attirer un grand nombre de molécules et d'ions; et exercer ainsi entre eux, d'importantes forces d'interactions. Ces forces, influent amplement sur le comportement de ces argiles vis-à-vis du tensio-actif.

Les cinétiques d'adsorption obtenue montrent que l'équilibre est atteint au bout 30 minutes de contact. L'allure de ces courbes permet de mettre en évidence deux zones :

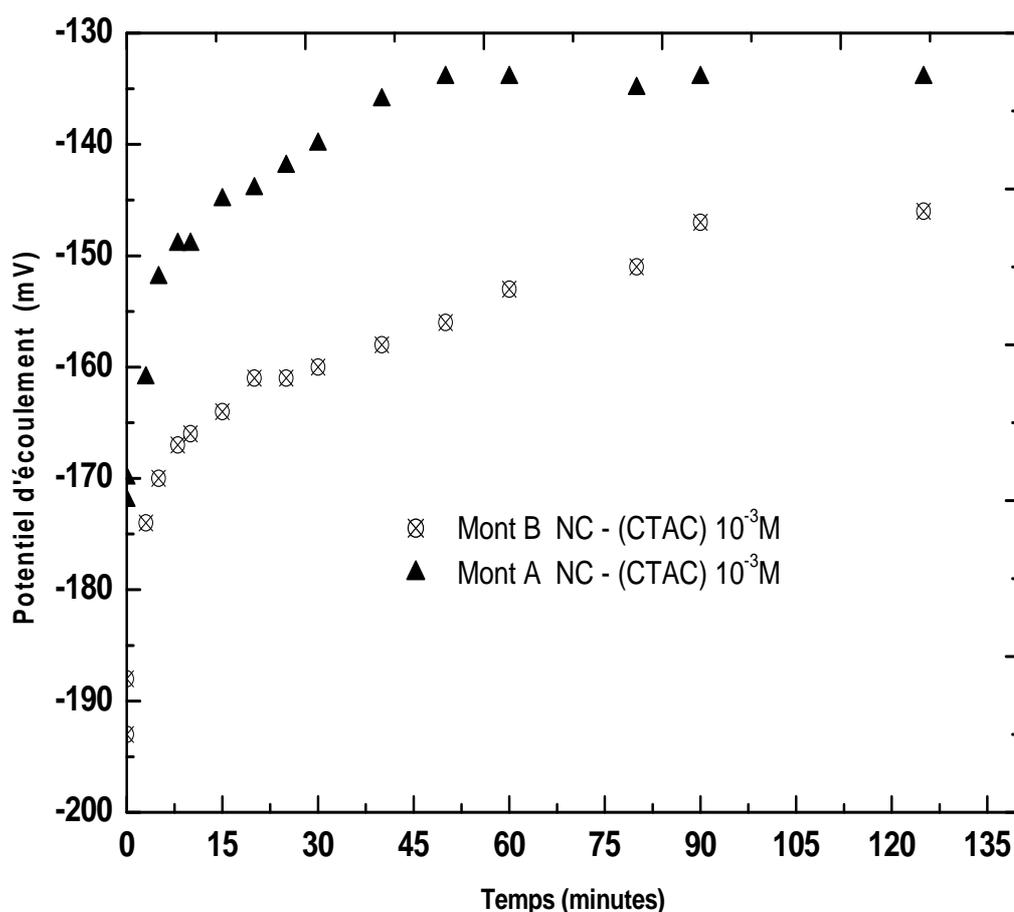


Figure III.36 – Cinétiques d'adsorption du CTAC sur les surfaces des deux montmorillonites A et B non couvertes.

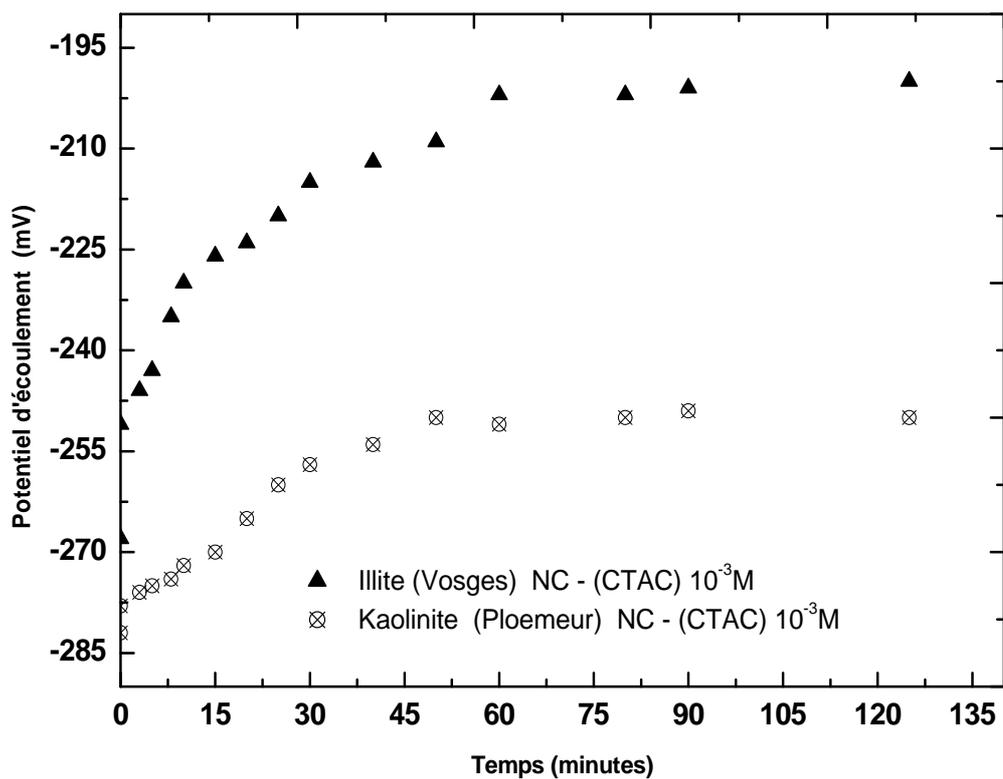


Figure III.37 – Cinétiques d'adsorption du CTAC sur les surfaces de la kaolinite et l'illite.

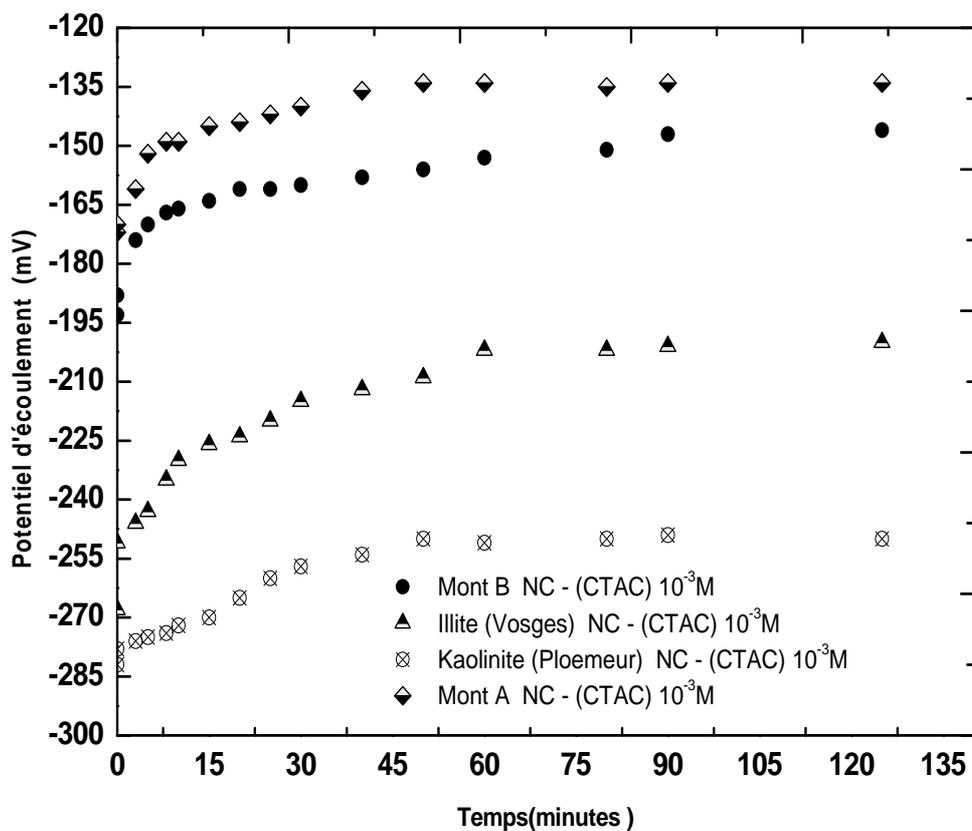


Figure III.38 – Cinétiques d'adsorption du CTAC sur les surfaces des argiles représentatives.

– la première partie de la courbe révèle une adsorption rapide au bout de 30 à 40 minutes, le potentiel d'écoulement diminue, en valeur absolue, dans l'ordre :

kaolinite < illite < montmorillonite B < montmorillonite A

– la deuxième et dernière partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre l'adsorption et la désorption, la cinétique devient lente.

Pour les argiles ayant une C.E.C. élevée, l'échange ionique pousse les ions sodium dans la couche intercalée menant à une faible variation de la concentration ionique du milieu. Quand l'échange sodium-calcium diminue, il y a empilement des particules de l'argile.

### III.13 - Conclusion

La kaolinite et l'illite sont des argiles dont les défauts de structure induisent des charges négatives qui sont contrebalancées par des cations de compensation ou échangeables. L'eau peut s'adsorber autour de ces cations de compensation en formant des îlots ou « clusters ».

La kaolinite dont les feuillets élémentaires ont une épaisseur de 0,72 nm apparaît, en MEB (chapitre II) sous forme de plaquettes bien définies d'une épaisseur de 0,05 à 2  $\mu\text{m}$  résultant d'un empilement régulier des feuillets. Les faces latérales de ces particules représentent 10 à 20% de la surface totale. L'absence de gonflement de la kaolinite peut s'expliquer par deux effets : d'une part la neutralité électrique de la structure entraîne l'absence de cations compensateurs dans l'espace interfoliaire et donc celle des molécules d'eau interfoliaires existant dans les argiles chargées. D'autre part, la régularité de l'empilement des feuillets favorise la formation de liaisons hydrogènes O-H-O entre les hydroxyles et les atomes d'oxygènes de deux couches successives. Ces liaisons renforceraient les interactions de type Van der Waals et empêcheraient ainsi l'expansion entre les feuillets. Cette argile, qui a une structure électriquement neutre, présente néanmoins une charge globale négative due à des substitutions isomorphiques localisées induisant une charge des surfaces basales indépendante des conditions de pH. Il apparaît de plus sur les faces latérales des charges négatives ou positives, suivant le pH du milieu, liées à la dissociation de groupes silanol à pH basique et à la protonation de groupe aluminol en milieu acide. La montmorillonite ayant une charge de structure - due à une substitution cationique dans les sites octaédriques - indépendante des conditions de pH du milieu, des cations compensateurs existent dans l'espace interfoliaire. La présence des charges et de leurs contre-ions induit la formation d'une double couche électrique à la surface de l'argile. La charge de surface des argiles est également constituée par des charges variables ayant pour origine la présence de groupements hydroxyles en bordure des argiles de type silanols (-SiOH) et aluminol (-AlOH). Ces groupements ont un caractère amphotère et dépendent donc du pH du milieu.

L'effet de différents sels symétriques et dissymétriques sur la charge de surface a été étudié par mesure du potentiel d'écoulement. L'adsorption des ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  au plan externe d'Helmholtz, assimilé à la couche de Stern, qui sépare le domaine des ions « fixes » du domaine « mobiles » de la double couche, se fait par une réaction de complexation entre les ions et les groupements anioniques de la surface des argiles. Le degré avec lequel les cations s'adsorbent à la surface dépend de l'affinité et de la nature de l'argile.

Par comparaison des résultats obtenus, l'adsorption des cations monovalents et divalents sur la surface des argiles est décroissante dans l'ordre :

montmorillonite > illite > kaolinite

L'efficacité d'adsorption des électrolytes sur la surface des argiles est décroissante dans l'ordre :

$BaCl_2 > CaCl_2 > KCl > NaCl$

Les sels dissymétriques exhibent une grande diminution de la charge de surface par comparaison avec les sels symétriques.

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

- le rayon des cations non hydratés,
- la charge des cations,
- leur énergie d'hydratation.

Un rayon ionique faible, une charge cationique élevée ou une énergie d'hydratation importante sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée. Pour des cations de même valence, le taux d'adsorption décroît lorsque le rayon ionique augmente.

L'accessibilité relative de la surface des particules argileuses est généralement influencée par la force ionique.

Les valeurs des charges spécifiques déduites de l'adsorption du tensioactif CTAC, sont comparables à celles obtenus par la méthode B.E.T. Du point de vue mécanisme, l'adsorption du CTAC est due à un échange cationique grâce à la capacité d'échange cationique que possède la montmorillonite A (68,5 méq-/100 g) et la montmorillonite B (30 méq-/100 g), les feuillets sont faiblement liés et peuvent s'écarter. L'illite à une capacité d'échange quatre fois plus grande que la kaolinite, elle a des feuillets énergiquement serrés entre lesquels certains ions peuvent se fixer, mais sans pouvoir s'échanger. Les chaînes aliphatiques du tensioactif se placent à l'interface eau/air, ou forment des micelles globulaires. Le cœur de ces micelles est un bon solvant organique, permettant de solubiliser l'huile. En augmentant la quantité de tensioactif, et en présence d'un co-tensioactif, on obtient des microémulsions dont les capacités de stockage d'huile sont beaucoup plus importantes [43]. Malheureusement, les tensioactif s'adsorbent sur les minéraux du réservoir et ne peuvent donc être régénérés, ce qui induit des coûts de production d'huile élevés [44]. La stabilité d'une suspension colloïdale est déterminée par des forces de Van der Waals attractives qui provoquent l'agrégation et par des forces répulsives qui conduisent à la dispersion des

particules. Quand les répulsions électrostatiques dominent, les particules restent à l'état dispersé. Les particules colloïdales sont stabilisées quand l'épaisseur de la double couche est importante (en présence d'une force ionique faible, donc d'une faible concentration en électrolyte) et quand la charge de surface de la particule n'est pas nulle, l'inverse provoque la coagulation. La valence des contre-ions contrôle aussi l'épaisseur de la double couche. Les ions divalents vont beaucoup plus favoriser la coagulation des colloïdes, même à faible concentration, que les ions monovalents.

Le  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a été utilisé dans le but de voir l'effet de l'adsorption des asphaltènes sur l'altération de la CEC de l'argile. L'argile nue ayant une CEC élevée montre une faible diminution du potentiel lors du rajout du sel  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et inversement. La diminution du potentiel pour l'argile couverte comparée à celle non couverte résulte de la diminution de la CEC et de l'accumulation du sel et/ou de la force ionique dans le milieu aqueux, ce qui explique la forte diminution du potentiel pour les argiles couvertes.

En perspective, d'autres paramètres liés aux conditions de solution (pH, force ionique, température...) qui affectent l'adsorption d'agent tensio-actif peuvent être étudiés.

### **III.12 - Références bibliographiques**

**[1] Latil, M.**

Cours de Production .Tome VI : Récupération Assistée : Publication de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip, Paris(1975).

**[2] Gale, W.W.; Sandvick, E.I.**

Tertiary Surfactant Flooding: Petroleum Sulfonate Composition. Efficacy Studies: Society of Petroleum Engineers Journal, (August), pp.191-199 (1973).

**[3] Hill, H.J.; Reisberg, J.; Stegemeier, G.L.**

Aqueous Surfactant System for Oil Recovery: J. Petroleum Technology, (Feb.), pp.186-194 (1973).

**[4] Fleber, B.J. ; Dauben, D.L.**

Laboratory Development of Lingosulfonate Gel for Sweep Improvement: Society of Petroleum Engineers Journal, (Dec.), pp.391-397 (1977).

**[5] Bansal, B.B.; Hornof, V.; Neale, G.**

Enhanced Oil Recovery Using Lingosulfonate: J. Canadian Petroleum Technol., 57, (April), pp. 203 - 210 (1980).

**[6] Zundel, J. P.**

Adsorption et Précipitation du n-paraocetylbenzènesulfonate de Sodium par une Kaolinite, une Chlorite et une Illite : Thèse de Docteur-Ingénieur, UHA, (1982).

**[7] Lubetkin, S.D.; Middleton, S .R.; Ottewill R .H.**

Some Properties of Clay-Water Dispersions: Phil .Trans .R. Soc. Lond. , A311, pp.353-368 (1984).

**[8] Swartzen-allen, S .L.; Matijevic, E.**

Surface and Colloid Chemistry of Clays: Chemical Reviews, 74(3), pp.385 - 400 (1974).

**[9] Sposito, G.**

Surface Reactions in Natural Aqueous Colloidal Systems: Chimia, 43, pp.169 - 176 (1989).

**[10] Site Web,** [www. ulg.ac.be/urap/cours argiles](http://www.ulg.ac.be/urap/cours_argiles), Géologie des Argiles. Chapitre IV: Propriétés des Argiles.

**[11] Hélène Viallis -Terrisse.**

Thèse de Doctorat : Université de Bourgogne, (2000).

**[12] Bouras, O.**

Thèse de Doctorat : Université de Limoges, (2003)

**[13] Chems Eddine, C.**

Physico-Chimie des Surfaces, 2<sup>ème</sup> Edition, OPU, Alger, (2004).

- [14] **Azzouz, F. Z.**  
Mémoire de Magister : Université Tlemcen (2006).
- [15] **Thomas , F. ; Michot , L. J. ; Vantelon , D. ; Montarges, E. ; Prelot ,B. ; Cruchaudet, M. ; Delon , J. F .**  
Layer charge and electrophoretic mobility of smectites, Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects, 159, pp.351 - 358 (1999).
- [16] **Staunton, S.; Roubaud, M.**  
Adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  on Montmorillonite and Illite. Effect of Charge Compensating Cation, Ionic Strength, Concentration of Cs, K and Fulvic Acid: Clays and Clay Minerals, 45(2), pp. 251 - 260 (1997).
- [17] **Shahild, A.; Abduljawwad, S. N.**  
Influence of Gypsification on Engineering Behaviour of Expansive Clay: Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, pp.538 - 542 (2000).
- [18] **Sawhney, B.L.**  
Selective Sorption and Fixation of Cations by Clay Minerals. A Review: Clays and Clay Minerals, 20, pp.93-100 (1972).
- [19] **Eberl, D.D.**  
Alkali Cation Selectivity and Fixation by Clay Minerals: Clays and Clay Minerals, 28, pp. 161 - 172 (1980).
- [20] **Oscarson, D .W.; Watson, R. L.; Miller, H .G.**  
The Interaction of Trace Levels of Cesium with Montmorillonitic and Illitic Clays: Applied Clay Science, 2, pp.29 - 39 (1987).
- [21] **Bolt, G.H.; Wakentin, B.P.**  
The Negative Adsorption of Anions from Clay Suspensions: Colloids, 156, pp.41 - 46 (1958).
- [22] **Jada, A.; Debih, H.**  
Streaming Induced Potential as a Tool for Surface Clay characterisation, 4<sup>ème</sup> Colloque du GFA, 3 - 7 June, Ile d'Oléron, France (2006).
- [23] **Sawhney, B.L.**  
Potassium and Cesium ion Selectivity in Relation to Clay Mineral Structure: Clays and Clay Minerals, 18, pp.47- 52 (1970).
- [24] **McLaughlin, D.; Lanfevin, D.**  
Surface complexation of DNA with a cationic surfactant: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 250, pp.79 - 87 (2004).

**[25] Gallardo-Moreno, A.M.; Gonzalez-Garcia, C.M.; Gonzalez-Martin, M.L.; Bruque, J. M.**

Arrangement of SDS Adsorbed Layer on Carbonaceous Particles by Zeta Potential Determinations: Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 249, pp.57- 62 (2004).

**[26] Zhang, R. ; Zhang, L. ; Somasundaran, P.**

Study of Mixtures of n-dodcyl  $\beta$ -D-maltoside with Anionic, Cationic and Non - ionic Surfactant in Aqueous Solutions Using Surface Tension and Fluorescence Techniques: Journal of Colloid and Interface Science, 278, pp.453 - 460 (2004).

**[27] Ridaoui , H. ; Jada , A. ; Vidal ,L. ; Donnet , J.-B.**

Effect of Cationic Surfactant and Block Copolymer on Carbon Black Particle Surface Charge and Size: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 278 , pp.149 - 159 (2006).

**[28] Garcia , M.T. ; Campos, E. ; Dalmau, M. ; Ribosa , I. ; Sanchez-Leal, J.**

Structure-activity Relationships for Association of Linear Alkyl benzene Sulfonates with Activated Sludge: Chemosphere, 49, pp.279- 286 (2002).

**[29] Rossi, S.; Luckham, P. F.; Tadros, Th. F.**

Influence of Non-ionic Polymers on the Rheological Behaviour of Na<sup>+</sup>- Montmorillonite Clay Suspension II. Homopolymer Ethylene oxide and Polypropylene Oxide-Polyethylene Oxide ABA Copolymers: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 215, pp.1-10 (2003).

**[30] Siffert, B.; Eleli-Letsango, J.; Jada, A.; Papirer, E.**

Experimental Determination of the Electron Donor and Acceptor Numbers of Oxides by Zetametry in Organic Media: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 92, pp.107 - 111 (1994).

**[31] Besra, L.; Sengupta, D.K.; Roy, S.K.; Aye, P.**

Flocculation and Dewatering of Kaolin Suspensions in the Presence of Polyacrylamide and Surfactants: International Journal of Mineral Processing, 66, pp.203 - 232 (2002).

**[32] Berni, M.G.; Lawrence, C.J.; Manchin, D.**

A review of the Rheology of the Lamellar Phase in Surfactant Systems: Advances in Colloid and Interface Science, 98, pp.217 - 243 (2002).

**[33] Goddard, E.D.**

Polymer/Surfactant Interaction: Interfacial aspects: Journal of Colloid and Interface Science, 256, pp.228 - 235 (2002).

**[34] Siffert, B. ; Jada, A. ; Eleli-Letsango, J.**

Stability Calculations of TiO<sub>2</sub> Nonaqueous Suspensions. Thickness of the electrical double layer: Journal of Colloid and Interface Science, 167, pp.281 - 286 (1994).

**[35] Jada, A. ; Debih, H. ; Khodja, M.**

Montmorillonite Surface Properties Modifications by Asphaltenes Adsorption: Journal of Petroleum Science and Engineering, 52, pp.305 - 316 (2006).

**[36] Jada, A. ; Debih H.**

Effects of Electrolytes and Cationic Surfactant on the Clay Particle Surface Charge, 3<sup>ème</sup> Colloque du Groupe Français des Argiles, 18 - 19 Mai, Paris (2005).

**[37] Janusz, W. ; Kobal, I. ; Sworska, A. ; Szczypa, J.**

Investigation of the Electrical Double Layer in a Metal Oxide/Monovalent Electrolyte Solution System: Journal of Colloid and Interface Science, 187, pp.381 - 389 (1997).

**[38] Wang, Z.W.; Yi, X.Z.; Li, G.Z.; Guan ,D.R.; Lou, A.J.**

A functional Theoretical Approach to the Electrical Double Layer of a Spherical Colloid Particle: Chemical Physics, 274, pp.57- 69 (2001).

**[39] Jada, A.; Hoffstetter, J. ; Siffert, B. ; Dumas, P.**

Micellization in Water and Adsorption onto Solid Particles of Block copolymers: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 149, pp.315 - 322 (1999).

**[40] Jada, A.; Florentin, C.; Mariotti, S.**

Study of the Electrical Properties of Cationic Bitumen Emulsions by Microelectrophoresis: Advances in Colloid and Interface Science, 108-109, pp.127 - 132 (2004).

**[41] Jada, A. ; Ait Chaou, A.**

Uses of Pyrogenic Silicas for Petroleum Oil Polar Fraction Characterisation. Fourier transform Infrared Spectroscopy and Microelectrophoresis Studies: Fuel, 81, pp.1669 - 1678 (2002).

**[42] Jada, A.; Ridaoui, H.; Debih, H.; Castagnini, F.**

Zeta Potential as a Tool to Study Solid-Liquid Interface in the Presence of Surfactant: Jornadas Del Comité Espanol de la Detergencia, 35, Espagne (2006).

**[43] Bae, J.H. ; Petrick, C.B. ; Ehrlich, R.**

A Comparative Evaluation of Microemulsions and Aqueous Surfactants Systems: Paper SPE n° 4749 (1974).

**[43] Siffert, B. ; Ferrand, C.**

Contribution à l'Etude du Mécanisme d'Interaction des Argiles et des Lignosulfonates :  
Bull .Groupe Français des Argiles, XXV, pp.135-148 (1973).

**[44] Koffi Léon KONAN**

Thèse de Doctorat : Université de Limoges, (2006).

**[45] Le Pluart, L., Duchet, J., Sautereau, P., Halley, J., Gérard, F.**

Rheological Properties of Organoclay Suspensions in Epoxy Network Precursors: Appl. Clay  
Sci., 25, pp.207 - 219 (2004).

**[46] Glaeser, R.,**

Thèse de doctorat d'état. Université de Paris VI, (1953).

**[47] Jozja, N.,**

Thèse de doctorat. Université d'Orléans,(2003).

**[48] Caillère, S. ; Hénin , S. ; Rautureau, M.**

Minéralogie des argiles. Editions Masson, Tomes 1 et 2, (1982).

**[49] Benchabane, A.**

Thèse de Docteur. Université Louis Pasteur - Strasbourg I, (2006).

**[50] Berne, B. J. and Pecora, R.**

Dynamic Light Scattering: Wiley, New York, (1976).

## CHAPITRE IV

### **Comportement des argiles au contact des asphaltènes**

L'introduction des fluides dans les réservoirs durant le processus de récupération du pétrole (EOR) cause de nombreux problèmes, altération des roches, changement de phases, réduction de la productivité d'huile en empêchant l'écoulement de l'huile vers le puits [1]. De tels changements mènent à la précipitation des asphaltènes à partir du pétrole brut sur la roche, ayant comme conséquence, réduction de la productivité d'huile [2]. Le mécanisme par lequel les asphaltènes interagissent avec la roche réservoir en présence d'un autre fluide non miscible, tel que l'eau, implique des interactions fluide-fluide et fluides-roche. De tels interactions sont fonction de plusieurs facteurs qui incluent : la composition de l'huile, les groupes de surfaces des argiles, le pH, la concentration du milieu ionique, la pression et la température [3]. La roche réservoir consiste principalement en argile, quartz et carbonates. Sa surface peut contenir le silanol, aluminol et les groupements polaires de carbonates. La surface des asphaltènes contient des hétéroatomes et des groupements polaires acides (carboxyliques, benzoïques, phénoliques) et/ou basiques (pyridine, pyrazine, diméthylsulfoxyde) [4].

Ainsi, la présence de groupements polaires à la surface des asphaltènes causes des interactions avec les groupements de surface de la roche conduisant à leur adsorption. Les substances minérales présentes dans la roche jouent un rôle important dans le processus de dépôt des asphaltènes. Par conséquent, après adsorption d'asphaltènes, la mouillabilité de la roche change et l'argile initialement hydrophile devient hydrophobe. D'autres propriétés des argiles sont réduites à savoir le gonflement et la capacité d'échange cationique.

Dans le pétrole brut, les asphaltènes sont dispersés et stabilisés par les résines, qui agissent en tant que couche protectrice, cette couche empêche la floculation des asphaltènes ou leur précipitation.

Plusieurs travaux ont argués le fait que les asphaltènes sont électriquement chargés dans le pétrole brut, conduisant à leur précipitation sur les parois de la roche, à l'interface huile roche, au cours de l'écoulement de l'huile [5].

L'adsorption d'asphaltènes à l'interface huile-roche est due aux interactions électrostatiques entre les groupements de surface et les groupements polaires de la surface minérale. En outre, pendant l'écoulement de l'huile, des courants de potentiels sont générés, provoquant la perturbation de la charge de surface autour des asphaltènes conduisant à leur agglomération et leur précipitation.

La charge électrique de surface des asphaltènes due à leurs groupements polaires de surface, ont été démontré par microélectrophorèse par étude des particules de bitumes dispersés dans un milieu aqueux à différents pH [6].

Le but de cette partie d'étude est de comprendre comment les propriétés des particules argileuses (capacité d'échange cationique, diamètre des particules, charge de surface, surface spécifique) affectent l'adsorption des asphaltènes et le mécanisme par lequel ces derniers se déposent en milieu poreux.

#### **IV.1 - Argiles et asphaltènes utilisés**

Les asphaltènes utilisés dans la présente étude sont le précipité d'une fraction de bitume (extrait d'une fraction lourde du pétrole brut Safanya, fourni par Shell Recherche) dans le n-heptane sous reflux. Le contenu des asphaltènes dans la fraction est de 7,4 % en poids, il contient 82,2% C ; 7,5% H ; 1,0% N ; 1,3% O et 7,6% de S. Les argiles retenues sont une variété : une montmorillonite notée B (de la région de Mostaghanem, Ouest de l'Algérie) et une montmorillonite notée A (de la région de Maghnia, Ouest de l'Algérie), trois illites (Vosges, Charentes  $\phi_p > 2 \mu\text{m}$  , Hongrie) et quatre kaolinites (Ploemeur, Charentes  $\phi_p < 2 \mu\text{m}$  et  $> 2 \mu\text{m}$ , Provins  $\phi_p < 2 \mu\text{m}$  ) de différentes régions. Les argiles ont été purifiées et échangées avec du  $\text{Na}^+$ .

Le but de dissoudre les asphaltènes dans du toluène saturé en eau est d'hydrater les argiles, de se rapprocher des conditions du gisement et d'éviter d'agglomérer les particules d'argiles.

L'adsorption a été conduite à température ambiante, les tubes contenant les dispersions ont été secoués en va-et-vient pendant une durée de 24 heures (puisque le phénomène d'adsorption est un long processus). Les dispersions ont été laissées sédimenter pendant une durée de 24 heures pour séparer les argiles couvertes d'asphaltènes (sédiment) et les asphaltènes dissous dans le solvant (surnageant).

Les concentrations d'asphaltènes à l'équilibre dans le surnageant ont été déterminées en mesurant la densité optique à  $\lambda = 625 \text{ nm}$ , en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible.

La valeur de 625 a été choisie parce qu'elle donnait un ajustement linéaire de la courbe d'étalonnage. La quantité d'asphaltènes adsorbée sur les argiles a été alors calculée à partir de la différence entre la concentration initiale et la concentration d'asphaltènes à l'équilibre.

Les sédiments obtenus ont été séchés à  $110^\circ\text{C}$  pour éliminer le toluène. Les échantillons sont ensuite passés aux analyses (MEB, EDX, IR, Potentiel zêta, DSC, ATG).

#### **IV.2 - Courbe d'étalonnage**

La capacité d'adsorption en asphaltènes pour chaque type d'argile a été déterminée selon le protocole classique suivant :

### a) préparation de la solution de toluène saturée en eau

La solution de toluène saturée en eau est préparée par la mise en contact d'un litre de toluène (à 0,02% en eau, R.P. Normapur) par ajout de 226,6  $\mu\text{l}$  d'eau bi distillée, sachant que la limite de solubilité du toluène dans l'eau est de 400 mg. La solution est laissée 24 heures sous agitation va-et-vient à 21°C. L'excès d'eau est éliminé par séparation de deux phases à l'aide d'une ampoule à décanter.

La solution mère est préparée par la mise en contact de 38 mg d'asphaltènes avec 50 cc ( $C_0 = 0,76 \text{ g/l}$ ) de toluène saturée en eau. Les échantillons d'argiles de 100 mg, utilisées pour l'ensemble des expériences, ont été placés dans l'étuve à 60°C pour une durée de 24 heures. Une masse de 50 mg de chaque argile, à été mise en contact avec 50 cc de la solution de toluène saturée en eau (quantité jugée suffisante pour former une monocouche), ainsi le volume total est de 100 cc.

### b) tracé de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère on procède à des dilutions pour obtenir des solutions de concentration connue en asphaltènes. On passe les différents solutions obtenues au spectrophotomètre UV-Visible ; les mesures de la densité optique (DO) des solutions à  $\lambda = 625 \text{ nm}$  a permet d'obtenir la courbe suivante (figure IV.1).

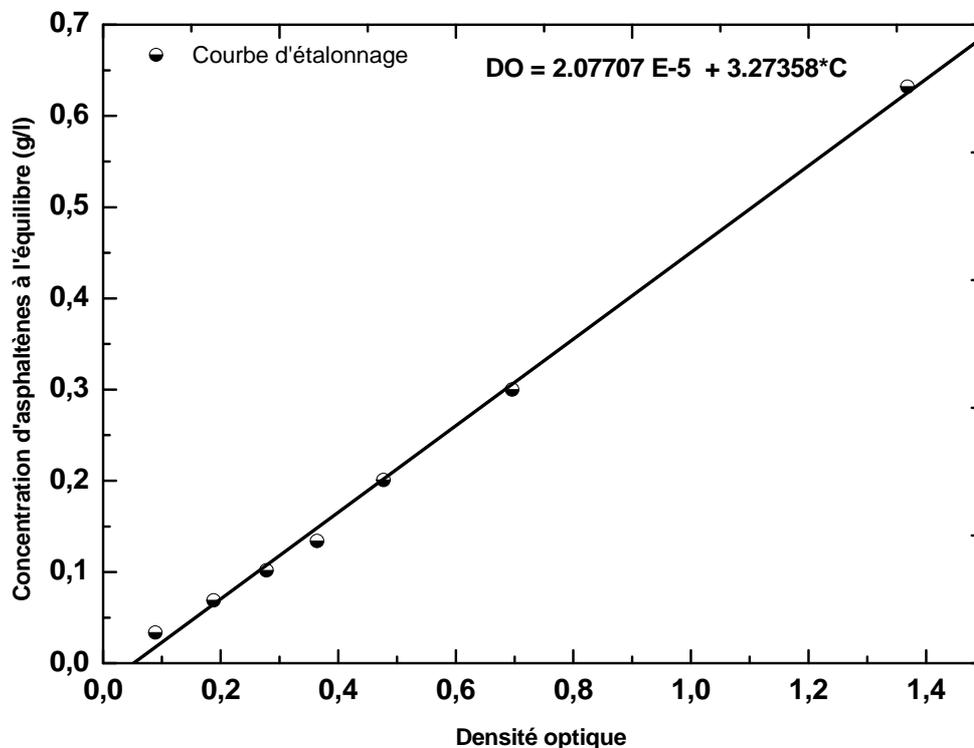


Figure IV. 1 – Courbe d'étalonnage exprimant la concentration d'asphaltènes en fonction de la densité optique ( $\lambda = 625 \text{ nm}$ ).

Le but d'utiliser des solutions de toluène saturé en eau et d'hydrater les argiles, de se rapprocher des conditions du gisement et d'éviter l'agglomération des particules d'argiles en présence d'eau sans toluène.

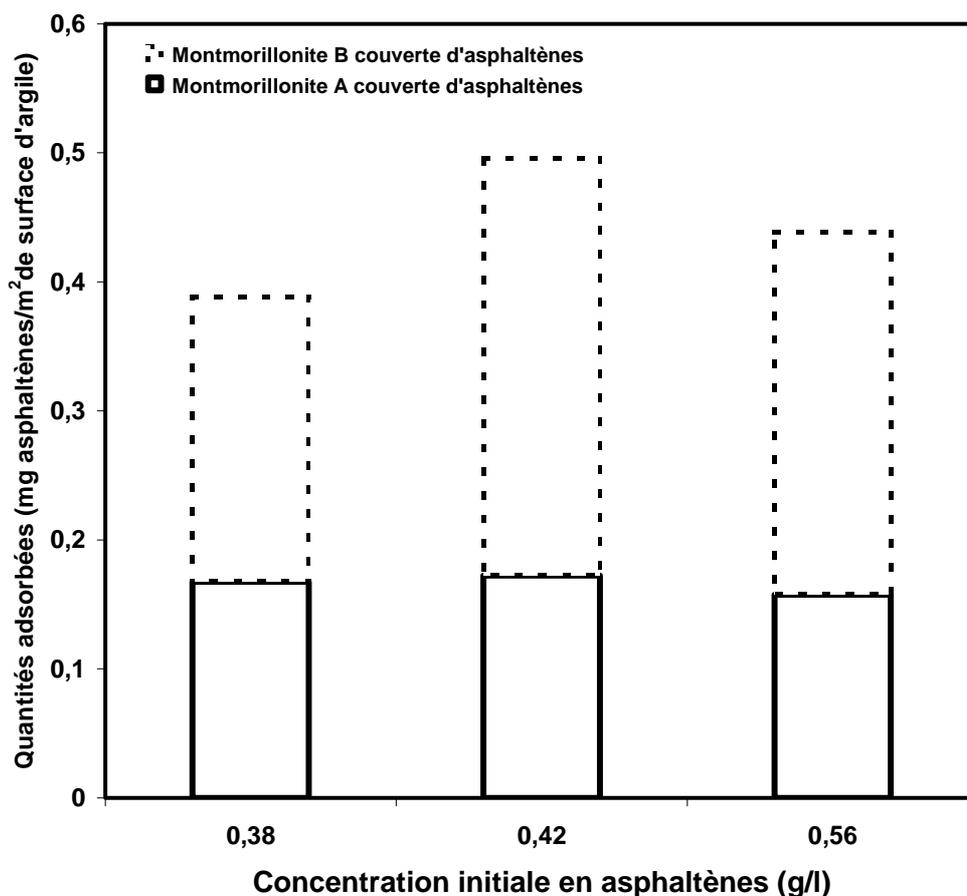
### **Protocole expérimentale**

Les effets de l'adsorption des asphaltènes (traité à 300°C) sur la dimension des particules, la charge de surface de deux montmorillonites, quatre kaolinites et trois illites ayant divers dimensions de particules dans l'eau, sur le type d'écoulement et sur la capacité d'échange cationique ont été étudiés .

Le but est de contribuer à la compréhension du mécanisme par lequel les asphaltènes changent la mouillabilité des minéraux argileux contenues dans une roche réservoir contenant du pétrole. L'adsorption de ces asphaltènes sur les différents argiles de différentes natures et de différentes régions a été effectuée dans du toluène saturé en eau et à température ambiante. Il a été constaté que la charge de surface des argiles est réduite et que l'agrégation des particules a augmenté, comme observé respectivement par microélectrophorèse et par microscopie électronique à balayage.

Par mesure de la densité optique on détermine la concentration à l'équilibre, connaissant la concentration initiale on peut accéder à la quantité d'asphaltènes adsorbée. Nous avons tout d'abord procéder à la détermination du palier de saturation à l'équilibre, par préparation de différents solution d'asphaltènes dans du toluène saturé en eau (0,38 ; 0,42 et 0,56 g/l) quantités ajoutées à des tubes (séchés dans l'étuves) contenant chacun une masse constante de 50 mg de chaque argile (séchée à 60°C) dans 50 cc de toluène saturée en eau. La valeur de la concentration à la saturation, pour les deux montmorillonites, est trouvée égale à 0,5 mg/m<sup>2</sup>.

La figure **IV.2** montre, avec une erreur expérimentale de 10%, qu'un plateau d'adsorption est obtenu pour une gamme de concentration en asphaltènes. Les particules d'argiles couvertes d'asphaltènes (sédiment) ont été dispersées dans l'eau par agitation. Il convient de noter qu'on n'a observé aucune désorption des asphaltènes pendant l'agitation. En outre, la figure **IV.2** montre que la quantité d'asphaltènes adsorbée à la surface de l'argile A, ayant la surface spécifique et la C.E.C. les plus élevées, est inférieure à celle adsorbée à la surface de l'argile B.



**Figure IV.2** –Variation de la quantité d’asphaltènes adsorbée en fonction de la concentration initiale en asphaltènes pour les deux montmorillonites (A et B).

### IV.3 - Isothermes d’adsorption

Les courbes de BET obtenues sont du type H3 (ou B) qui n’indique pas de plateau pour  $p/p^{\circ}$  voisin de 1, observé pour des agrégats de plaquettes assemblées parallèlement entre elle. La forme de l’hystérèse est due à un effet de gonflement, écartement croissant des feuillets en fonction de  $p/p^{\circ}$ . Les expériences ont été effectuées sur un appareil **ASAP 2000 de Micromeritics**.

L’étude texturale des différentes argiles montre des surfaces B.E.T. très faibles pour les kaolinites et les illites par rapport à celles des deux montmorillonites (figure IV.3), exception faite pour l’illite des Charentes  $\phi > 2\mu\text{m}$ , ce qui explique la faible taille des particules de cette argile (figure IV.4). Ces mesures de surface soulignent la dimension importante des particules de la kaolinite des Charentes  $\phi < 2\mu\text{m}$  et la kaolinite de Ploemeur, la finesse des particules de la kaolinite des Charentes  $\phi > 2\mu\text{m}$ , bien cristallisée, de même pour la kaolinite de Provins  $\phi < 2\mu\text{m}$  et de l’illite de Hongrie .

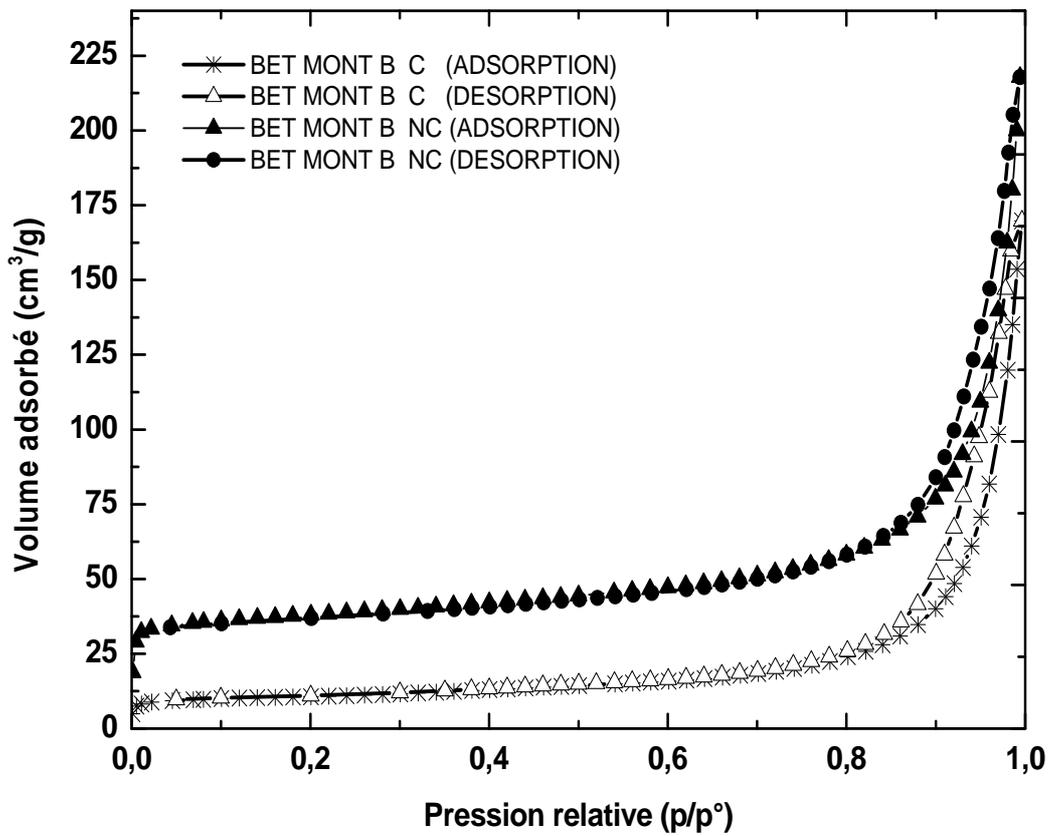
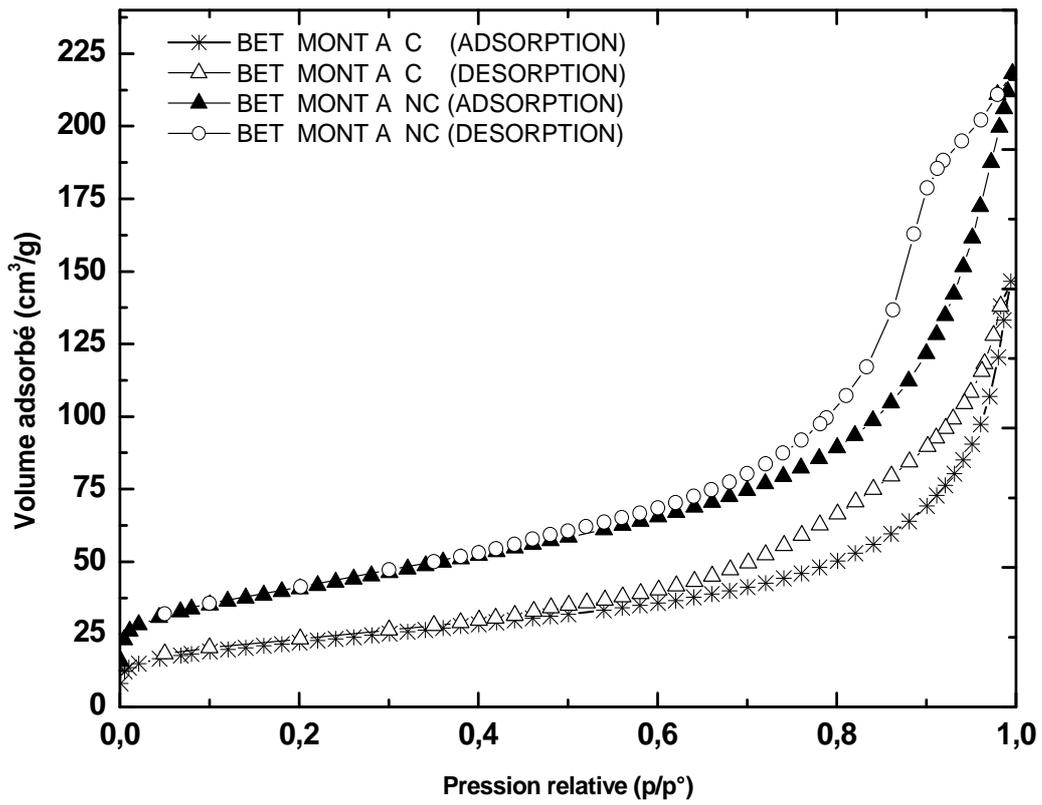


Figure IV.3 – Courbes d'adsorption-désorption de  $N_2$  à 77K des deux montmorillonites A et B, couvertes et non couvertes.

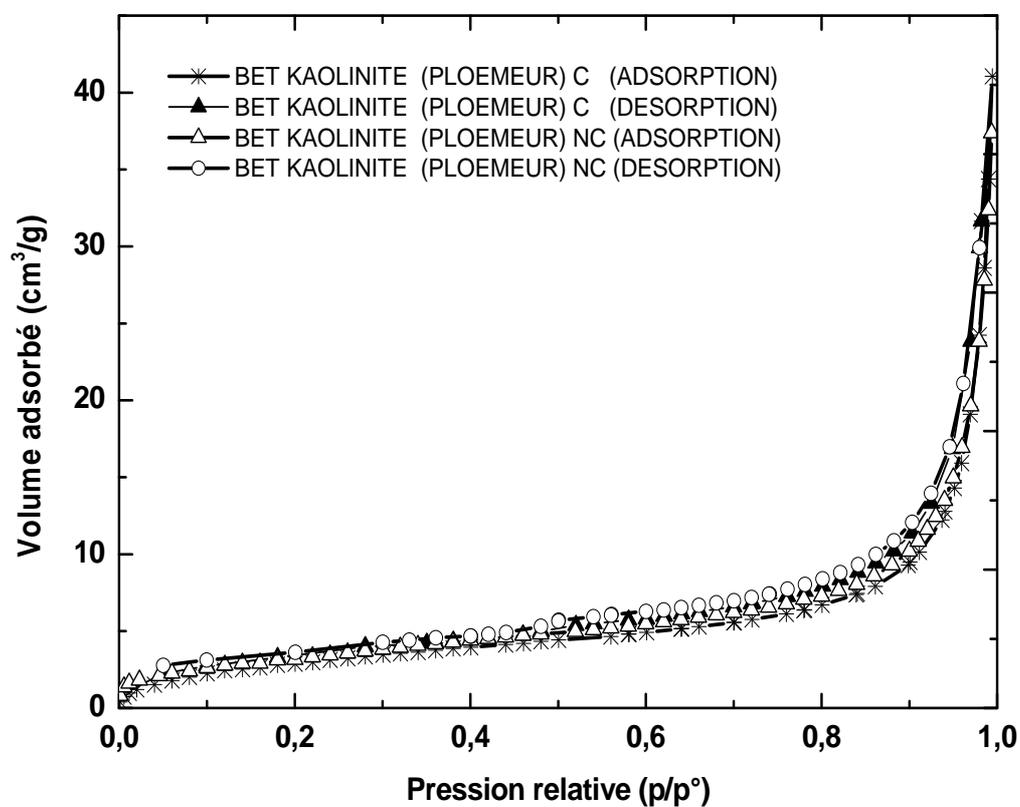
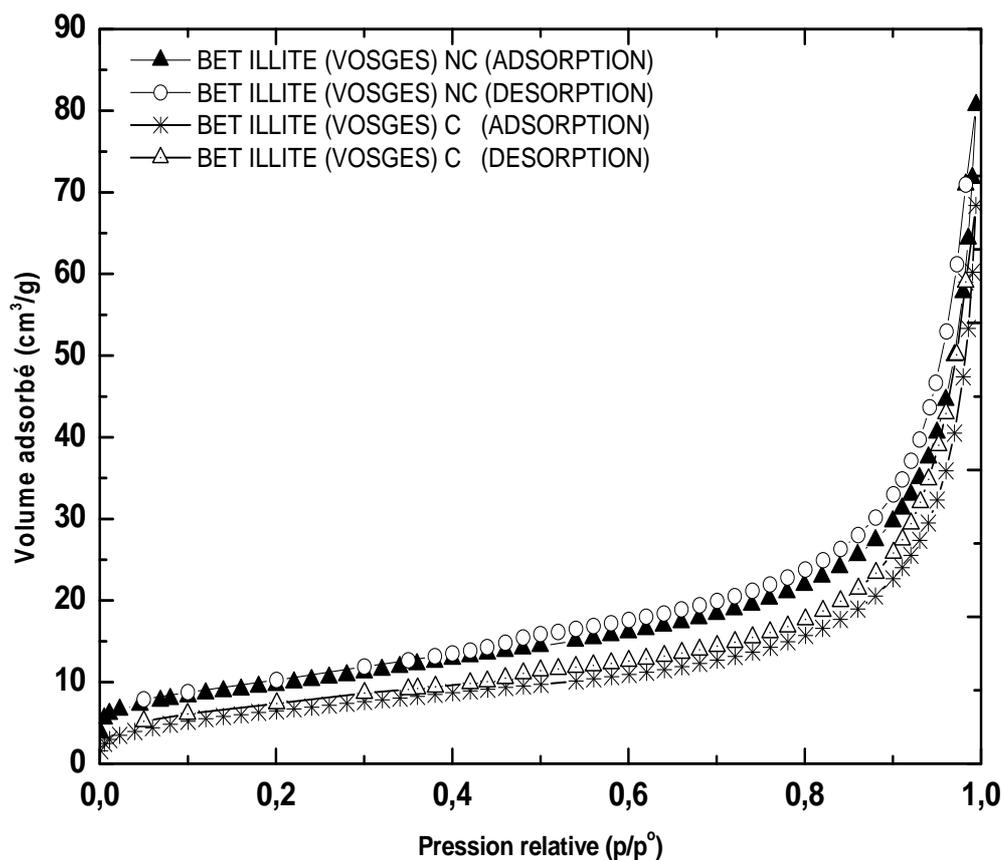


Figure IV.4 – Courbes d'adsorption-désorption de  $N_2$  à 77K de l'illite des Vosges et la kaolinite de Ploemeur, couvertes et non couvertes.

**Tableau IV.1 - Résultats des mesures de surfaces spécifique, type de porosité, volume poreux, distribution poreuse des différentes argiles couvertes d'asphaltènes et non couvertes.**

<b>Argiles</b>	<i>Surface spécifique BET(m<sup>2</sup>/g, N<sub>2</sub>)</i>	<i>Surface externe (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Volume des micropores (cm<sup>3</sup>/g)</i>	<i>V<sup>a</sup><sub>μpores</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</i>	<i>a<sub>μpores</sub> (m<sup>2</sup>/g)</i>
Montmorillonite A NC	<b><u>210,65</u></b>	210,34	<b><u>32,91</u></b>	0,00023	<b><u>0,31</u></b>
Montmorillonite A C	<b><u>145,75</u></b>	145,32	<b><u>18,009</u></b>	0,0003	<b><u>0,43</u></b>
Montmorillonite B NC	<b><u>83,78</u></b>	83,55	<b><u>9,13</u></b>	0,0013	<b><u>0,23</u></b>
Montmorillonite B C	<b><u>77,11</u></b>	76,74	<b><u>6,81</u></b>	0,039	<b><u>0,37</u></b>
Illite des Charentes φ > 2 μm NC	143,3	143,27	3,21	0,006	0,03
Illite des Charentes φ > 2 μm C	78,4	78,34	2,32	0,0023	0,06
Illite des Vosges NC	<b><u>34,57</u></b>	34,45	<b><u>7,94</u></b>	0,0009	<b><u>0,12</u></b>
Illite des Vosges C	<b><u>24,31</u></b>	24,134	<b><u>5,58</u></b>	0,0036	<b><u>0,176</u></b>
Illite de Hongrie NC	37,87	37,756	8,7	0,0006	0,114
Illite de Hongrie C	28,6	28,45	6,569	0,0023	0,15
Kaolinite de Ploemeur NC	<b><u>18,65</u></b>	18,627	<b><u>4,28</u></b>	0,002	<b><u>0,023</u></b>
Kaolinite de Ploemeur C	<b><u>16,08</u></b>	15,816	<b><u>3,69</u></b>	0,007	<b><u>0,264</u></b>
Kaolinite de Provins φ < 2 μm NC	39,74	39,63	4,31	0,003	0,11
Kaolinite de Provins φ < 2 μm C	33,15	32,96	2,6	0,011	0,19
Kaolinite des Charentes φ > 2 μm NC	26,15	25,985	6,81	0,018	0,165
Kaolinite des Charentes φ > 2 μm C	21,69	21,49	4,98	0,00006	0,20
Kaolinite des Charentes φ < 2 μm NC	12,1	11,75	2,779	0,007	0,35
Kaolinite des Charentes φ < 2 μm C	11,34	10,968	2,61	0,012	0,372

\*NC : Argiles non couvertes, \*\*C : Argiles couvertes d'asphaltènes.

Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons conclure que les argiles couvertes d'asphaltènes se caractérisent par une microporosité importante (diminution de la surface spécifique) et que la co-adsorption se fait, pour les montmorillonites, entre les plans des feuillets conduisant à l'obturation des micropores les rendant inaccessibles aux molécules d'azote N<sub>2</sub> dont le diamètre de Van der Waals est d'environ 4 Å.

Notons que la différence entre adsorption chimique et une adsorption physique est difficile à estimer dans le cas de l'argile, une distinction peut être faite en étudiant la possibilité de désorption et les cinétiques de réaction.

**Tableau IV.2 – Résultats de détermination des quantités adsorbées pour les différentes argiles au contact des asphaltènes.**

Argiles	$C_{\text{équilibre}}$ (g/l)	$C'_{\text{adsorbée}}$ (g/l)	$C_{\text{adsorbée}}$ (mg/g)	$\Gamma$ (mg/m <sup>2</sup> )	$S_{(BET)}^*$ (m <sup>2</sup> /g, N <sub>2</sub> )
Montmorillonite A	<b>0,098</b>	<b>0,662</b>	<b>36,19</b>	<b>0,172</b>	<b>210,65</b>
Montmorillonite B	<b>0,017</b>	<b>0,742</b>	<b>40,57</b>	<b>0,48</b>	<b>83,78</b>
Illite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$	0,0021	0,758	41,4	0,29	143,3
Illite des Vosges	<b>0,0064</b>	<b>0,75</b>	<b>41,20</b>	<b>1,19</b>	<b>34,57</b>
Illite de Hongrie	0,0113	0,749	40,9	1,08	37,87
Kaolinite des Charentes $\phi < 2 \mu\text{m}$	0,058	0,702	38,36	1,51	26,15
Kaolinite de Ploemeur	<b>0,035</b>	<b>0,725</b>	<b>39,6</b>	<b>2,12</b>	<b>18,65</b>
Kaolinite de Provins $\phi < 2 \mu\text{m}$	0,752	0,0079	41,1	1,03	39,74
Kaolinite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$	0,088	0,67	36,72	3,03	12,1

\*S<sub>(BET)</sub> : Surface spécifique des argiles non couvertes déterminée par la méthode B.E.T.

#### IV.4 - Principe des mesures électrocinétiques

Le principe de ces mesures repose sur la mobilité électrophorétique des particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée, c'est le phénomène d'électrophorèse. Simultanément à l'électrophorèse intervient le phénomène d'électro-osmose. Les parois de la cellule étant chargées, il en résulte, sous l'effet du champ électrique appliqué, un déplacement du fluide dans son ensemble, selon un profil parabolique.

La mobilité  $u$  des particules se définit comme le rapport entre la vitesse  $V$  de ces particules et le champ électrique  $E$  appliqué :  $u = V/E$ . La mobilité électrophorétique permet d'accéder à la valeur du potentiel zêta, selon la relation de Henry :

$$u = \frac{2 \cdot \varepsilon \varepsilon_0 \cdot \zeta}{3\eta} \cdot f(\kappa \cdot a) \quad (\text{IV-1})$$

Où :  $\eta$  est la viscosité du liquide ;  $\varepsilon$  est la constante diélectrique du liquide,  $\kappa^{-1}$  est la longueur de Debye et  $a$  le rayon de la particule .

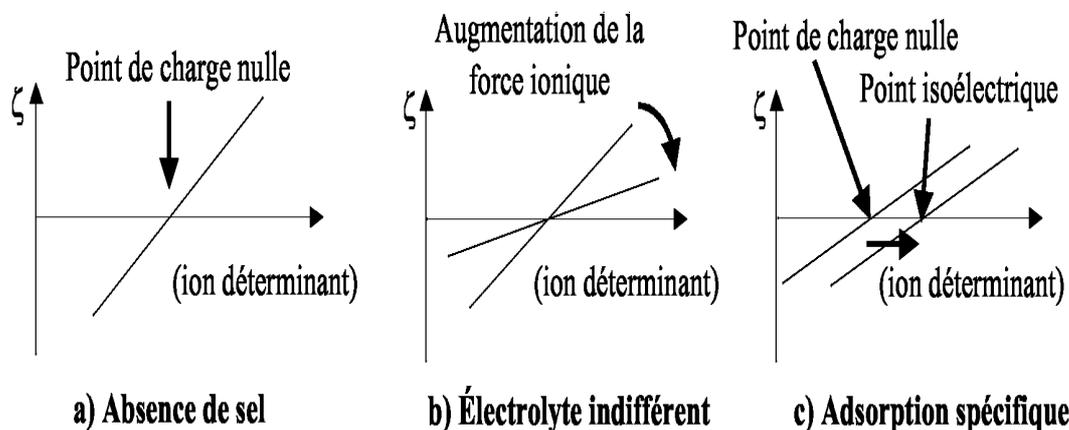
Le facteur  $f(\kappa \cdot a)$  dépend de la forme de la particule. Dans le cas d'une particule sphérique, et si  $\kappa \cdot a$  est très supérieur à 1 (double couche mince devant la taille des particules), la relation se simplifie selon l'équation de Smoluchowski où  $f(\kappa \cdot a) = 3/2$ , on a alors :

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \cdot \zeta}{\eta} \quad (\text{IV-2})$$

Cette relation simple permet, à partir des mobilités électrophorétiques, d'accéder au potentiel zêta lorsque le champ électrique appliqué est connu [7].

#### IV.4.1- Les informations fournies par ce type de mesure

Comme il a été dit précédemment, le potentiel zêta dépend du potentiel au plan interne de Helmholtz, lui-même révélateur du comportement des ions interagissant avec la surface. Il existe trois types de comportements possibles pour ces ions, représentés sur la figure IV.5 :



**Figure IV.5** – Evolution du potentiel zêta en fonction de la teneur en ions déterminant le potentiel. Le seul effet des ions indifférents est d'abaisser la valeur absolue du potentiel zêta. En ce qui concerne les ions spécifiquement adsorbés, leur effet est de modifier la valeur du point isoélectrique par rapport au point de charge nulle. Cependant, le schéma représenté sur cette figure est simplifié, car il est évident que l'augmentation de la force ionique va également induire une diminution de la valeur absolue du potentiel zêta [7].

- Ions déterminant le potentiel,

Ce sont des ions constitutifs de la structure du solide, qui fixent la charge de surface de celui-ci. Dans le cas des oxydes, ce peuvent être les ions  $H^+$  et  $OH^-$ . Le potentiel de surface, calculé à partir de la charge de surface, tient donc compte de la fixation de ces ions.

- Ions indifférents,

Ce sont des ions n'ayant qu'une interaction purement électrostatique avec la surface. Tous les ions de même signe et de même valence ont le même comportement vis-à-vis de la surface.

- Ions spécifiquement adsorbés,

Ce sont des ions possédant une affinité pour la surface, de nature chimique et non électrostatique. Ils peuvent donc s'adsorber sur une surface non chargée ou de signe opposé, cette interaction dépend alors de la nature de l'ion adsorbé [7].

## **IV.5 -Théorie de la double couche électrique (EDL)**

### **IV.5.1 - Définition**

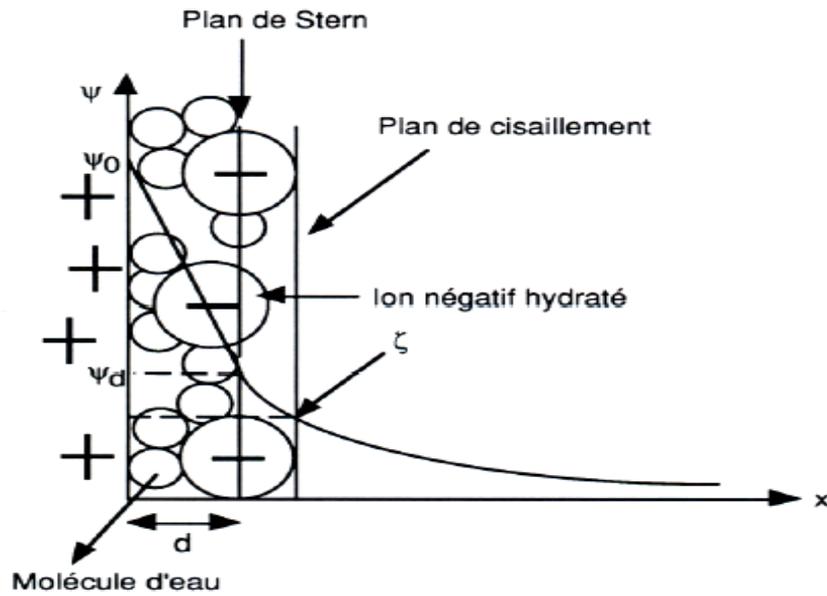
La particule d'argile présente généralement une charge nette négative due à des substitutions isomorphes au niveau des feuillets. Ce déficit de charges se traduit par la fixation de cations et par l'orientation des molécules polaires (d'eau, par exemple) dans l'espace périphérique de la particule et éventuellement entre les feuillets. A l'attraction des cations par la surface des particules d'argile s'oppose la tendance des ions à diffuser et à se distribuer d'une manière homogène dans l'eau. Le résultat de cette interaction est un nuage d'ions entourant la particule, appelé double couche électrique diffuse. On a ainsi, autour de chaque particule, formation d'une double couche d'origine électrique, dite « couche de Gouy-Chapman », composée de :

- d'une couche fixe liée au solide,
- d'une couche diffuse en affinité avec cette particule [10].

### **IV.5.2 -La double couche électrique**

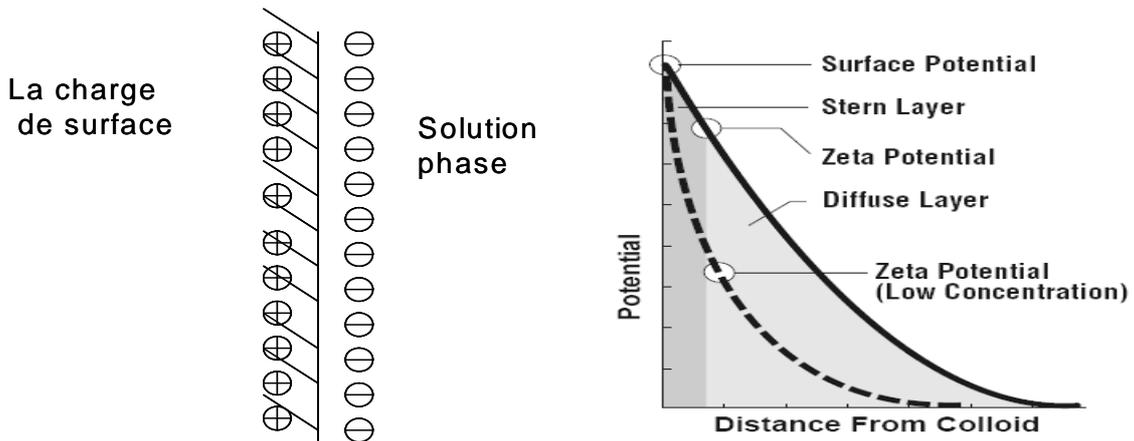
Quelque soit l'interface, il y'a toujours une distribution uniforme de charge électrique entre les deux phases [11]. Cette distribution uniforme donne un coté de l'interface dont la charge nette a le signe des particules et de l'autre coté une charge nette de signe opposé, on parle alors de la double couche électrique.

**Cette couche diffuse en interaction** avec les couches diffuses voisines des particules environnantes est à l'origine de la répulsion électrostatique et donc de la stabilité du système. Quand elle est faible, la floculation est favorisée (figure IV.6).



**Figure IV.6 – Couche diffuse.**

Le problème majeur de cette investigation est la détermination de la distribution exacte pour neutraliser les charges (contre-ions) dans la solution. La plupart des théories considèrent la distribution de ces charges de neutralisation dans la solution comme un plan de charge, ce plan s'appelle plan d'Helmholtz, qui envisage que tous les contre-ions forment un plan parallèle aux charges de surface à une distance équivalente au diamètre moléculaire (figure IV.7).



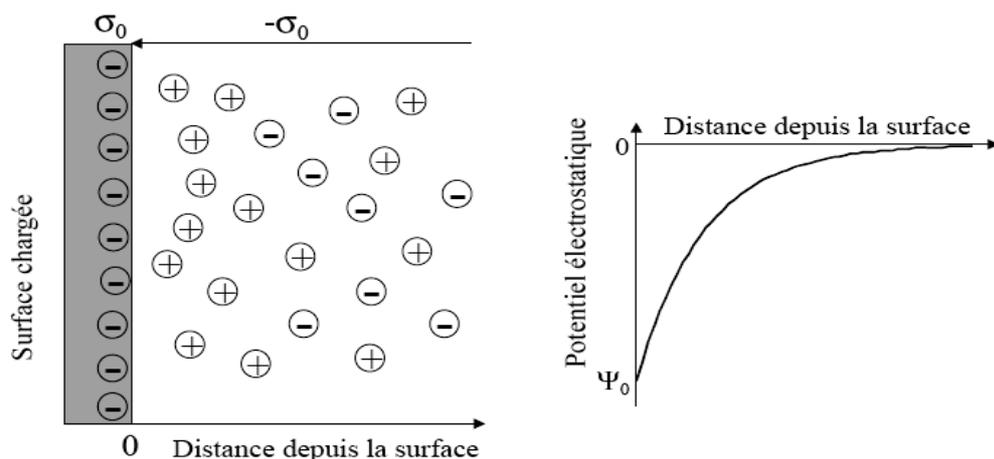
**Figure IV.7 – Modèle de Helmholtz et courbes d'évolution du potentiel zêta.**

Selon ce modèle, le potentiel électrique devrait tendre rapidement vers zéro à une très petite distance de la charge de surface (figure ci-dessus).

Helmholtz a donné une interprétation mathématique montrant que la double couche électrique peut comporter un plan parallèle condensé. Cependant, ce modèle n'est pas valable quand l'agitation thermique conduit à la diffusion de tous les contre-ions dans toute la solution. En conséquence, il est remplacé le modèle proposé par Gouy-Chapman qui envisage une distribution diffuse des contre-ions, dont la concentration (et le potentiel) diminue rapidement par rapport aux valeurs initiales avec la distance à la charge de surface à cause de l'effet de neutralisation (figure IV.8). Ce modèle, est utilisé pour les surfaces planes chargées avec une faible densité de charge, ou pour les grandes distances de surface, il est cependant inadéquat pour les surfaces ayant une grande densité de charge, en particulier à faible distance de la charge de surface [12]. Il a été modifié par Stern, qui a divisé la double couche de la solution en deux parties :

1-Une couche qui ne contient que des contre-ions, adsorbés sur les charges de surface sur des sites fixés, d'une manière qui correspond au type d'adsorption de Langmuir (pour corriger le défaut de base du modèle de Guy-Chapman).

2-Une couche diffuse des contre-ions similaires aux figures IV.6 et IV.10. Ce modèle montre que le potentiel électrique diminue rapidement dans la partie appelé couche de Stern et plus graduellement dans la couche diffuse. Les contre-ions fixés dans la couche de Stern peuvent même changer le signe du potentiel résultant de la charge de surface.



**Figure IV.8** – Le modèle de Gouy-Chapman montrant l'interface entre une surface chargée de potentiel  $\psi_0$  et une solution électrolytique.

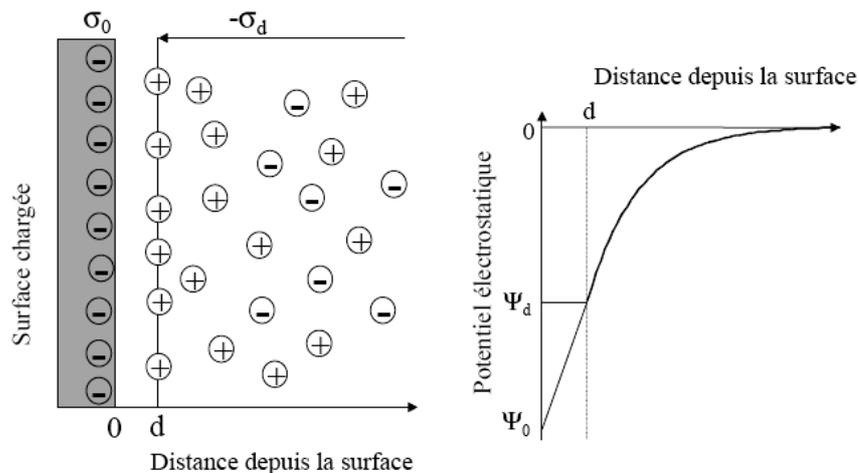
Les traitements mathématiques de la partie diffuse de la double couche électrique (Adamson 1976) comporte un concept très utile de l'épaisseur effective  $1/\kappa$  de cette couche. Cette distance de la surface de charge à la solution dont laquelle on considère que l'essentiel

des interactions électriques est produit avec la surface. L'épaisseur effective est souvent appelée longueur de Debye, elle est donnée par l'expression :

$$1/\kappa = \left( \frac{\epsilon_r \epsilon_0 RT}{4\pi F^2 \sum C_i Z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-3})$$

Avec :

$\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$  : la permittivité relative statique ou la constante diélectrique de la solution, ( $\epsilon$  = permittivité statique de la solution et  $\epsilon_0$  = permittivité de vapeur),  $R$  : constante de gaz,  $T$  : la température absolue et  $C_i$  : concentration molaire de tous les ions dans la solution.



**Figure IV.9** – Modèle de Stern montrant l'existence d'une distance  $d$  en deçà de laquelle les ions ne peuvent se loger. La décroissance du potentiel entre la surface et cette distance  $d$  est alors linéaire.

Les équations régissant l'interface sont :  $\sigma_0 = \sigma_d$  et  $\psi_0 - \psi_d = \sigma/C_s$  [7].

## IV.6 - Modèles de la double couche électrique

### IV.6.1 - Définition

Lorsque les particules minérales sont dispersées dans un milieu polaire (par exemple les oxydes minéraux dans l'eau), il se produit une répartition électrochimique des charges à l'interface solide-liquide à la manière d'un condensateur plan ou sphérique autour de la particule. Cette distribution de charges en équilibre à l'interface solide-liquide constitue la double couche électrique.

### IV.6.2 - Modèle de Helmholtz

Helmholtz en 1879, définit l'existence d'une double couche ionisée, attachée à la surface du solide (figure IV.10). La première couche est constituée par la charge de surface du solide (phase  $\alpha$ ). La seconde est située du côté du liquide (phase  $\beta$ ): elle est formée des contre-ions. Les charges des deux couches sont de signes opposés.

Ce modèle assimilable à un condensateur plan, implique que la capacité soit constante dans la

double couche électrique (interface  $x_1$  à  $x_2$ , figure IV.10) ou bien que le potentiel varie linéairement à l'interface solide-liquide, ce qui n'est pas conforme à l'expérience.

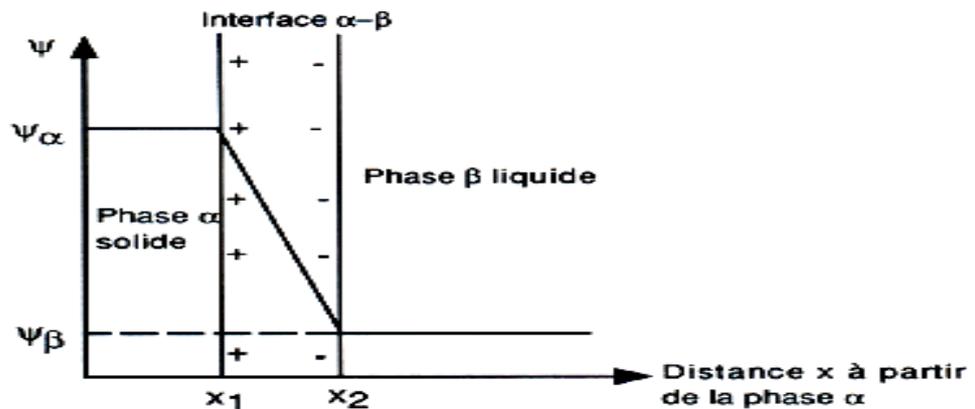


Figure IV.10 – Modèle d'Helmholtz de la double couche électrique.

#### IV.6.3 - Modèle de Stern

Gouy, en 1910, et Chapman, en 1913, modifient la théorie de Helmholtz. Ils confirment que le solide acquiert une charge superficielle, mais propose en raison de l'agitation thermique du côté du liquide que la couche de contre-ions soit diffuse. La double couche cesse d'être un condensateur plan [13,14].

Le modèle de Stern (1924) est mieux admis [15,16]. Ce modèle montre que la double couche électrique (D.C.E.) est constituée de deux parties:

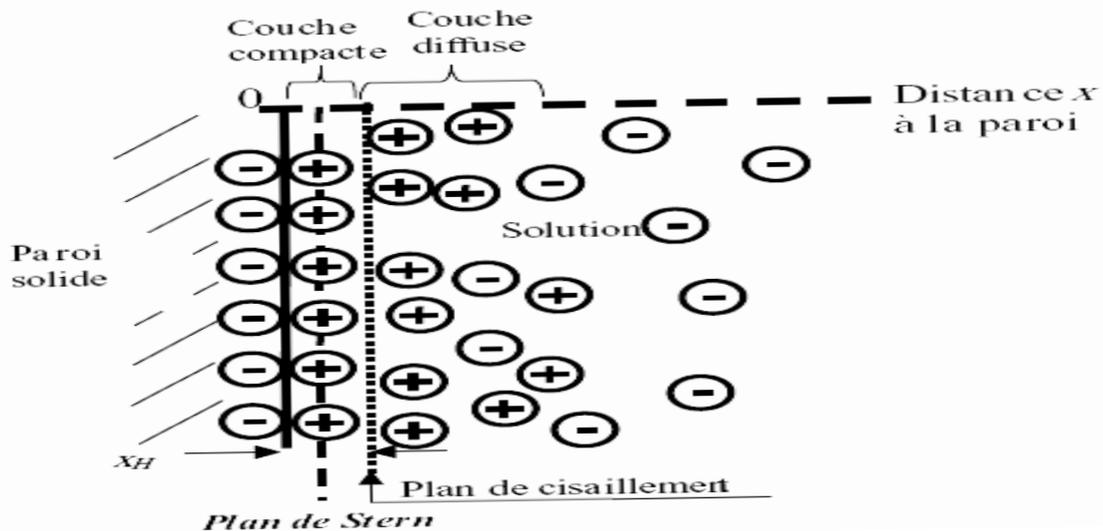


Figure IV.11 – Modèle de Stern.

- une zone diffuse extérieure (phase  $\beta$ ) ou couche de Gouy [17], dont le potentiel est donné par l'équation de Poisson Boltzmann,
- une partie intérieure ou couche rigide de Stern, de quelques molécules d'épaisseur contenant

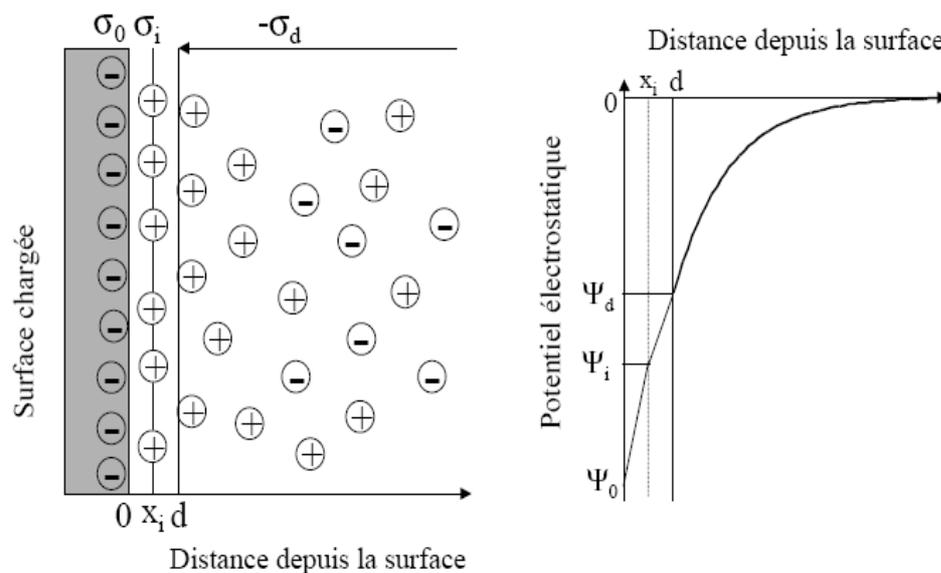
des ions adsorbés. Le plan moyen défini par les centres des ions de cette couche est appelé plan de Stern [18,19 et 20].

#### IV.6.4 -Modèle de la triple couche

Dans ce modèle, introduit en 1947, la couche de Stern est elle-même subdivisée en deux parties (figure IV.12). La première entre la surface et le plan interne de Helmholtz (PIH). C'est une couche où seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface (ions spécifiquement adsorbés) peuvent se loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation (complexes de sphères internes).

Le centre de ces ions est localisé au niveau du PIH. La deuxième partie est comprise entre le PIH et le plan externe de Helmholtz (PEH) confondu avec le plan de Stern.

Le tracé extérieur des ions du plan de Stern marque la frontière entre la couche interne et la couche diffuse (figures IV.12 et IV.13). Il correspond pratiquement au plan de cisaillement ou plan d'arrachement indiquant la séparation entre l'entité mobile (particule chargée) qui se déplace sous l'action du champ électrique et le reste de la solution.



**Figure IV.12** – Le modèle de la triple couche (introduit en 1947). Le plan interne de Helmholtz (PIH) est localisé à la distance  $x_i$  de la surface alors que le plan externe de Helmholtz est localisé à la distance  $d$ . Les équations régissant l'interface sont:

$$\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_i, \quad \psi_0 - \psi_d = \sigma_d / C_e \quad \text{et} \quad \psi_0 - \psi_i = \sigma_0 / C_i \quad [7].$$

#### IV.6.5 - Couche diffuse : théorie de Gouy - Chapman

Dans la zone diffuse de la double couche électrique, les ions sont soumis à la fois à un champ électrique  $E$  et à une agitation thermique.

La théorie de la double couche repose sur deux équations fondamentales qui définissent le potentiel électrique en un point de la solution en fonction des coordonnées géométriques de ce point et des concentrations ioniques que l'on y observe.

Ce sont respectivement l'équation de Maxwell-Boltzmann et l'équation de Poisson qui donnent la loi de distribution de charges. Elle peut être démontrée à l'aide de considérations statistiques. Elle peut aussi être présentée d'une manière différente en remarquant qu'elle n'est qu'un cas particulier des équations qui décrivent l'équilibre d'un système comportant des espèces chargées en solution.

L'équilibre dans la solution exige l'égalité des potentiels électrochimiques d'un constituant dans les différentes phases en présence (dans la double couche et dans la solution), Pour un constituant A (ion par exemple):

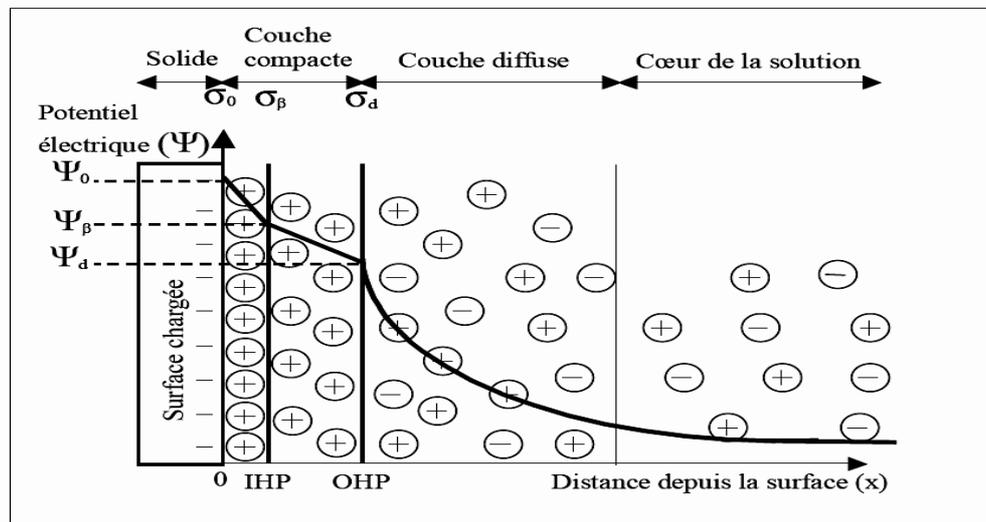
$$\mu_A (\text{couche}) = \mu_A (\text{solution}) \quad (\text{IV-4})$$

$$\mu_A (\text{couche}) + kT \text{Log}C + ze \Psi (\text{couche}) = \mu_A (\text{solut.}) + kT \text{Log}C_o + ze \Psi (\text{solut.}) \quad (\text{IV-5})$$

Où : e est la charge élémentaire et  $C_o$  la concentration de la solution. Si l'on admet que les deux termes du potentiel chimique standard  $\mu_A (\text{couche})$  et  $\mu_A (\text{solution})$  sont égaux, on voit que lorsque le potentiel électrique  $ze \Psi (\text{solut.})$  s'annule dans la solution, l'équation devient:

$$kT \text{Log}C + ze \Psi (\text{couche}) = kT \text{Log}C_o \quad (\text{IV-6})$$

$$C = C_o \exp (-ze \Psi / kT) \quad (\text{IV-7})$$



**Figure IV.13** – Représentation schématique de l'interface oxyde - solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique [21].

$\Psi_s$  : correspond au potentiel du plan de Stern,

$\Psi_0$  : correspond au potentiel à la surface de la particule.

La concentration du constituant A dans la phase électriquement perturbée est exprimée en

fonction de la concentration  $C_0$  dans la phase non perturbée et du potentiel  $\Psi$  au point où l'on calcule la concentration  $C$  [12].

Le potentiel mesuré dans ce plan est appelé potentiel électrocinétique ou zêta ( $\zeta$ ).

#### IV.6.6 -Les phénomènes électrocinétiques

Les phénomènes électrocinétiques servent à déterminer le potentiel zêta qui reflète certaines propriétés électriques de la surface.

Ce potentiel peut servir de critère pour estimer les interactions entre solvant et particules, ou entre particules et particules.

Le terme électrocinétique s'établit quand on essaie de déplacer la partie mobile d'une double couche électrique d'une surface chargée. La théorie des différents effets électrostatiques repose sur le concept du potentiel électrocinétique ou potentiel zêta.

Ce potentiel est défini comme la valeur que prend le potentiel électrique à une certaine distance de la surface, dans le plan appelé plan d'arrachement. Il existe au voisinage immédiat de la particule une couche de liquide qui se déplace avec la particule: c'est l'entité mobile [22]. Cette entité mobile (figure IV.14), grâce aux effets électrocinétiques permet de connaître le potentiel zêta.

Les quatre phénomènes électrocinétiques se distinguent entre eux selon que la force appliquée est une force mécanique ou une force électrique et selon le mouvement de la particule ou du solvant. Quand la force est mécanique, on distingue deux phénomènes de détermination de  $\zeta$ .

- Le potentiel d'écoulement pour un liquide mobile et une surface de particule immobile,
- Le potentiel de sédimentation pour un liquide immobile et une surface de particule mobile,

Quand la force est électrique:

- L'électro-osmose pour un liquide mobile et une surface de particule immobile,
- L'électrophorèse quand le liquide reste immobile mais la surface de la particule est mobile [22].

Dans notre travail, nous avons utilisé l'électrophorèse pour la détermination du potentiel zêta ( $\zeta$ ).

**L'électro-osmose** ou électro endosmose [23] désigne le mouvement d'un liquide par rapport à une paroi (tube, membrane, fritté ...) sous l'influence d'une différence de potentiel. L'électrophorèse et le potentiel d'écoulement sont les plus couramment employés [24]. Dans

notre travail, nous utiliserons l'électrophorèse pour mesurer la mobilité électrophorétique ou le potentiel zêta des particules.

#### **IV.6.7 -Electrophorèse: mobilité électrophorétique et conversion en potentiel zêta**

L'électrophorèse comme nous l'avons mentionné, met en mouvement les particules par rapport au liquide. Ce mouvement apparaît lorsque l'on soumet la suspension à un champ électrique E [8,25].

##### **IV.6.7.1 - Définition de la mobilité électrophorétique**

Lorsqu'on soumet une suspension colloïdale sous l'action d'un champ électrique E (V/m), les particules chargées se déplacent avec une vitesse  $V_e$ .

##### **Conversion de la vitesse électrophorétique $V_e$ en potentiel zêta:**

La première relation reliant la vitesse électrophorétique des particules colloïdales au potentiel zêta est celle de Helmholtz et Smoluchowski, elle s'écrit:

$$V_e = \frac{E\varepsilon\xi}{4\pi\eta}, \text{ (cm/s)} \quad \text{(IV- 8)}$$

Où :  $\eta$  est la viscosité du milieu (poise),  $\varepsilon$  est la permittivité du milieu dispersant ( $\varepsilon_0 D$ ),  $D$  est la constante diélectrique ( $D = 78,54$  pour l'eau à 25 °C) et  $\xi$  est le potentiel (Volt).

Mais, comme nous exprimons le potentiel en Volts, il faut donc dans la relation (IV-8) diviser E et  $\xi$  par  $3,34 \cdot 10^{-3}$ , On a alors:

$$V_e = \frac{E\varepsilon\xi}{4\pi\eta} \frac{1}{(299,8)^2} \quad \text{(IV- 9)}$$

Soit, compte tenu de la relation:  $U_e = \frac{V_e}{E}$ ,  $U_e$  est la mobilité électrophorétique) en  $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$  :

$$\xi = 12,83 \cdot U_e \quad \text{(IV-10)}$$

Mais l'emploi de la relation de Smoluchowski suppose que l'épaisseur  $1/\kappa$  de la couche diffuse soit très petite par rapport au rayon "a" de la particule, c'est-à-dire  $\kappa a$  très grand ( $\kappa a > 500$ ).

Ces restrictions sur l'équation de Smoluchowski ont amené certains auteurs tels que Hückel (1924), Henry (1931) et plus récemment Overbeek (1966), à reconsidérer le problème.

Ainsi, pour des particules de faibles  $\kappa a$  ( $\kappa a < 0,05$ ), on doit utiliser l'équation de Hückel établie à partir de l'expression de Debye et Hückel qui donne le potentiel  $\Psi$  à une distance r d'un ion de charge q et de rayon a :

$$\Psi = q \cdot \frac{1}{\varepsilon a(1 + \kappa a)} \exp[-\kappa(r - a)] \quad (\text{IV-11})$$

Si on remplace  $\Psi$  par  $\zeta$  et  $r$  par  $a$ , pour  $\kappa a \ll 1$ , l'équation (IV - 11) devient :

$$\xi = \frac{q}{4\pi\varepsilon a} \quad (\text{IV-12})$$

Avec  $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot D$

Soumise à l'action du champ  $E$ , la particule de charge  $q$  subit une force  $F_1$  :

$$\vec{F}_1 = qE \quad (\text{IV-13})$$

Sous l'effet de  $\vec{F}_1$ , la particule se déplace mais elle subit aussi une force de freinage  $\vec{F}_2$ . Si nous assimilons la particule à une sphère, la force de freinage est donnée par la loi de Stokes:

$$\vec{F}_2 = 6\pi\eta aV_e \quad (\text{IV-14})$$

Où  $\eta$ : est la viscosité du liquide,  $a$  : le rayon de la particule et  $V_e$ : sa vitesse.

La particule atteint une vitesse constante lorsque la résultante des forces dans la direction du mouvement est nulle, On a alors:

$$\vec{F}_1 = \vec{F}_2 \quad (\text{IV-15})$$

$$qE = 6\pi\eta aV_e \quad (\text{IV-16})$$

D'où 
$$q = \frac{6\pi\eta aV_e}{E} \quad (\text{IV-17})$$

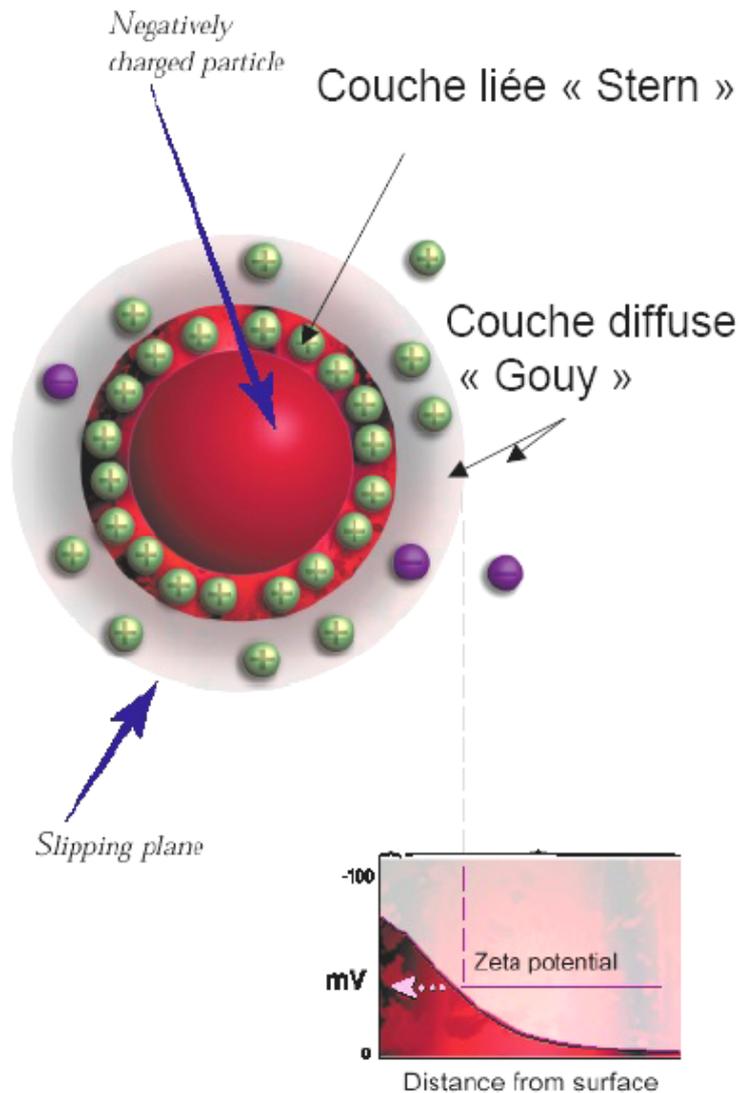
En substituant  $q$  dans la relation (IV-15), on obtient l'équation de Hückel:

$$V_e = \frac{E\varepsilon\xi}{1,5\eta} \quad (\text{IV-18})$$

#### IV.6.7.2 – Microélectrophorèse

Dans l'eau brute, les colloïdes sont généralement chargés négativement et se repoussent mutuellement. Afin de neutraliser cette charge superficielle négative, on ajoute des cations forment une couche autour du colloïde favorisant le rapprochement des particules. Pour mesurer la puissance de la charge de la particule, on utilise un zétamètre. Cet appareil permet d'évaluer la charge des particules grâce à la mesure du potentiel zêta qui régit la manière dont les colloïdes se déplacent et interagissent. En pratique, plus il est négatif, plus la charge de la particule s'intensifie (négativement). Ainsi, au fur et à mesure qu'il diminue en

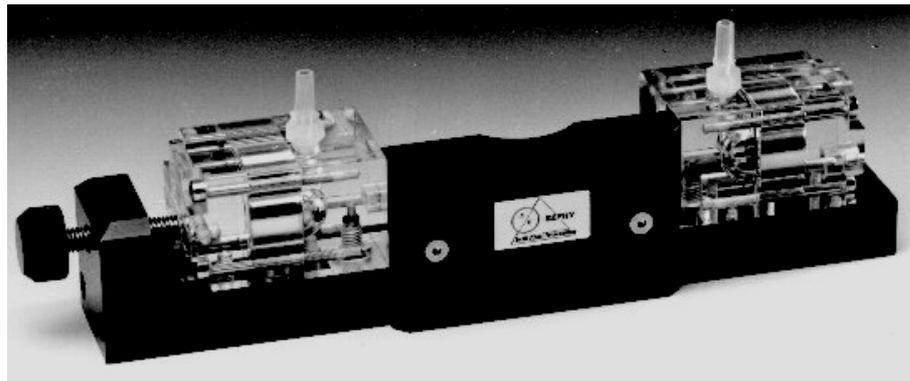
valeur absolue, les particules peuvent s'approcher les unes des autres plus étroitement, ce qui accroît les probabilités de collisions. Théoriquement la coagulation se produit à l'annulation de ce potentiel, ce qui correspond à une complète neutralisation de la charge [8].



**Figure IV.14** – Schéma de la double couche diffuse d'eau entourant une particule argileuse.

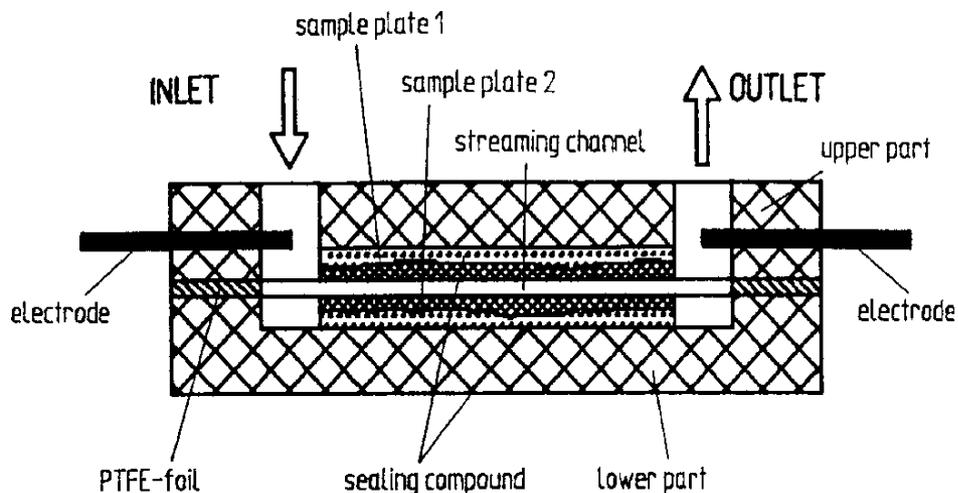
#### IV.6.7.3 - Définition

L'électrophorèse est le mouvement, par rapport au liquide, des particules en suspension dans ce liquide. Ce mouvement apparaît lorsqu'on soumet la suspension à un champ électrique (figure IV.17) :



**Figure IV.15** – La cellule du Zetaphoremeter II model Z300 avec les deux extrémités anode et cathode.

Le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta ( $\xi$ ), des dispersions d'argiles a été mesuré à la température ambiante en utilisant la méthode de microélectrophorèse. La dispersion est placée dans une chambre d'électrophorèse composée de deux compartiments d'électrodes reliées à une cellule (figures IV.15 et IV.16). Une tension est appliquée entre les deux électrodes. Le voltage appliqué (entre 0 et 250 Volts) produit un champ électrique uniforme dans le canal de connexion induisant le mouvement des particules chargées vers l'une ou l'autre électrode.



**Figure IV.16** – Type de cellule, avec canal, utilisé pour les mesures du potentiel électrocinétique.

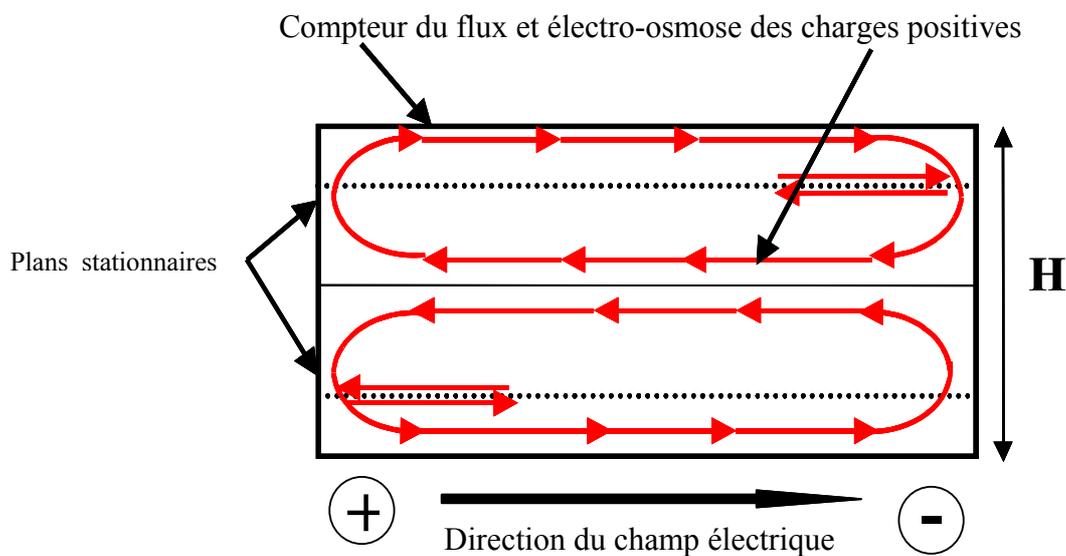
La vitesse de déplacement des particules est directement proportionnelle à l'amplitude de la charge des particules ou potentiel  $\xi$ . Les mesures ont été faites avec un **Zetaphoremeter II model Z300 (SEPHY- CAD Instrumentations)**, ayant une cellule de section  $0,5 \times 0,2 \text{ cm}^2$ , de dimension apparente égale à  $1504 \mu\text{m}$  et un calibrage micrométrique avec un objectif de 20.

$\times : 50 \mu\text{m}$ . Cet appareil, acheté chez la firme SEPHY, convertis la mobilité électrophorétique  $U_e$  en potentiel Zêta selon l'équation de Smoluckowski [6,9a].

#### IV.6.7.4 - Principe de la microélectrophorèse

Le potentiel Zêta  $\zeta$  est le potentiel mesuré au plan de cisaillement. Du point de vue électrostatique, il est égal à la différence entre le potentiel de la surface d'arrachement, dû aux charges  $+Q_e$  de l'unité électrocinétique, et le potentiel de la partie immobile du double couche, dû aux charges  $-Q_e$ .

Le potentiel zêta est un paramètre important pour la compréhension de la stabilité des suspensions colloïdales. Le potentiel zêta représente la charge que la particule acquiert lorsqu'elle est mise en suspension dans un liquide, il dépend du pH, de la force ionique ou de la concentration d'un composant particulier. La mobilité des particules soumises à électrophorèse est mesurée par une technique appelée l'électrophorèse laser Doppler. Cette mobilité électrophorétique mesurée est convertie en potentiel zêta grâce aux théories de Smoluchowski, de Henry et Hückel. Typiquement, la taille des particules doit être inférieure à  $10 \mu\text{m}$  et l'échantillon doit être dilué.



**Figure IV.17**—Déplacement des particules sous l'effet d'un champ électrique (électrophorèse).

*Vue de la cellule de mesure (profondeur  $H= 0,2\text{cm}$ ). Les mesures de mobilité des particules ne doivent pas être perturbées par le phénomène d'électro-osmose, il est alors nécessaire d'effectuer ces mesures à un plan dit stationnaire dans le capillaire, c'est-à-dire où le fluide a une vitesse rigoureusement nulle. Ces plans stationnaires (il y en a deux) se situent à une distance connue des deux surfaces du capillaire, donnée par le constructeur.*

L'effet sur le potentiel zêta d'un changement de pH, de la force ionique et de la concentration en additif peut être automatisées par un titrant afin de déterminer des paramètres comme le point isoélectrique (PIE).

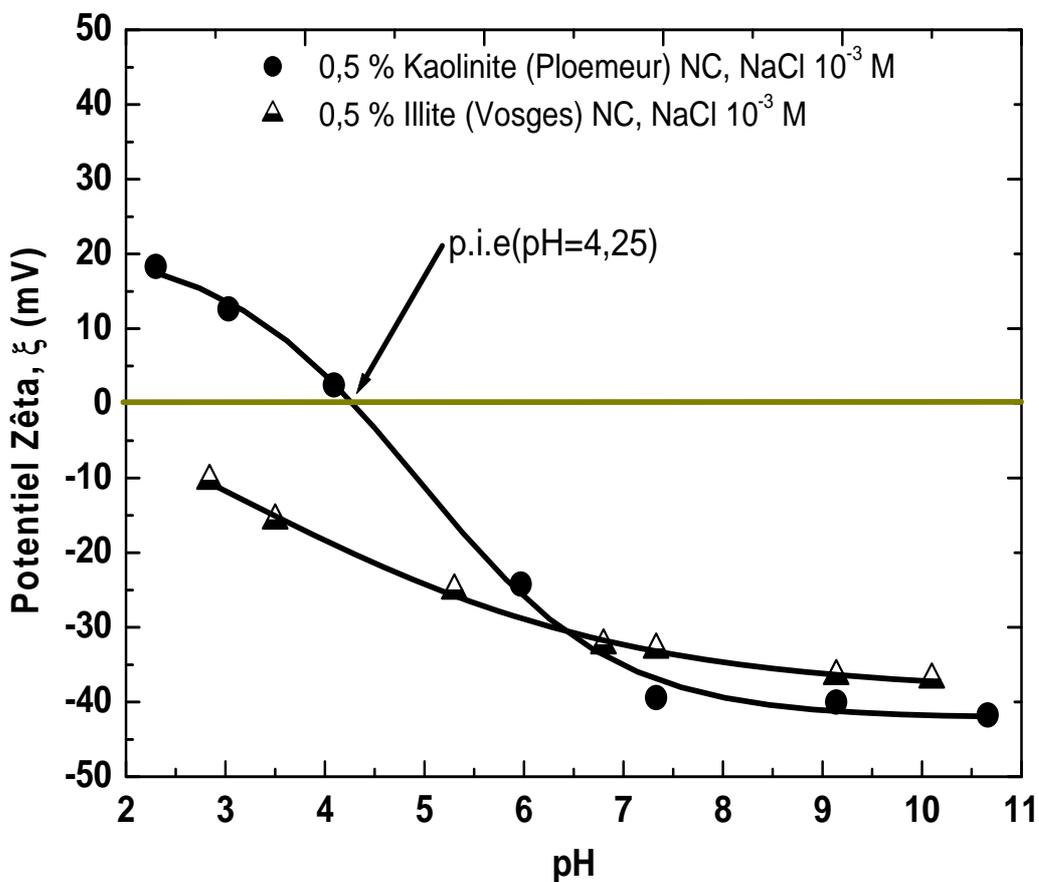
La vitesse des particules est mesurée par effet Doppler [9b], c'est-à-dire en analysant le déplacement en fréquence de la lumière diffusée. A partir de la vitesse des particules, et connaissant la valeur du champ électrique imposé, le logiciel calcule la mobilité des particules puis le potentiel zêta grâce à la formule de Smoluchowski [7]. L'appareil mesure également la conductivité de la solution, ce qui permet d'ajuster l'intensité du courant électrique appliquée.

#### **IV.6.7.5 - Mesure du Potentiel zêta**

Le sédiment obtenu en expérience d'adsorption a été dispersé dans l'eau par agitation. Les valeurs du pH des dispersions aqueuses ont été changées dans la gamme 3-11 en ajoutant aux dispersions un peu d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'acide chlorhydrique (HCl). Les valeurs obtenues sont le résultat de trois séries d'essai. Pour évaluer la mobilité électrophorétique des particules, la mesure est réalisée au plan stationnaire de la cellule, au niveau duquel la vitesse des particules colloïdales n'est plus influencée par les parois de la cellule. Dans la cellule, les particules sont éclairées à 90° par un laser HeNe 2 mV. Elles sont ensuite mises en mouvement par l'application d'un champ électrique. Une caméra CDD (MINITRON) transmet à l'ordinateur les images des tâches de diffusion des particules. Leur vitesse de déplacement est déterminée par analyse d'images des clichés instantanés pris lors du mouvement des particules. Le voltage appliqué est de 80 V. L'appareil réalise ensuite une série de clichés toutes les 0.5 secondes (10 mesures dans un sens, inversion du champ électrique, puis 10 mesures dans l'autre sens). La reconstitution des trajectoires par le logiciel d'analyse d'images permet ensuite le calcul de la mobilité électrophorétique des particules à partir de la norme du vecteur vitesse.

La charge de surface des argiles peut résulter des substitutions isomorphiques et/ou de l'ionisation des groupements hydroxyles de surface. Les figures **IV.18** et **IV.19** indiquent la variation du potentiel zêta en fonction du pH, pour des dispersions d'argiles non couvertes. Le résultat obtenu montre une charge négative de surface pour des valeurs de pH dans la gamme 2-12, attribuées principalement aux groupements hydroxyles de surface, comme il a été discuté auparavant, l'argile A consiste principalement en montmorillonite, elle a la plus haute C.E.C.(68,5 méq-/100g, évaluée par titrage au CTAC) [26] et des particules de dimensions plus petites, par conséquent on doit s'attendre à ce que les particules de l'argile A aient la charge de surface la plus élevée, comme montré sur la figure **IV.19**.

Contrairement à l'illite, couverte ou non couverte, qui ne présente pas de PIE, les courbes montrent qu'il y a une zone de stabilité de la kaolinite, non couverte, située entre la valeur du  $\text{pH} = 3,5$  (il y a suffisamment de charge positives), et un  $\text{pH} = 5$  (il y a suffisamment de charge négatives). Le point isoélectrique, pour la kaolinite couverte, est situé à  $\text{pH} = 4,2$  (figure IV.18). L'allure des courbes pour les argiles couvertes d'asphaltènes est identique avec un déplacement du PIE pour la kaolinite non couverte (située à  $\text{pH} = 3,2$ ). Ce point de charge nul est lié à la présence de sites actifs en surface des particules. La structure de l'illite est assez semblable à celle de la montmorillonite, on peut donc supposer que dans le cas présent les sites actifs sont neutralisés.



**Figure IV.18** – Evolution du potentiel zêta en fonction du  $\text{pH}$  en ions  $\text{OH}^-$  ou ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution montrant une inversion de charge à la surface de la kaolinite. Celle-ci est négative pour les faibles concentrations, puis devient positive au-delà du point de charge nulle située à  $\text{pH} = 4,5$  pour la kaolinite. Pour l'illite le potentiel zêta est négatif dans la gamme du  $\text{pH}$  et augmente, en valeur absolue, de magnitude.

La variation du potentiel zêta en fonction du  $\text{pH}$  des dispersions des deux montmorillonites A et B et de l'illite, couvertes et non couvertes, sont montrés respectivement dans les figures

IV.20 et IV.21. Ainsi, pour les argiles couvertes d'asphaltènes, il y a une diminution importante du potentiel zêta avec l'augmentation du pH pour l'argile A, alors qu'aucune variation du potentiel zêta n'est observée pour l'argile B [1]. Les asphaltènes semblent s'adsorber spécifiquement sur la surface de l'argile en réduisant la charge de surface et masquer les sites ioniques de l'argile.

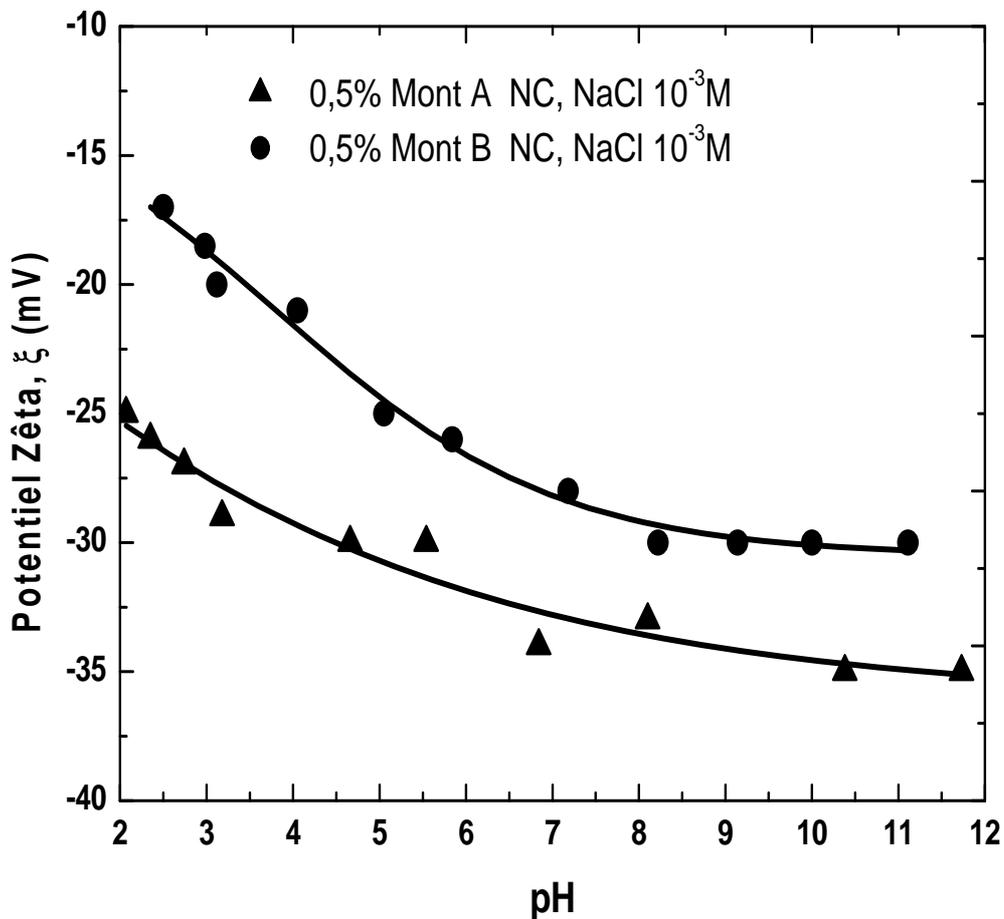


Figure IV.19 – Evolution du potentiel zêta en fonction du pH en ions  $OH^-$  ou ions  $H_3O^+$  dans la solution pour les deux montmorillonites non couvertes.

Il faut souligner que la charge de surface des argiles couvertes, en milieu aqueux, résultent de l'ionisation des charges de surface des argiles non couvertes, sites non couvertes, et les groupements hydroxyles à la surface des asphaltènes en contact de l'eau. L'augmentation des valeurs du potentiel zêta avec l'augmentation du pH, pour les argiles couvertes, résulte de l'ionisation des groupements de surface (principalement les groupements carboxyliques) et /ou l'augmentation de la quantité adsorbée. Par conséquent, pour l'argile A, l'augmentation des valeurs du potentiel zêta (à  $pH > pK_a$  des groupements carboxyliques) peut être attribué à l'augmentation de l'ionisation des groupements carboxyliques des asphaltènes.

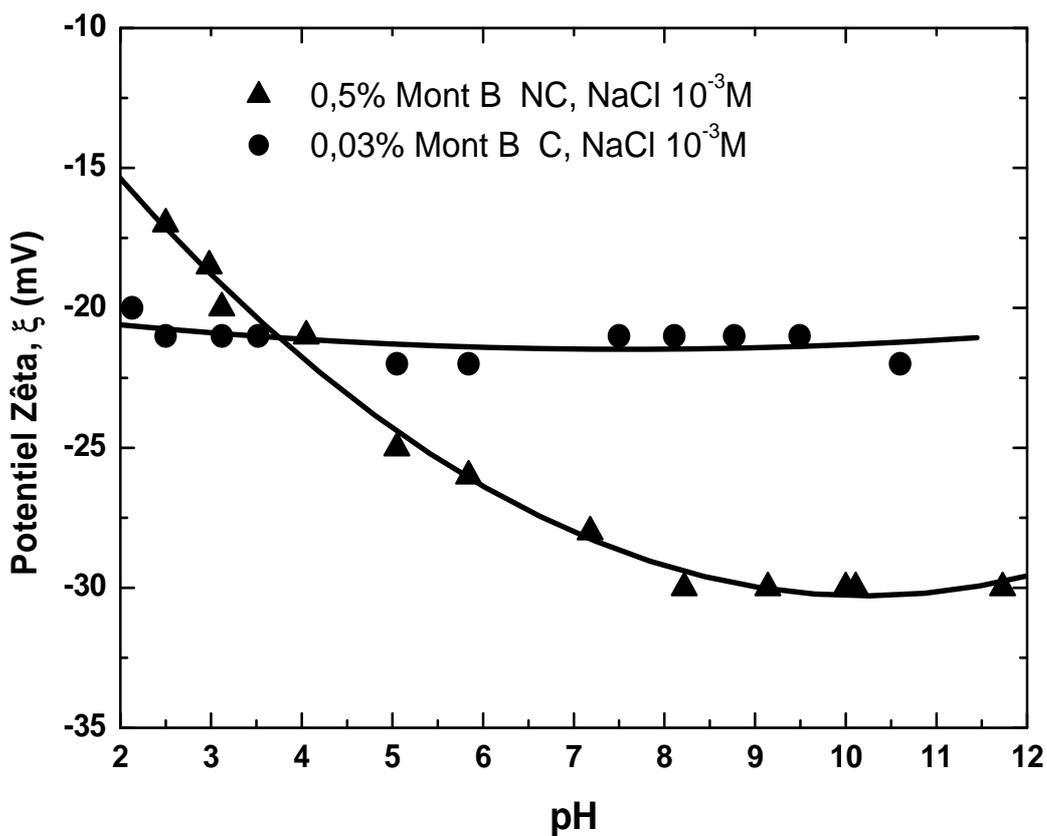
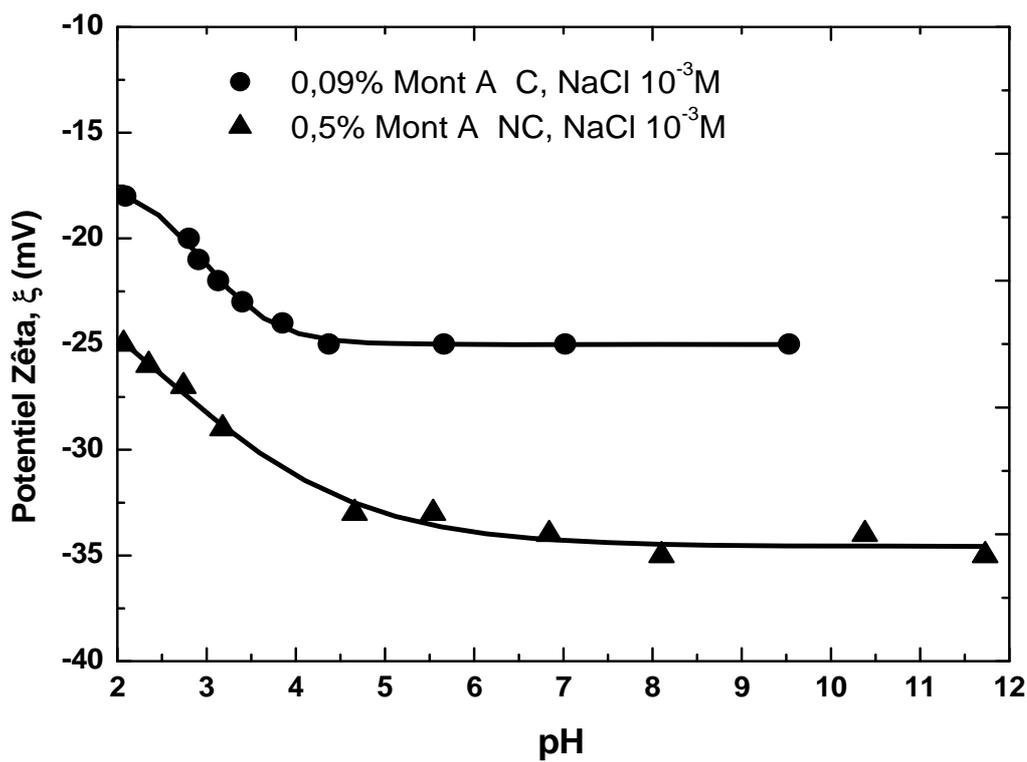
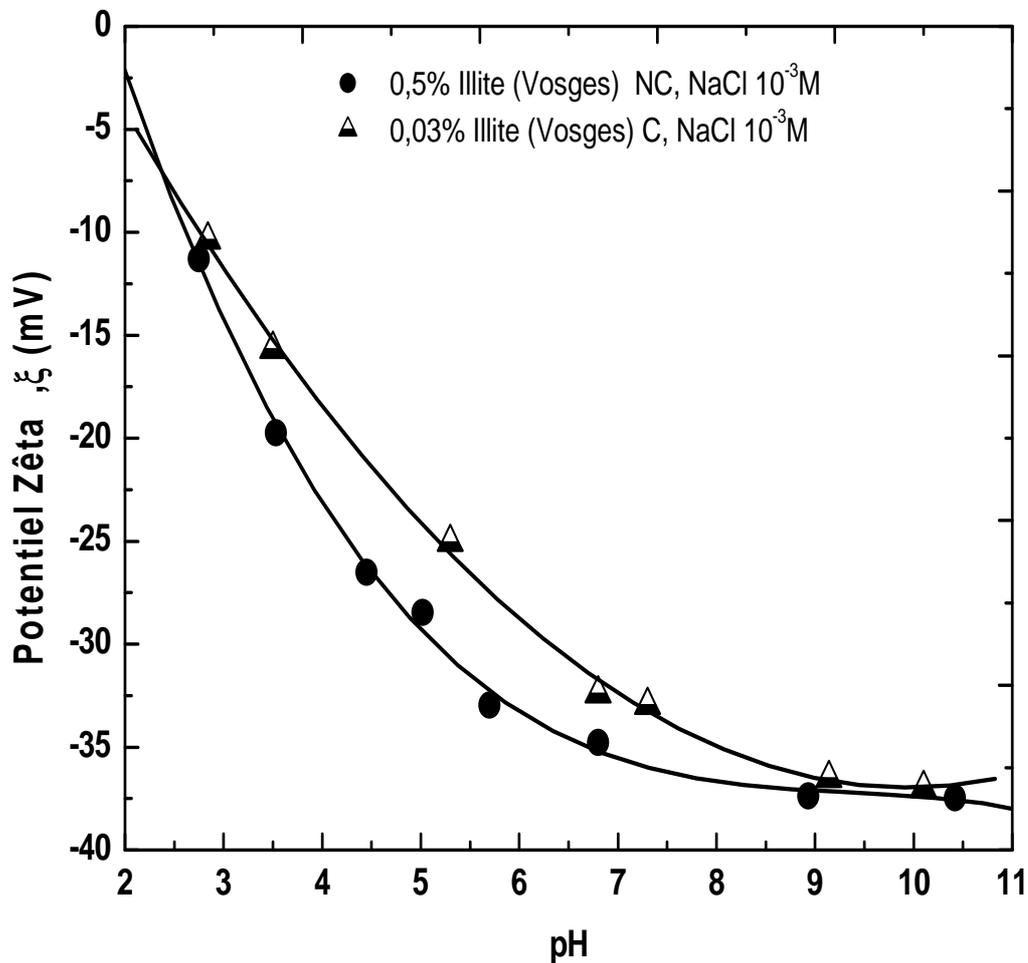
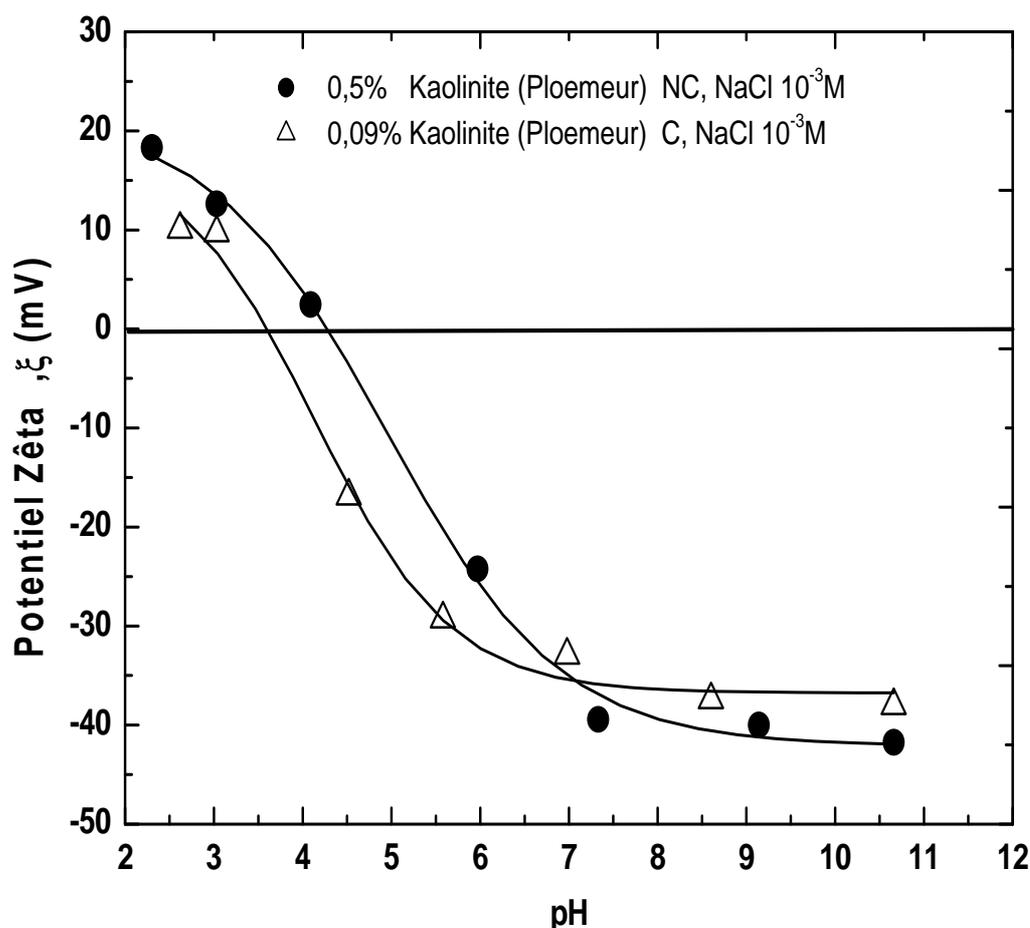


Figure IV.20 – Evolution du potentiel zêta avec le pH en ions  $OH^-$  ou ions  $H_3O^+$  dans la solution pour les deux montmorillonites A et B couvertes d'asphaltènes et non couvertes.

Cependant, pour l'argile B non couverte, le potentiel zêta, prend les mêmes valeurs pour un  $\text{pH} > 4$  que pour les argiles couvertes, avec une erreur expérimental de  $\pm 2 \text{ mV}$ . Aux valeurs de  $\text{pH}$  élevées, les valeurs du potentiel zêta deviennent plus significatives dans le cas des argiles A et B couvertes et non couvertes. Une telle variation dans les valeurs du potentiel zêta résulte de l'augmentation de la quantité d'asphaltènes adsorbée sur l'argile B avec augmentation du  $\text{pH}$  du milieu aqueux. Il faut rappeler que la particule d'argile en forme de plaquette a deux interfaces : bordures (5% de la surface totale), chargée positivement et la surface basale chargée négativement. Il est probable que l'adsorption des asphaltènes sur les argiles se produit par déposition sur les faces et par intercalation électrostatique entre la charge négative des groupements de surface des asphaltènes et les charges positives des bords [1].



**Figure IV.21** – Evolution du potentiel zêta avec le  $\text{pH}$  en ions  $\text{OH}^-$  ou ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution pour l'illite des Vosges, couverte d'asphaltènes et non couverte.



**Figure IV.22** – Evolution du potentiel zêta avec le pH en ions  $OH^-$  ou ions  $H_3O^+$  dans la solution pour la kaolinite de Ploemeur, couverte d'asphaltènes et non couverte.

L'hydrophobicité des surfaces basiques résulte du fait que les atomes exposés sur la surface sont liés par des liens du siloxane (Si-O-Si) et, par conséquent, ne forment pas les liens forts d'hydrogène avec l'eau. Les surfaces de bord, d'autre part, se composent d'ions d'hydroxyles, de magnésium, de silicium et de cations substitués, qui subissent l'hydrolyse. En conséquence, les bords sont hydrophiles, et peuvent former des liens forts d'hydrogène avec les molécules d'eau et les substances polaires.

#### **Mesures de conductivité pour les deux montmorillonites A et B**

Les propriétés des dispersions aqueuses des argiles tels que la conductivité électrique ont été mesurées à pH naturel et en milieu aqueux pour des deux montmorillonites couvertes et non couvertes d'asphaltènes (figure IV.23) [1].

Les résultats montrent qu'il y a réduction de la capacité d'échange cationique et que les argiles ayant la charge de surface faible et les dimensions des particules élevées adsorbent plus d'asphaltènes.

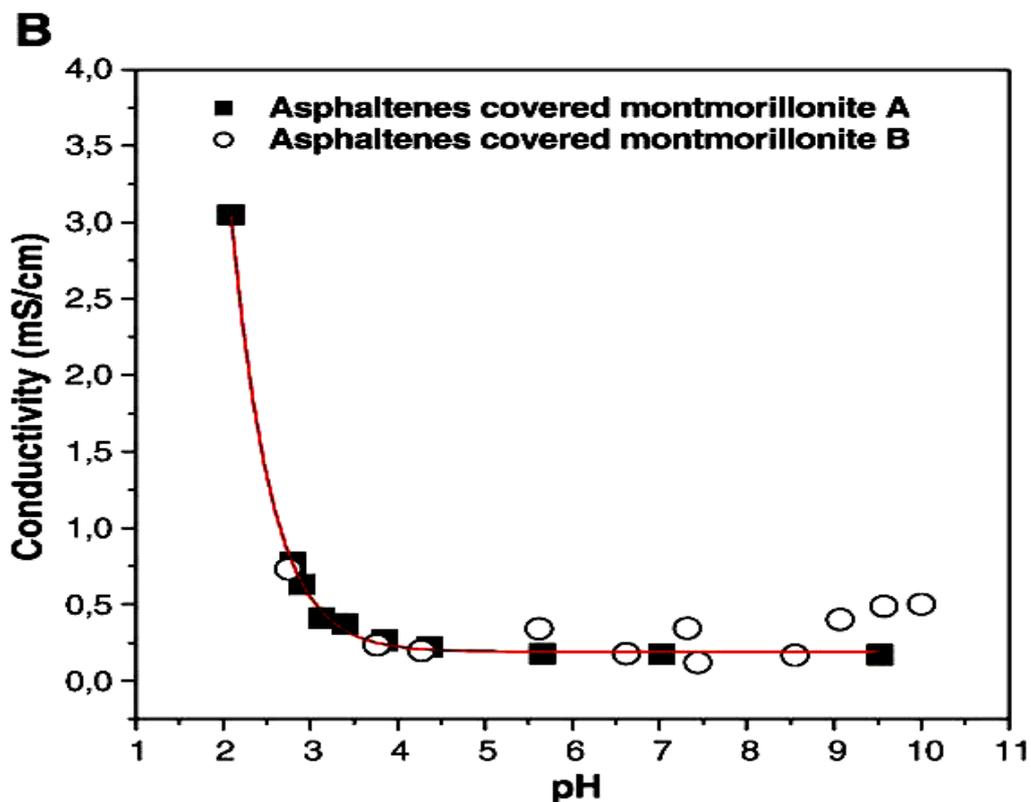
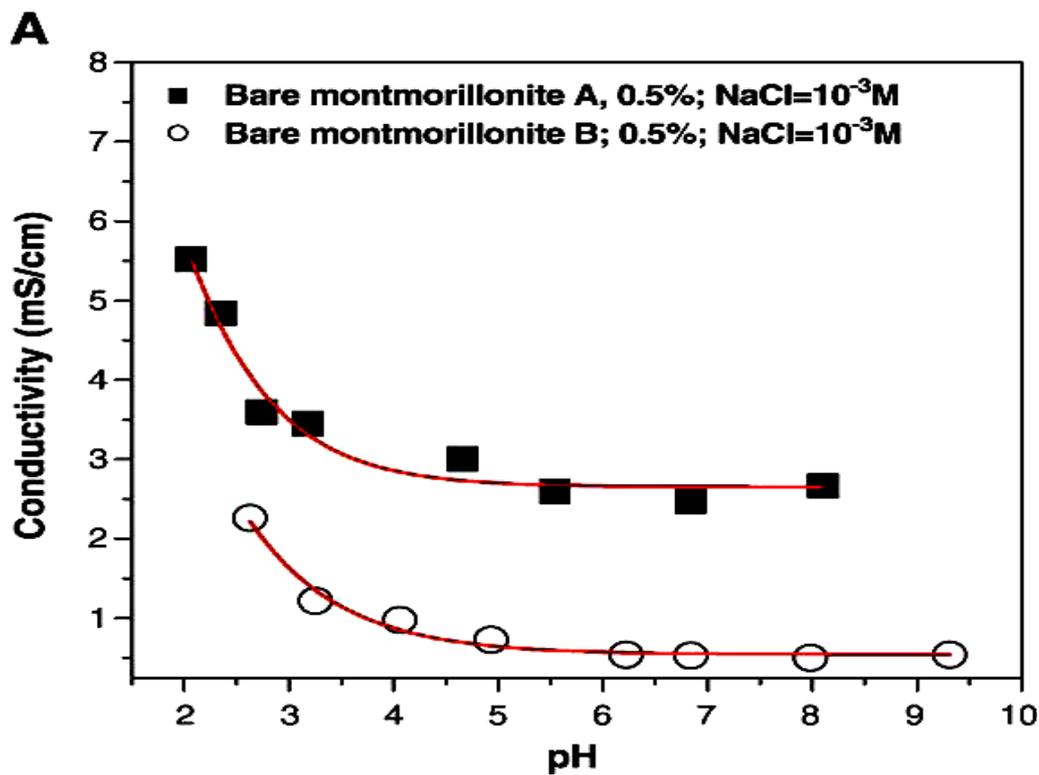


Figure IV.23 – Un paramètre de plus pour déceler les différences importantes entre les deux argiles. A) Variation de la conductivité en fonction du pH pour les particules d'argiles non couvertes en dispersions aqueuses, B) Variation de la conductivité en fonction du pH pour les particules d'argiles couvertes d'asphaltènes en dispersions aqueuses.

## **IV.7 – Résultats de la caractérisation après adsorption**

### **IV.7.1 - Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La morphologie des poudres a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois.

L'argile réduite en poudre de granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  est dispersée dans de l'acétone. Une goutte de cette suspension est déposée sur un porte-échantillon pour séchage.

L'acétone a été préférée à l'eau pour faciliter justement le séchage. L'ensemble est métallisé par une couche (Au/Pd) pour le rendre conducteur avant l'observation.

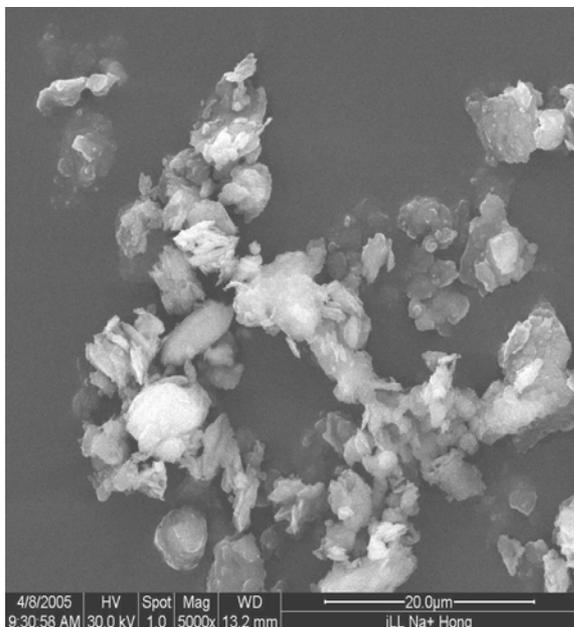
La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des plaquettes argileuses, couvertes d'asphaltènes et non couvertes. Les images transmises par les électrons secondaires obtenues pour les différentes argiles étudiées, sont présentées sur les figures **IV.24** et **IV.25**. On remarque en général qu'il y a agrégation des particules pour l'ensemble des argiles.

La morphologie des plaquettes de la kaolinite est assez régulière. Ces particules argileuses se présentent sous forme de plaquettes hexagonales, allongées et parfois réduites à des losanges, dont la taille est de l'ordre du micromètre. De plus, elles sont souvent empilées les unes sur les autres (cristaux accolés face à face) pour constituer des amas. Après adsorption, les plaquettes sont remarquablement développées, on constate des déformations, en particulier des élongations signifiant l'adsorption des asphaltènes à la surface de cette argile.

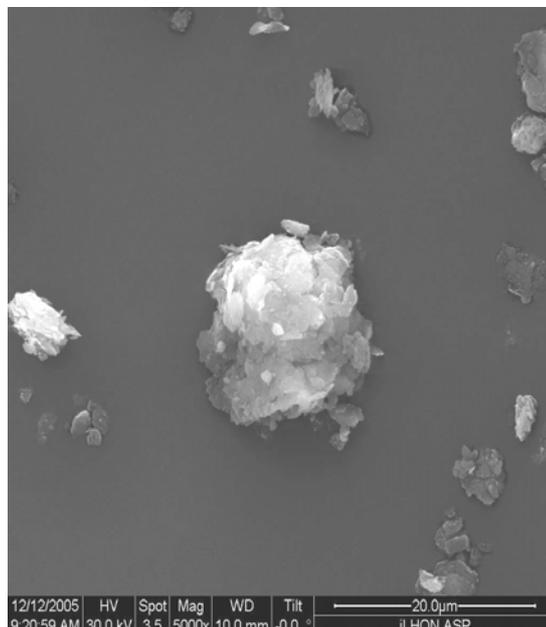
Les particules d'illite sont de taille et de dimension variables (lattes ou paquettes hexagonales), elle est bien cristallisée. Les plaquettes semblent plus petites que celles rencontrées dans la kaolinite. Après adsorption, la taille des particules a augmenté, phénomène dû à la présence d'eau qui gêne l'adsorption des asphaltènes.

Enfin, les plaquettes des deux montmorillonites présentent une morphologie assez irrégulière, désordonnée sans aucune forme particulière, ne permettant pas de distinguer les plaquettes élémentaires. Cela suggère une forte tendance à l'agglomération de cette argile. Après adsorption des asphaltènes, la forme des feuillets prends un aspect fripé avec parfois des bords enroulés, la taille des particules a augmenté, leur épaisseur a légèrement augmenté après

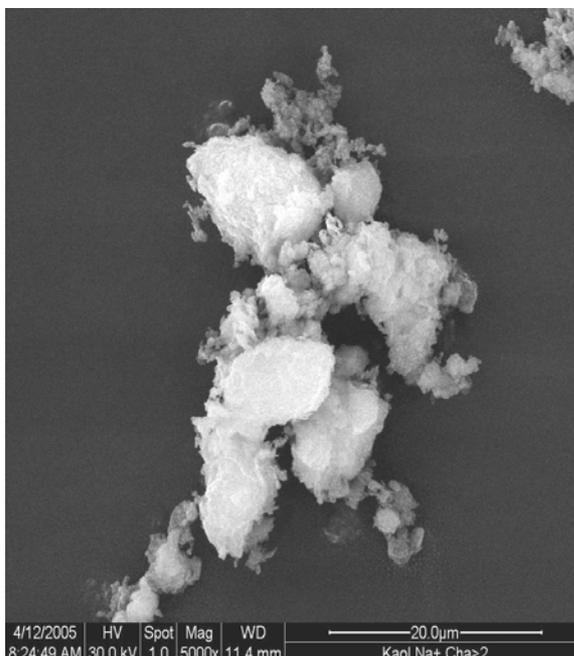
contact avec les asphaltènes et les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule.



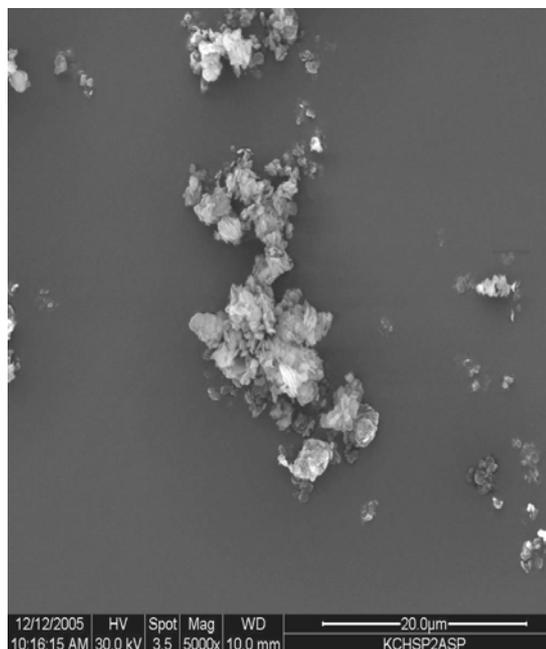
**illite non couverte**



**illite couverte d'asphaltènes**

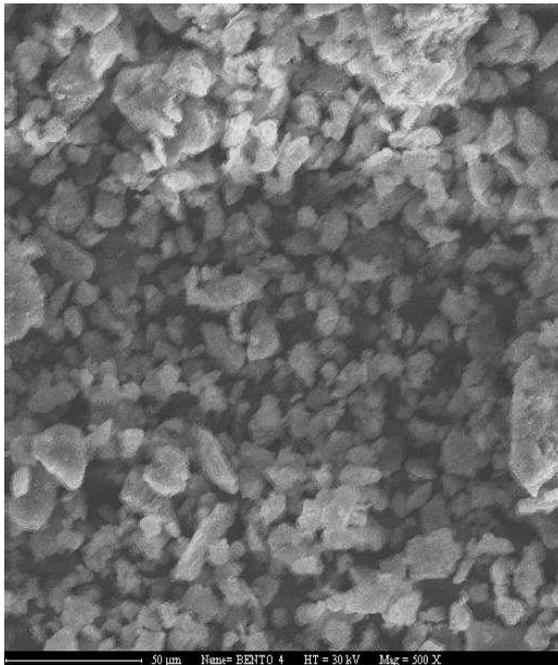


**kaolinite non couverte**

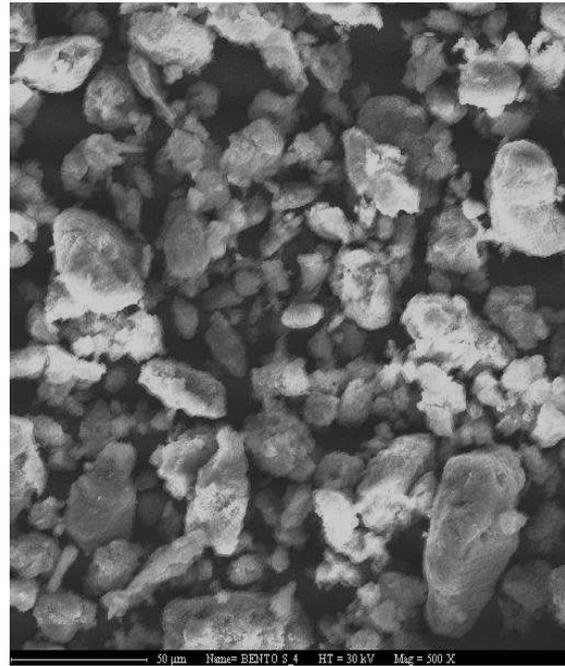


**kaolinite couverte d'asphaltènes**

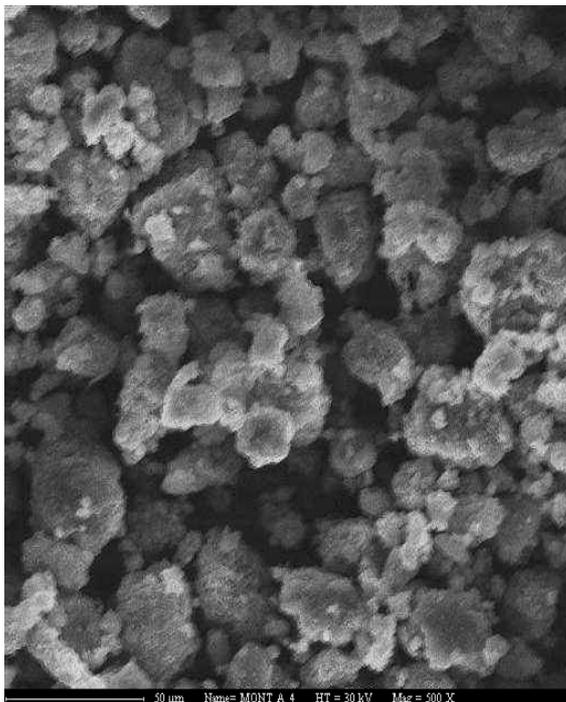
**Figure IV.24** –Clichés MEB de la kaolinite et l'illite, couvertes d'asphaltènes et non couvertes.



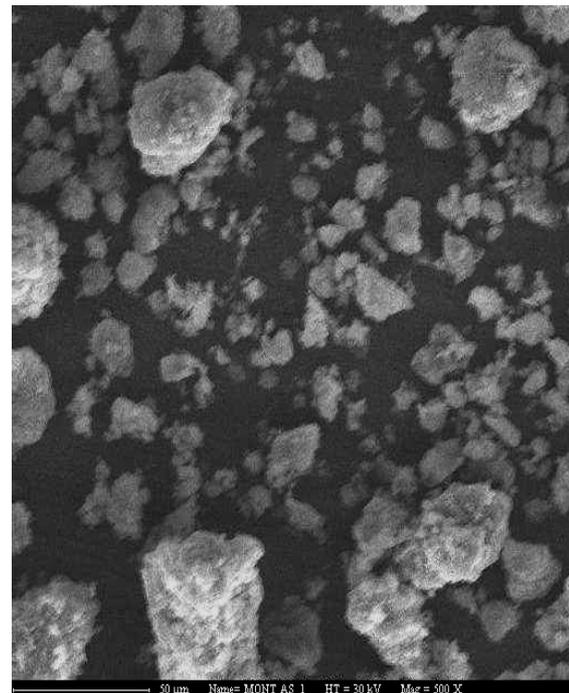
**montmorillonite A non couverte**



**montmorillonite A couverte d'asphaltènes**



**montmorillonite B non couverte**



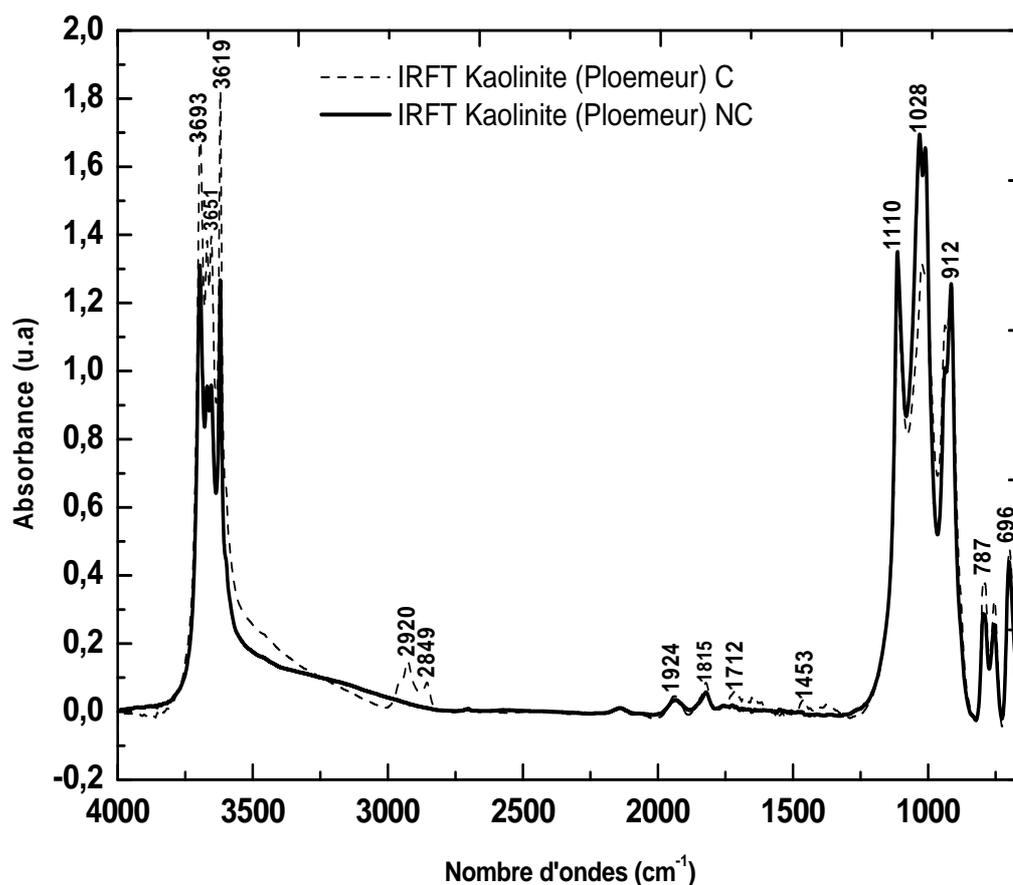
**montmorillonite B couverte d'asphaltènes**

**Figure IV.25** – *Clichés MEB des deux montmorillonites A et B, couvertes d'asphaltènes et non couvertes.*

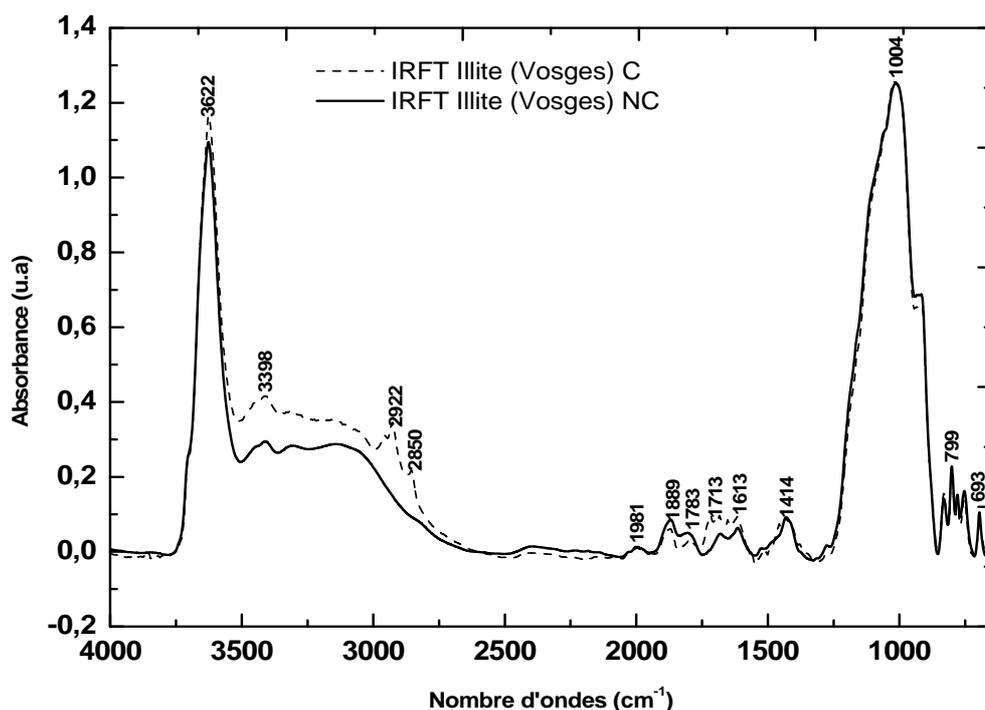
## IV.7.2 - IRTF

Les résultats ont été recueillis à partir de l'appareil **Brüker IFS 66, IFS 66S** équipé d'un détecteur *Deuterated Triglycine Sulphide (DTGS)*, qui travail à température ambiante dans la gamme  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ , avec une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$  en mode d'absorbance. La masse de  $1,5\text{ mg}$  de chaque échantillon est mélangée avec  $300\text{ mg}$  de  $\text{KBr}$ . Ce dernier est utilisé pour assurer une distribution isotropic de l'échantillon.

Le spectre IRTF des asphaltènes (figure **II.27**, Chapitre **II**) indique principalement les bandes de vibrations des groupements aliphatiques ( $1376$ ;  $1455$ ;  $2854$  et  $2923\text{ cm}^{-1}$ ), de faibles quantités en aromatiques condensées ( $3055\text{ cm}^{-1}$ ), des groupements carboxyliques et des carboxylates ( $\text{RCOOH}$  à  $1704\text{ cm}^{-1}$  et  $\text{RCOO}^-$  à  $1598\text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres FTIR des argiles couvertes et non couvertes, dilué dans  $0,5\%$  en poids de  $\text{KBr}$ , sont présentés par les figures **IV.26**, **IV.27**, **IV.28** et **IV.29**.



**Figure IV.26** – Le spectre IRTF de la kaolinite de Ploemeur, couverte d'asphaltènes et non couverte.



**Figure IV.27** – *Le spectre IRTF de l’illite des Vosges, couverte d’asphaltènes et non couverte.*

Comme on peut le constater, après adsorption des asphaltènes, la structure des argiles n’a pas changée et la confirmation est obtenue des spectres DRX ou les limites d’adsorptions sont à environ : 10004 à 1025  $\text{cm}^{-1}$  ; 912 à 989  $\text{cm}^{-1}$  ; 792 et 693  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux vibrations : SiO de la couche tétraédrique,  $\text{Al}_2\text{OH}$ ,  $\text{AlFeOH}$ ,  $\text{AlMgOH}$  et la vibration R-O-Si des cations octaédriques (R=Al, Mg, Li). En outre, le pic d’absorption à 3622  $\text{cm}^{-1}$  est attribué aux groupements silanol et aluminol des surfaces d’argiles [1].

Le spectre IRTF des argiles couvertes indiquent la présence des bandes caractéristiques des asphaltènes (2854 et 2925  $\text{cm}^{-1}$ ) qui signifient qu’il y a adsorption des asphaltènes à la surface des argiles (bords et face). Il faut souligner que la surface des bords représente 5% de la surface totale de l’argile, ainsi, la conséquence de l’adsorption est la disparition des bandes associées aux groupements carboxyles et carboxylates dû à leur interaction avec les groupements silanol et aluminol des surfaces d’argiles. Pour la kaolinite, non couverte, on a quatre elongations  $\nu(\text{O-H})$  distincts :

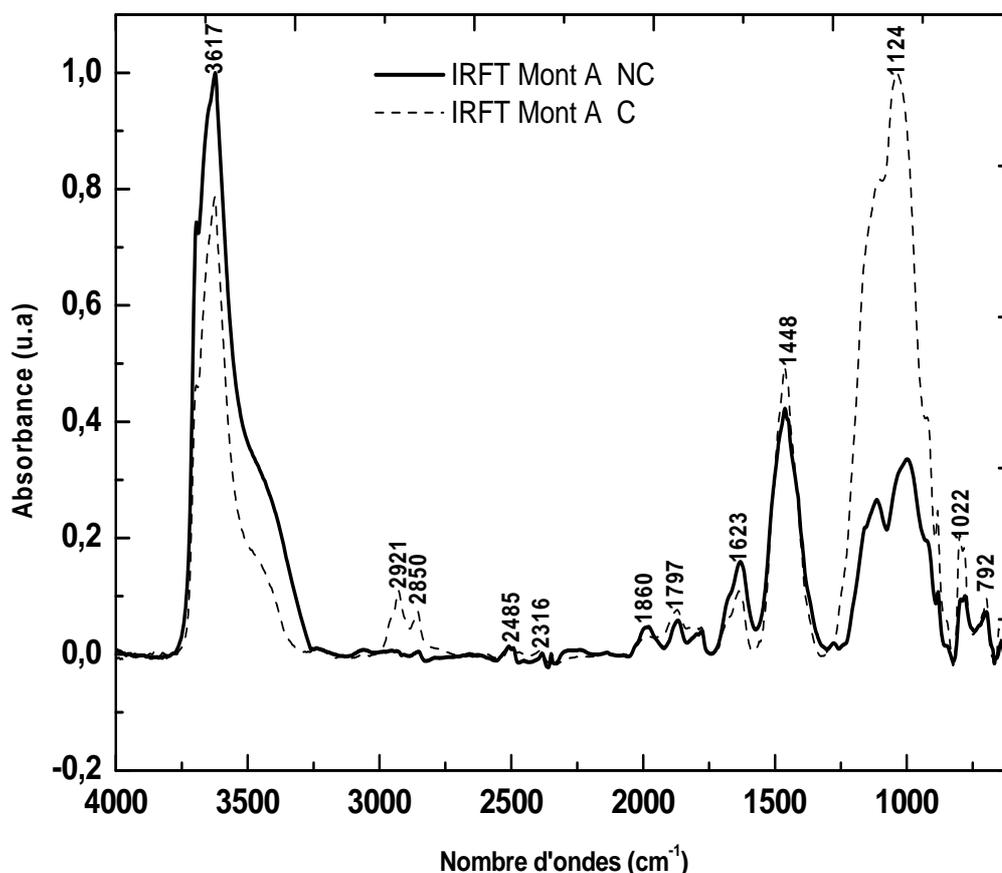
- 1- une bande à 3622  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de valence du groupement OH interne.
- 2- bande qui s’étale entre 3600 et 3650  $\text{cm}^{-1}$  correspondants aux vibrations d’elongations des groupements OH de la couche octaédrique, prise en sandwich entre deux feuillets
- 3- une bande à 3693  $\text{cm}^{-1}$  qui reflète une vibration de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les positions et les intensités des bandes de vibration OH sont en accord avec les résultats publiés par [27, 28, 29 et 30]. L'intensité relative des bandes montre une bonne cristallinité de la kaolinite [31].

Pour l'illite non couverte, un pic centré autour de  $3630\text{ cm}^{-1}$  est observé, attribué à la vibration de l'élongation du groupement OH de la couche octaédrique. Après adsorption, nous constatons que la bande de vibration à  $3622\text{ cm}^{-1}$ , pour la kaolinite n'est pas affectée, de même les bandes entre  $3600$  et  $3650\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $3693\text{ cm}^{-1}$  est affectée avec une petite variation en intensité mais significatif. Deux types de groupements contribuent à l'apparition de ce pic [34] :

- 1) vibrations des groupements hydroxyles interfeuillelet,
- 2) vibrations des groupements hydroxyles des grains de surface [32].

Pour ce qui est de l'illite couverte d'asphaltènes, l'adsorption n'affecte pas les vibrations d'élongation des groupements élargis. A cause de leur structure en TOT, le nombre de groupements hydroxyles à la surface de grains est nettement inférieur à ceux de la kaolinite [33].



**Figure IV.28** – Le spectre IRTF de la montmorillonite A, couverte d'asphaltènes et non couverte.

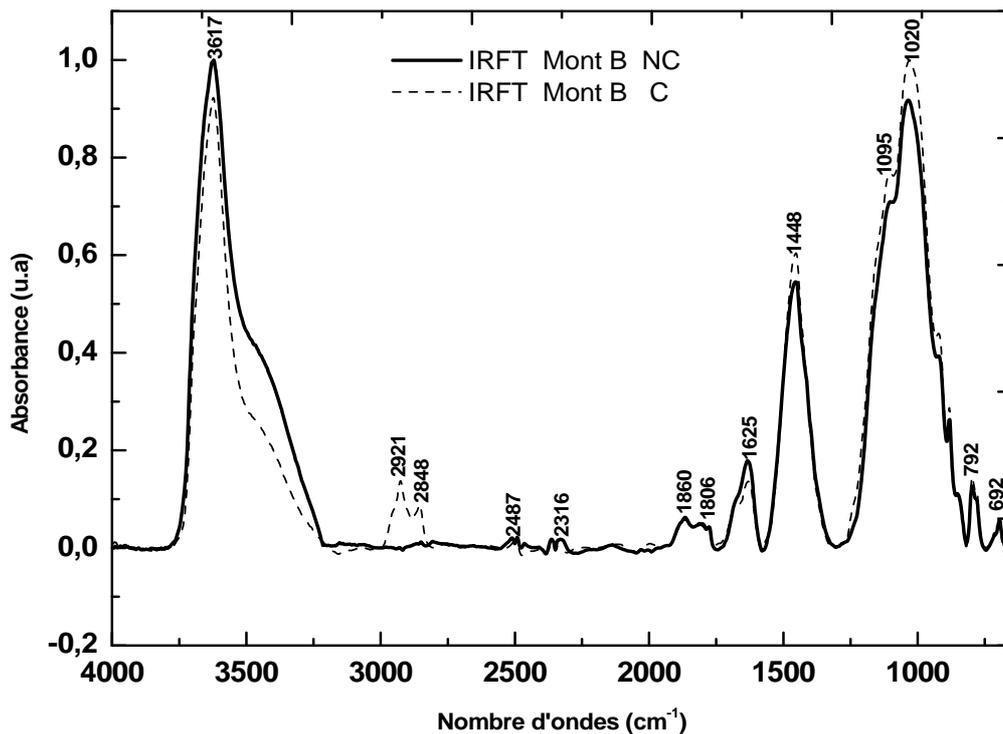


Figure IV.29 – Le spectre IRTF de la montmorillonite B, couverte d'asphaltènes et non couverte.

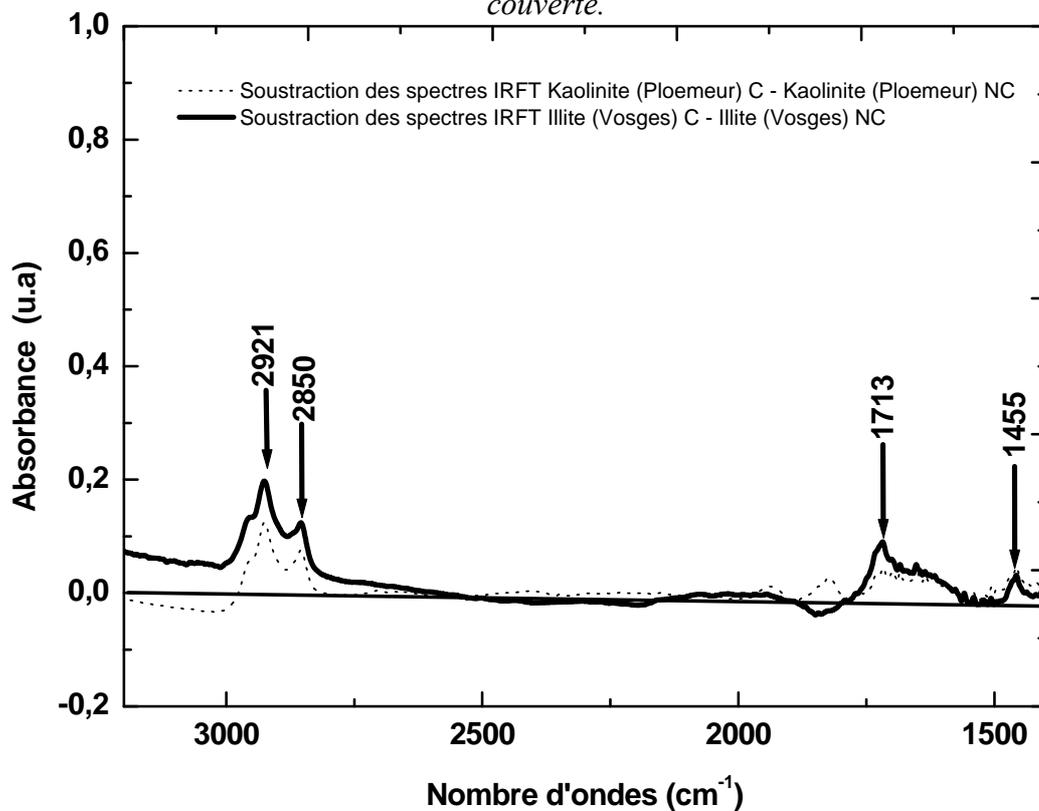
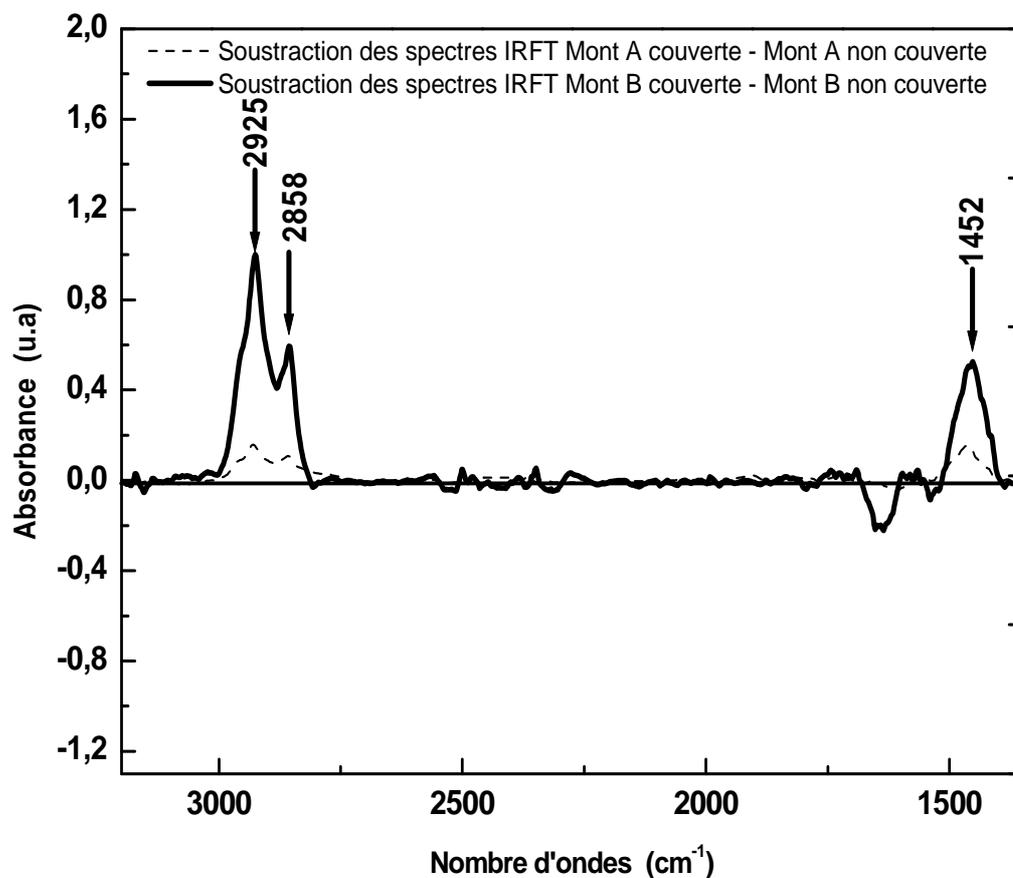


Figure IV.30 – Soustraction des spectres IRTF de la kaolinite de Ploemeur couverte d'asphaltènes de celui non couverte, de l'illite des Vosges couverte d'asphaltènes de celui non couverte.



**Figure IV.31** – Soustraction des spectres IRTF de la mont A couverte d’asphaltènes de celui de la mont A non couverte, de la mont B couverte d’asphaltènes de celui de la mont B non couverte.

Pour mieux voir les changements au niveau de la surface des argiles, nous avons estimé utile de présenter les différences des spectres obtenus par soustraction du spectre des deux montmorillonites A et B couverte et non couverte [1,3], de même pour l’illite des Vosges et la kaolinite de Ploemeur comme échantillons représentatives du reste des argiles retenues dans cette étude (figures IV.30 et IV.31). Les pics ou crêtes en dessus représentent les modifications apparues sur les après adsorption des asphaltènes, par contre les sommets des pics en dessous représentent les sites d’adsorptions ou spectres des argiles non couvertes. Le spectre résultant de la soustraction indique des bandes à 1452; 2858 et 2925  $\text{cm}^{-1}$  témoignant la présence d’asphaltènes et indique qualitativement que la quantité adsorbée sur l’argile B est supérieur à celle adsorbée sur l’argile A et que la quantité adsorbée sur la kaolinite de Ploemeur est supérieur à celle adsorbée sur l’illite des Vosges. Les quantités adsorbées décroissent dans le sens :

Kaolinites > Illites > Montmorillonite B > Montmorillonite A

### IV.7.3 - Analyses thermiques (ATG, DTGA et DSC)

Les analyses ont été effectuées avec un microanalyseur **Mettler Toledo 822**, qui utilise l'azote comme gaz de purge, la vitesse de balayage est de 10°C par minute.

Pour les illites couvertes d'asphaltènes et non couvertes, à partir des courbes de DTGA, on y distingue essentiellement deux pics: un pic endothermique entre 50° et 200°C correspondant à un départ de l'eau moléculaire. Un second pic induit par un phénomène endothermique important entre 200° et 900°C correspondant à la réorganisation structurale des minéraux argileux. La position et la largeur des pics fait apparaître des différences notables. La perte totale en eau a presque la même valeur pour l'ensemble des illites, en moyenne de 9%, ce qui justifie la faible adsorption des asphaltènes sur ce type d'argile.

Pour les kaolinites couvertes d'asphaltènes et non couvertes, à partir des courbes de DTGA (figure **IV.32**), on y distingue essentiellement deux pics : un pic endothermique entre 50° et 150°C correspondant à un départ de l'eau moléculaire. Un second pic endothermique entre 300° et 400°C correspondant à la réorganisation structurale des minéraux argileux. La perte totale en eau prends presque la même valeur pour l'ensemble des kaolinites, elle est de 14%, supérieur à celle de l'illite ce qui correspond à une capacité d'adsorption des asphaltènes supérieur pour ce type d'argile (figure **IV.33**).

Concernant les deux montmorillonites, il y a des différences notables. A partir du tracé des courbes DTGA, on remarque pour la montmorillonite B la présence de deux pics endothermiques bien visibles, à 125°C correspondant à une perte de l'eau moléculaire adsorbée à la surface et se terminant par un phénomène endothermique à 700°C mais avec écrasement du sommet ce qui donne à penser que nous avons une tendance au dédoublement imputable à des impuretés et correspondant à une recristallisation sans perte de masse (confirmé par la courbe TGA) [33]. Pour la montmorillonite A, un pic endothermique à 100°C qui est du à une perte de l'eau moléculaire adsorbée à la surface. Le second pic de faible ampleur, mais très allongée, se situant entre 300° et 550°C correspondant à une décomposition et perte de l'eau structurale mais sans recristallisation (figure **IV.34** et **IV.35**), il n'y a pas de palier sur la courbe TGA.

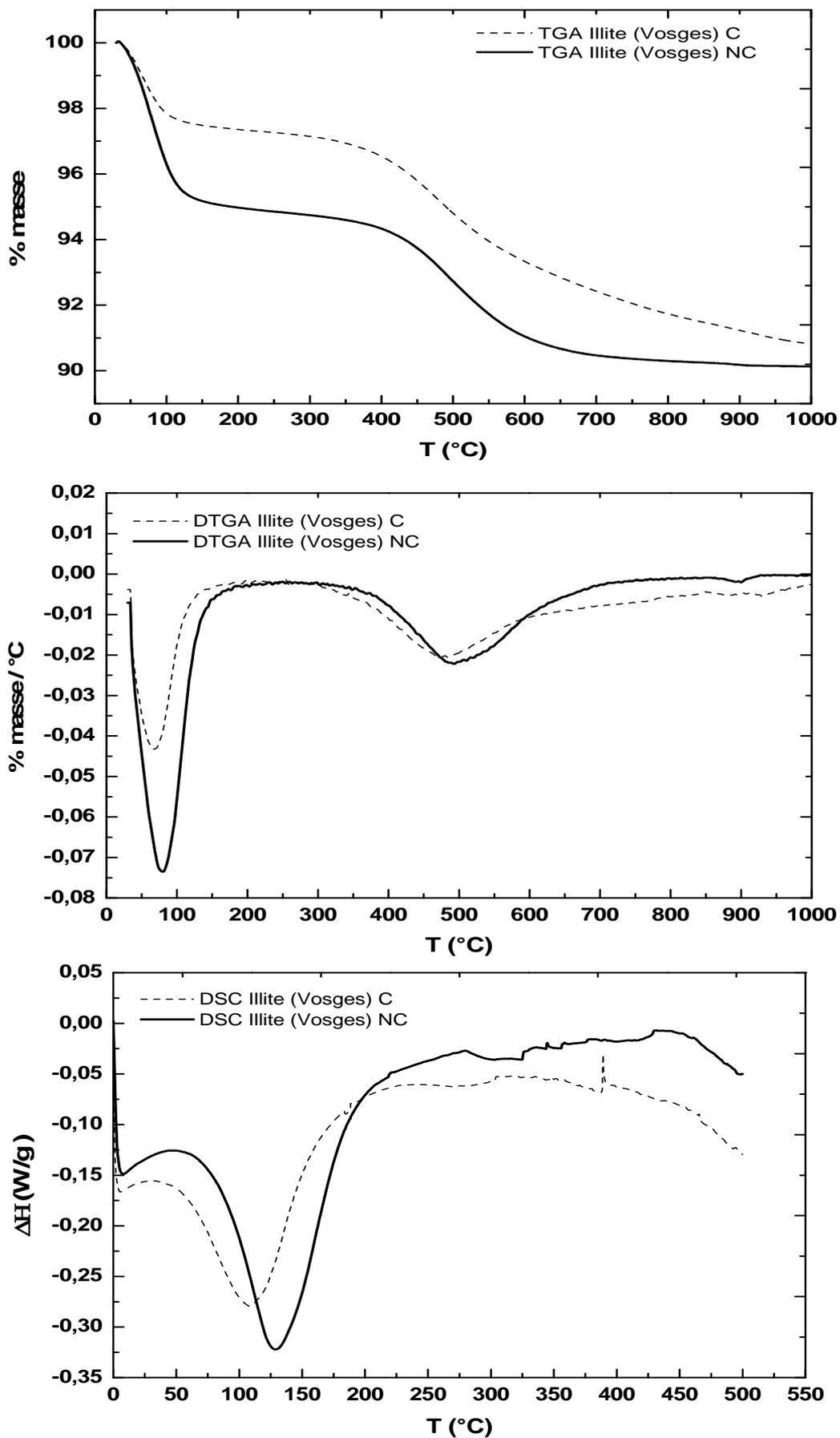


Figure IV. 32 – Courbes d'analyses thermiques (TGA, DTGA, DSC) de l'illite des Vosges.

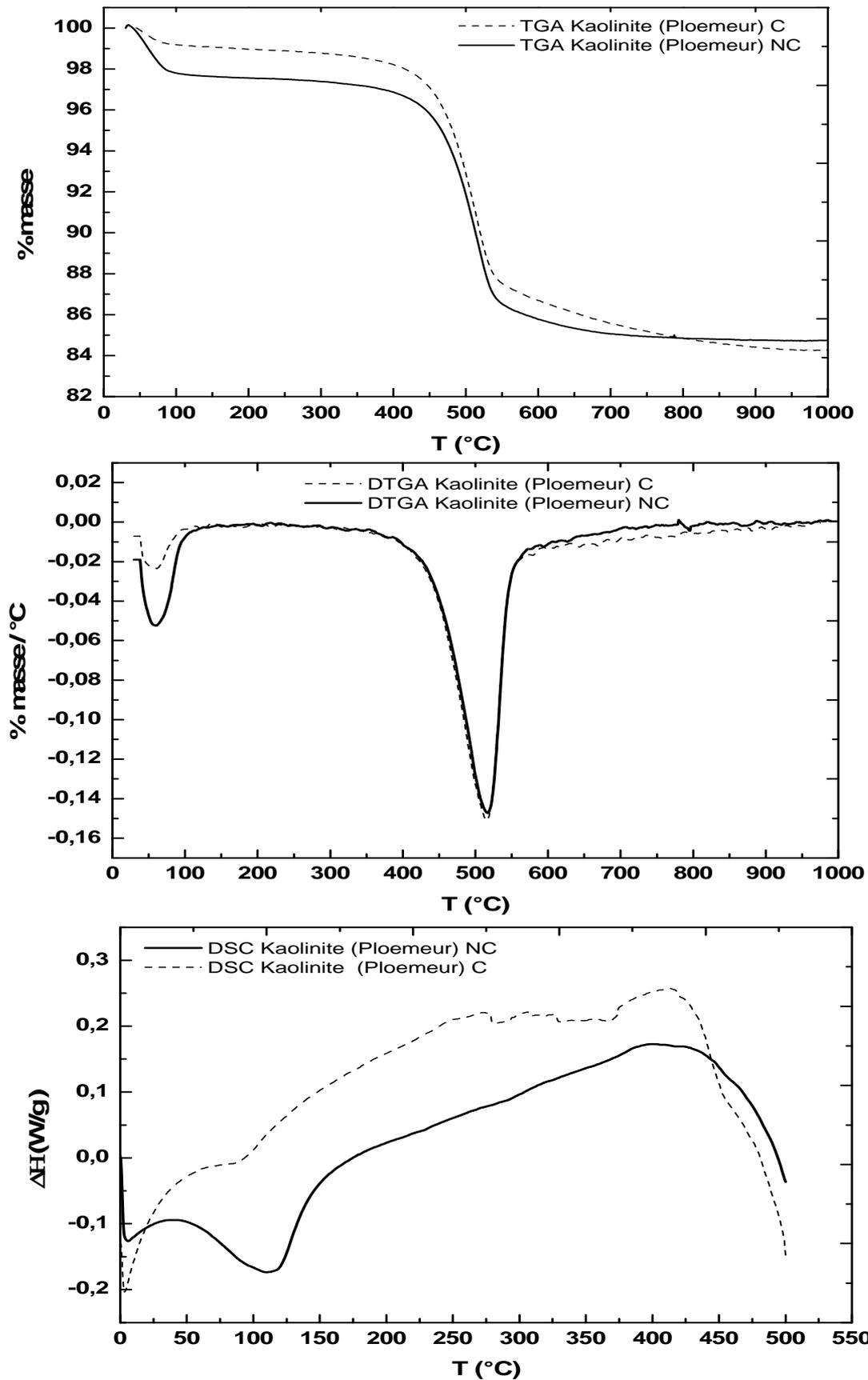


Figure IV. 33 – Courbes d'analyses thermiques (TGA, DTGA, DSC) de la kaolinite de Ploemeur.

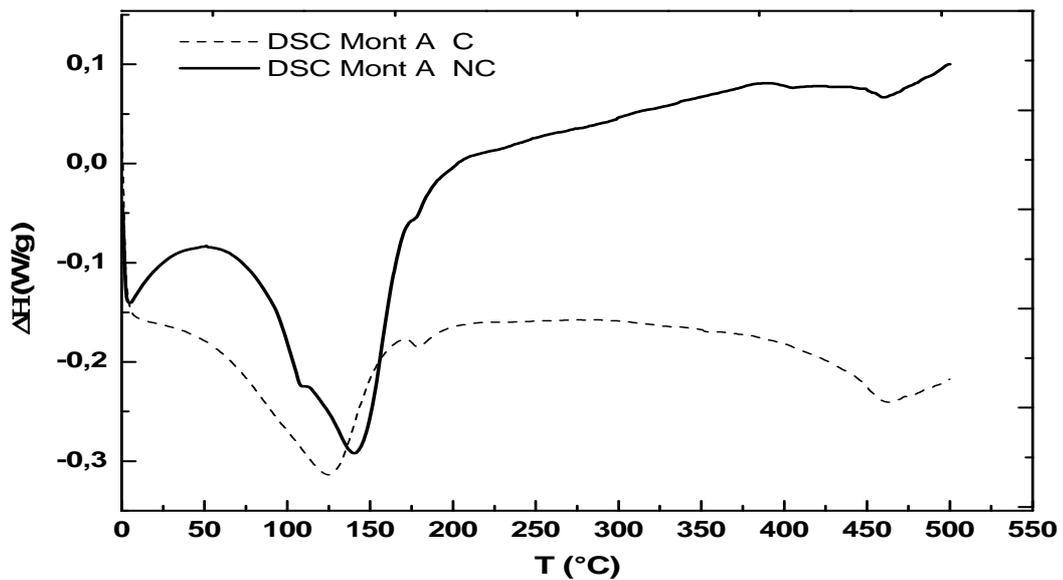
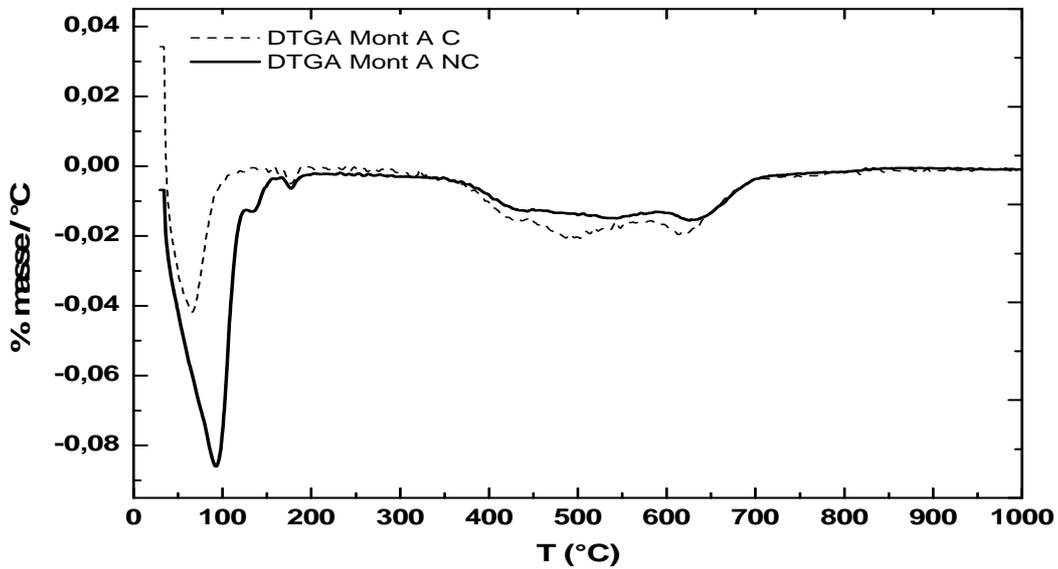
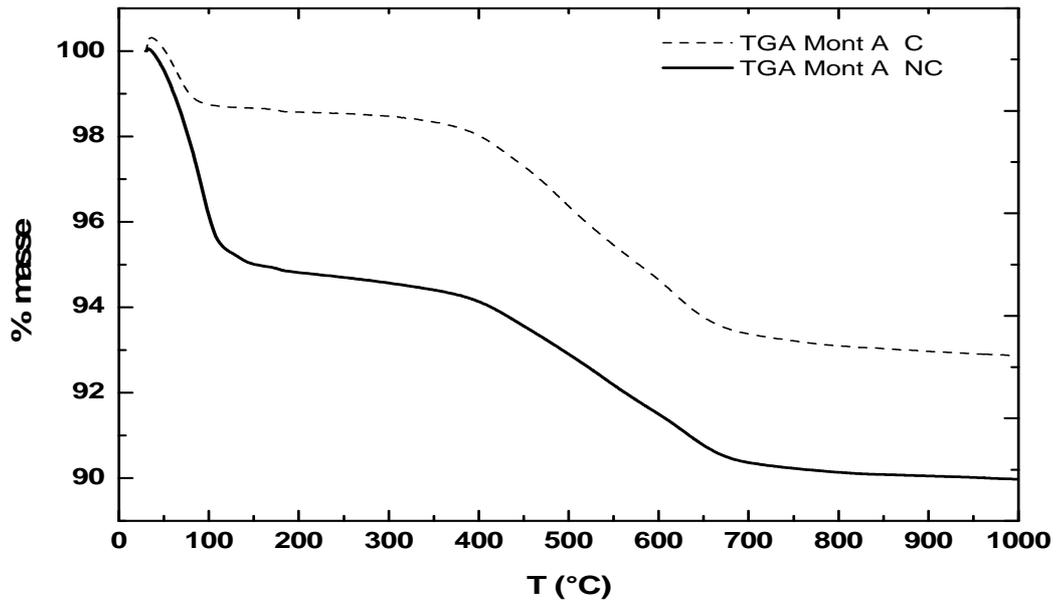


Figure IV. 34 – Courbes d'analyses thermiques (TGA, DTGA, DSC) de la montmorillonite A.

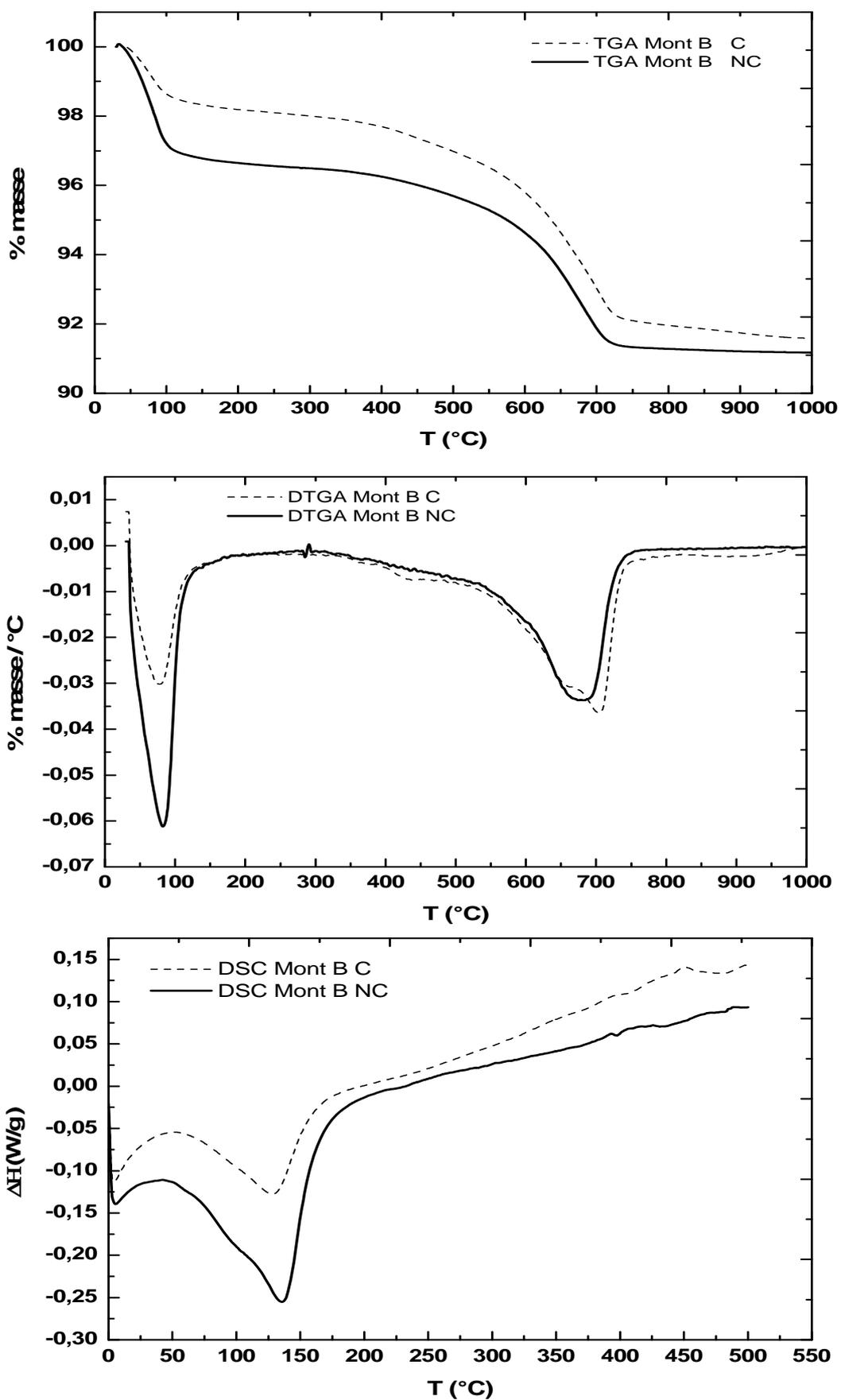


Figure IV. 35 – Courbes d'analyses thermiques (TGA, DTGA, DSC) de la montmorillonite B.

**Tableau IV.3 - Résultats de l'analyse thermogravimétrique (TGA) des différentes argiles couvertes d'asphaltènes et non couvertes. Gaz de purge N<sub>2</sub>, vitesse de balayage 10°C/min.**

Argiles	Perte de l'eau moléculaire T < 100°C	Perte de l'eau structurale 100°C < T < 600°C	Perte totale T < 900°C
Illite des Vosges NC	<b><u>2,1689</u></b>	4,4844	<b><u>6,6533</u></b>
Illite des Vosges C	<b><u>1,9480</u></b>	6,1516	<b><u>8,0996</u></b>
Illite de Hongrie NC	3,669	4,6807	8,3497
Illite de Hongrie C	2,9766	-	2,9766
Illite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$ NC	5,0995	4,6932	9,7927
Illite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$ C	2,6696	6,4953	9,1649
Kaolinite de Ploemeur NC	<b><u>0,6802</u></b>	12,2416	<b><u>12,9218</u></b>
Kaolinite de Ploemeur C	<b><u>3,6851</u></b>	-	<b><u>3,6851</u></b>
Kaolinite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$ NC	0,093	13,2256	13,3186
Kaolinite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$ C	0,1461	14,1613	14,3074
Kaolinite des Charentes $\phi < 2 \mu\text{m}$ NC	0,2719	11,2051	11,4770
Kaolinite des Charentes $\phi < 2 \mu\text{m}$ C	0,1411	11,8822	12,0233
Kaolinite de Provins $\phi < 2 \mu\text{m}$ NC	2,4488	12,7040	15,1528
Kaolinite de Provins $\phi < 2 \mu\text{m}$ C	0,9120	14,4266	15,3386
Montmorillonite B NC	<b><u>3,4844</u></b>	5,2142	<b><u>8,6986</u></b>
Montmorillonite B C	<b><u>1,8590</u></b>	6,2551	<b><u>8,1141</u></b>
Montmorillonite A NC	<b><u>5,2401</u></b>	4,7056	<b><u>9,9457</u></b>
Montmorillonite A C	<b><u>1,6421</u></b>	5,4855	<b><u>7,1276</u></b>

La partie intéressante des diagrammes, pour l'analyse des défauts de structure, se situe entre 400 et 600°C. Pour des températures inférieures, on assiste essentiellement au départ d'eau d'hydratation. La déshydratation des minéraux dans le domaine de température étudié (400-600°C), correspond au départ de l'eau de structure et donne une indication sur le degré de cristallinité des argiles (figures IV.32, IV.33, IV.34 et IV.35). En effet, si la température de départ de l'eau de structure est différente de celle attendue pour la famille de l'échantillon étudié, il est possible de conclure à la présence d'impuretés. Par ailleurs, une dissymétrie du

pic correspondant au départ d'eau de structure indique la présence de défauts dans la structure des échantillons.

La perte totale en eau varie dans l'ordre suivant :

Kaolinites NC > Kaolinites C > illites NC > Illites C > Montmorillonite A NC >  
Montmorillonite A C > Montmorillonite B NC > Montmorillonite B C

**Tableau IV.4 - Résultats de l'analyse thermogravimétrique différentielle (DTGA) des différentes argiles couvertes d'asphaltènes et non couvertes. Gaz de purge N<sub>2</sub>, vitesse de balayage 10°C/min.**

Argiles	Perte de l'eau moléculaire T < 100°C	Perte de l'eau structurale 100°C < T < 600°C	Perte totale T < 900°C
Illite des Vosge NC	<b><u>3%</u></b>	5%	<b><u>8%</u></b>
Illite des Vosges C	<b><u>1%</u></b>	6%	<b><u>7%</u></b>
Illite de Hongrie NC	3%	5%	8%
Illite de Hongrie C	1%	6%	7%
Illite des Charentes φ >2 μm NC	5%	5%	10%
Illite des Charentes φ >2 μm C	2%	7%	9%
Kaolinite de Ploemeur NC	<b><u>1%</u></b>	12%	<b><u>13%</u></b>
Kaolinite de Ploemeur C	<b><u>0%</u></b>	13%	<b><u>13%</u></b>
Kaolinite des Charentes φ >2 μm NC	0%	13%	13%
Kaolinite des Charentes φ >2 μm C	0%	14%	14%
Kaolinite des Charentes φ <2 μm NC	0%	11%	11%
Kaolinite des Charentes φ <2 μm C	0%	12%	12%
Kaolinite de Provins φ <2 μm NC	2%	13%	15%
Kaolinite de Provins φ <2 μm C	1%	14%	15%
Montmorillonite B NC	<b><u>4%</u></b>	5%	<b><u>9%</u></b>
Montmorillonite B C	<b><u>2%</u></b>	6%	<b><u>8%</u></b>
Montmorillonite A NC	<b><u>5%</u></b>	5%	<b><u>10%</u></b>
Montmorillonite A C	<b><u>2%</u></b>	5%	<b><u>7%</u></b>

**Tableau IV.5** - Résultats de l'analyse enthalpimétrique différentielle à balayage (DSC) des différentes argiles couvertes d'asphaltènes et non couvertes. Gaz de purge N<sub>2</sub>, vitesse de balayage 10°C/min, 30 °C < pics situés à T < 200 °C.

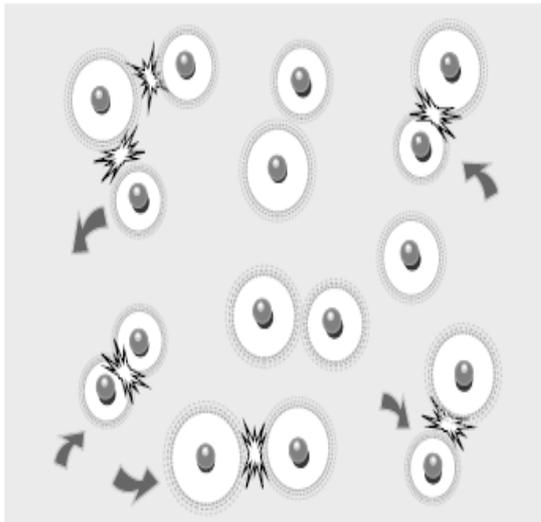
Argiles	$\Delta H$ (mJ) intégrale du pic	$\Delta H$ normalisée (J/g)
Illite des Vosges NC	<u>-433,04</u>	<u>-25,32</u>
Illite des Vosges C	<u>-306,22</u>	<u>-17,10</u>
Illite de Hongrie NC	-569,75	-34,89
Illite de Hongrie C	-609,58	-26,34
Illite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$ NC	-4352,86	-103,43
Illite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$ C	-1409,43	-73,92
Kaolinite de Ploemeur NC	–	–
Kaolinite de Ploemeur C	–	–
Kaolinite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$ NC	<u>-132,49</u>	<u>- 5,63</u>
Kaolinite des Charentes $\phi > 2 \mu\text{m}$ C	<u>- 53,91</u>	<u>- 3,17</u>
Kaolinite des Charentes $\phi < 2 \mu\text{m}$ NC	- 453,50	-14,10
Kaolinite des Charentes $\phi < 2 \mu\text{m}$ C	–	–
Kaolinite de Provins $\phi < 2 \mu\text{m}$ NC	-992,62	-55,97
Kaolinite de Provins $\phi < 2 \mu\text{m}$ C	-249,87	-13,64
Montmorillonite B NC	<u>-2300,60</u>	<u>-82,19</u>
Montmorillonite B C	<u>-1187,20</u>	<u>-37,78</u>
Montmorillonite A NC	<u>-3118,85</u>	<u>-106,76</u>
Montmorillonite A C	<u>-1457,15</u>	<u>-51,86</u>

**Remarque:** les courbes DSC enregistrent les pertes d'eau (réactions **endothermiques**, - sur les figures) mais aussi les recristallisations et les recombinaisons (réactions **exothermiques**, + sur les mêmes figures).

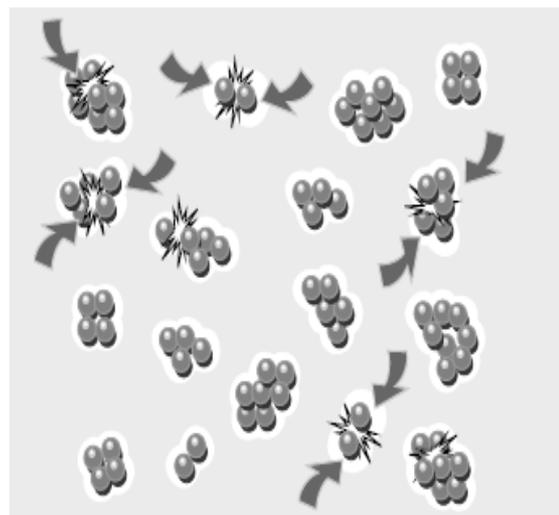
Pour les courbes de la DSC et concernant la kaolinite, la figure **IV.33** montre une légère inflexion endothermique vers 110°C, puis vers 450°C un phénomène exothermique avec écrasement du sommet de cette accident imputable aussi à des impuretés. Sur la figure **IV.32**, on observe un premier crochet traduisant le départ d'eau des molécules d'eau liées aux cations de la surface de l'illite couverte d'asphaltènes et non couverte et un second crochet exothermique qui traduit la recristallisation. Pour ce qui est des deux montmorillonites, les figures **IV.34** et **IV.35** montrent un unique phénomène endothermique caractéristique de ces minéraux.

## IV.8 - Conclusion

La densité en groupements hydroxyle de surface est nettement plus importante pour la kaolinite que pour l'illite. Cette différence de densité de fonctions superficielles s'explique par l'existence sur les kaolinites d'une face basale Al-OH, alors que les illites, comme les montmorillonites, présentent deux faces basales Si-O-Si. Or, les sites de type Al-OH sont acides et réactifs et responsable de la rétention des asphaltènes, ce qui explique que la quantité adsorbée par les kaolinites est supérieure à celles adsorbées par les deux autres types d'argiles. Les kaolinites ont montré, en milieu aqueux, des capacités d'adsorption en asphaltènes plus importantes que l'illite et les deux montmorillonites. Nous pouvons en conclure que l'eau gêne plus l'adsorption des asphaltènes sur les illites et les montmorillonites mais n'empêche pas l'adsorption.



Les particules chargées se repoussent



Les particules non chargées sont libres pour se heurter et s'agréger

Les échantillons, couverts d'asphaltènes et non couverts, ont un comportement assez caractéristique étroitement liés à la structure, la texture, origine et composition chimique. Nous avons observé une diminution de la charge de surface, de la capacité d'échange cationique, de la surface spécifique et un léger décalage sur les pertes de masse en eau selon l'analyse thermique. Les trois illites et les deux montmorillonites sont intrinsèquement plus hydrophiles que les kaolinites. Les trois familles se comportent différemment. Nous allons, dans le dernier **Chapitre (V)**, essayer de mieux caractériser et comprendre les différences entre ces argiles vis-à-vis de l'eau et de l'huile.

#### IV.9 - Références bibliographiques

[1] **Jada, A. ; Debih, H. ; Khodja, M.**

Montmorillonite Surface Properties Modifications by Asphaltenes Adsorption: Journal of Petroleum Science and Engineering, 52, pp.305-316 (2006).

[2] **Bantignies, J.L. ; Cartier dit Moulin, C. ; Dexpert, H.**

Asphaltenes Adsorption on Kaolinite. Characterization by Infrared Microspectroscopy and X-ray Absorption Spectroscopy: Clays and Clay Minerals, 45, 2, pp.184 -193 (1997).

[3] **Fassi-fihri, O. ; Robin, M. ; Rosenberg, E.**

Etude de la Mouillabilité des Roches Réservoir à l'Echelle du Pore par Cryomicroscopie à Balayage : Revue de l'Institut Français du Pétrole, 47, pp.685-701 (1992).

[4] **Saada, A.; Siffert, B.; Papirer, E.**

Comparison of the Hydrophilicity/Hydrophobicity of Illites and Kaolinites: J. Colloid Interface Sci., 174, pp.185 - 190 (1995).

[5] **Salou, M. ; Siffert, B. ; Jada, A.**

Interfacial Characteristics of Petroleum Bitumen's in Contact with Acid Water: Fuel 77, pp.343 - 346 (1998).

[6] **Jada, A.; Florentin, C.; Mariotti, S.**

Study of the Electrical Properties of Cationic Bitumen Emulsions by Microelectrophoresis: Advances in Colloid and Interface Science, 108 -109, pp.127 - 132 (2004).

[7] **Hélène Viallis-Terrisse.**

Thèse de Doctorat : Université de Bourgogne, (2000).

[8] **Hiemenz, P.C.**

Principle of Colloid and Surface Chemistry. Ed. Marcel Dekker, New York, (1986).

[9a] **Siffert, B.; Jada, A.; Wersinger, E.**

Anionic Surfactant Adsorption on to Asphalt-Covered Clays: Colloids Surf., 69, pp.45-51 (1992).

[9b] **Jada, A.; Siffert, B.; Riess, G.**

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 75, pp.203 - 209 (1993).

[10] **Hunter, R. J.**

Zeta Potential in Colloid Science. Principles and Applications. Edited par R .H. Ottewill and R.L. Rowell, Academic Press, New York, (1981).

**[11] Erickson, D., Li, D. ; Qu, W.**

An Improved Method of Determining the Zeta Potential and Surface Conductance: *Journal of Colloid and Interface Science*, 232, pp.186 - 197 (2000).

**[12] Ridaoui, H.**

Thèse de Doctorat : ENSCMu, UHA, (2006).

**[13] Lykema, J. , Overbeek, T. G.**

On the Interpretation of Electrokinetic Potentials: *Journal of Colloid Science*, 16, pp.501 - 512 (1961).

**[14] Street, Norman J.**

Surface Conductance of Suspended Particles: *J. Phys. Chem.*, 64, pp.173-174(1960).

**[15] Street, N., and Buchanan, A. S.**

The  $\xi$ -potential of Kaolinite Particles: *Australian J. Chem.*, 9, pp.450- 466(1958).

**[16] Van Olphen, H.**

Surface Conductance of Various ion forms of Bentonite in Water and the Electrical Double Layer: *J. Phys. Chem.*, 61, pp.1276-1280(1957).

**[17] Long, R. P.; Ross, S.**

An Improved Mass-transport Cell for Measuring Electrophoretic Mobilities: *J. Colloid Sci.*, 22, pp.438- 47 (1965).

**[18] Ballou, E. V.**

Electro osmotic Flow in Homoionic Kaolinite: *J. Colloid Sci.*, 10, pp.450-460(1955).

**[19] Philip B., L.**

Surface Conductance and Electrokinetic Properties of Kaolinite Beds: *Clays and Clay Minerals*, 17, pp.223-231(1969).

**[20] Bikerman, J. J.**

Electrokinetic Equations from Gels and the Absolute Magnitude of Electrokinetic Potentials: *J. Phys. Chem.*, 46, pp.724-730(1942).

**[21] Konan, K.F.**

Thèse de Doctorat : Université de Limoges (2006).

**[22] O'Brien, R.W.; White, L.T.**

Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloidal Particle: *J. Chem. Soc., Faraday II*, 74, pp. 1607-1626 (1978).

**[23] Overbeek, J. Th. G.; Wijga, P. W. O.**

On Electro-Osmosis and Streaming Potentials in Diaphragms: *Rec. Trav. Chim.* 65, pp.556-563(1946).

**[24] Michael, A. S.; Lin, C. S.**

Effects of Counter electro osmosis and Sodium ion Exchange on Permeability of Kaolinite: Ind. Eng. Chem., 47, pp.1249-1253(1955).

**[25] Shaw, D.J.**

Introduction to Colloid and Surf. Chemistry: Ed. Butterworth Heinemann, London, (1992).

**[26] Jada, A.; Debih, H.**

Streaming Induced Potential as a Tool for Surface Clay Characterisation, 4<sup>ème</sup> Colloque du GFA, 3 - 7 June, Ile d'Oléron, France, (2006).

**[27] Farmer, V.C.**

The Layer Silicates. The Infrared Spectra of Minerals: In Farmer VC editor, London. Mineral Soc., pp.331-363 (1974).

**[28] Johnston, C.T.; Sposito, G.; Birge, R.R.**

Raman Spectroscopic Study of Kaolinite in Aqueous Suspension: Clays Clay Miner., 33, pp. 483 - 489 (1985).

**[29] Prost, R. ; Dameme, A. ; Driard, J. ; Leydecker, J.R.**

Infrared Study of Structural OH in Kaolinite, Dickite, Nacrite and Poorly Crystalline Kaolinite at 5 to 600 K: Clays Clay Miner., 37, pp.464- 468 (1989).

**[30] Brindley, G.W.; Kao, C.; Harrison, J.L.; Lipsicas, M.; Raythatha, R.**

Relation Between Structural Disorder and Other Characteristics of Kaolinites and Dickites: Clays Clay Miner. , 34, pp.239 - 249 (1986).

**[31] Johnston, C.T.; Sposito, G.; Agnew, S.F.; Bish, D.L.**

Polarized Single Crystal Fourier-transform Infrared Microscopy of Ouray Dickite and Keokuk Kaolinite: Clays Clay Miner., 38, pp.573 - 583 (1990).

**[32] Bouras, O.**

Thèse de Doctorat: Université de Limoges, (2003).

**[33] Oinuma, K.; Hayashi, H.**

Infrared Study of Mixed-Layer Clay Minerals: Am. Min., 50, pp.1213 - 1227 (1965).

**[34] Ledoux, R.; White, J.L.**

Infrared Study of the OH Groups in Expanded Kaolinite: Science, 143, pp.244 - 246 (1964)

## CHAPITRE V

### **Mouillabilité des argiles (ascension capillaire)**

Dans le cadre de notre étude, c'est l'interface solide-liquide qui est particulièrement importante. Les solides n'étant pas déformable, on ne peut pas mettre directement en évidence leur énergie de surface par des mesures d'extension de surface. On considère qu'un liquide L mouille un solide si une goutte de ce liquide, déposée sur le solide, s'étale spontanément. La variation d'énergie de surface devra être négative et que le travail d'adhésion du liquide au solide soit supérieur à l'énergie de cohésion du liquide.

La détermination de l'énergie interfaciale solide-liquide se déduit d'un modèle développé pour analyser les interactions interfaciales entre deux liquides, et la compréhension de la mouillabilité du solide par le liquide [1].

Les énergies libres de surfaces et leurs composantes entre deux surfaces qui interagissent sont extrêmement importantes puisque non seulement ils dictent la force d'interaction, mais aussi le contrôle des processus comme la stabilité des suspensions colloïdales en milieu aqueux, la mouillabilité et l'adhésion. Ces interactions sont essentiellement contrôlées par les tensions interfaciales entre les deux phases. La caractérisation des propriétés de surfaces, et particulièrement l'énergie libre des solides est la clef pour comprendre les phénomènes de surface. La valeur de l'angle de contact est le plus souvent employée comme mesure de *l'hydrophobicité* de la surface basale. Plus la valeur de *l'angle de contact est élevée*, plus la surface *basale est hydrophobe*. Si un liquide de faible énergie de surface mouille un solide, en donnant un angle de contact zéro, le travail d'adhésion  $W_{adhésion}^{SL}$  est supérieur au travail de cohésion  $W_{cohésion}^{LL}$  [2].

Dans plusieurs des applications industrielles, le duelle entre les deux propriétés de surface joue un rôle important. La propriété *hydrophile des bords* permet aux particules d'être dispersés dans les milieux aqueux, alors que la *propriété hydrophobe des surfaces basales* attire les substances hydrophobes. En général les interactions fortes entre argiles et composés lourds du pétrole diminuent la récupération de l'huile. Pour limiter les interactions, l'industriel fait des traitements avec des tensioactifs [3].

La littérature prétend que l'adsorption des faces basales serait le fait de cations en substitution dans les sites tétraédriques ou octaédriques. Une objection peut être formulée à l'encontre de cette affirmation, elle est liée à la description des liaisons de surface. De même, l'approche de type Brønsted ne permet pas d'inclure certaines réactions qui s'apparentent à des neutralisations, mais qui n'impliquent pas de transfert de proton. D'où la nécessité de

développer une approche de type Lewis qui affecte des capacités d'adsorption à des sites de surface qui ne sont pas impliqués dans un transfert de charge électrique, mais qui sont donneurs ou accepteurs d'électrons [4]. Ainsi, toute formation d'une liaison par coordinence (donneur-accepteur de doublet) constitue une réaction acido-basique dont le résultat est la formation d'une liaison de covalence.

### V.I - Composantes de l'énergie de surface [5]

L'énergie de surface est décomposée selon les énergies de type : énergies de Coulomb, Van de Waals (polarisation et polarisabilité) et d'hydrogène (échange d'électrons),...

L'énergie de type Coulombienne se compose de :

- interaction entre une surface chargée et un milieu chargé ou polarisable,
- la surface est caractérisée par son potentiel électrocinétique appelé potentiel zêta,
- la relation entre ce potentiel  $\xi$  et l'énergie de l'interface dépend de deux milieux,
- cette énergie influence fortement les interfaces avec les liquides très polaires comme l'eau et est négligeable en milieu non polaire ou avec des surfaces non chargées,
- elle influence peu l'angle de contact d'une goutte d'eau sur la surface sauf pour les surfaces amphotères.

L'énergie de surface de type Van der Waals :

• les composantes de dispersion (London), d'induction (Debye) et dipolaires (Keesom) sont additives,

- l'énergie varie en  $1/r^6$  ;

Energie des interactions « Hydrogènes » :

- on définit deux types d'énergie :

L'énergie de type «hydrogène» ou «acide-base» de surface d'un solide est lui même composé de deux termes non additifs :

$$\gamma_s^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (V-1)$$

$\gamma_s^+$  : acide de Lewis (accepteurs d'électrons),  $\gamma_s^-$  : base de Lewis (donneurs d'électrons)

L'énergie totale d'une surface est alors :

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} = \gamma_s^{D(LW)} + \gamma_s^{P(AB)} \quad (V-2)$$

### V.2 - Energie d'interface

Soit deux surfaces i et j de matériaux différents mises en contact pour former une interface, l'énergie de surface de chaque surface est de la forme:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} \quad (V-3)$$

L'énergie de surface de l'interface est la somme de l'énergie de surface de chaque surface moins un terme d'interaction:

$$\gamma_{ij} = \gamma_i^{LW} + \gamma_j^{LW} - 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-} - 2\sqrt{\gamma_j^+ \gamma_i^-} + 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} + 2\sqrt{\gamma_j^+ \gamma_j^-} - 2\sqrt{\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW}} \quad (V-4)$$

Soit :

$$\gamma_{ij} = (\sqrt{\gamma_i^{LW}} - \sqrt{\gamma_j^{LW}})^2 + 2(\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} + \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_j^-} - \sqrt{\gamma_j^+ \gamma_i^-} - \sqrt{\gamma_i^+ \gamma_j^-}) \quad (V-5)$$

Selon la loi de Young-Dupré relative à l'angle de contact d'une goutte de liquide sur une surface, on peut écrire :

$$(1 + \cos\theta)\gamma_L = 2(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-}) \quad (V-6)$$

Chacune des composantes de l'énergie totale de surface du solide pourra être déterminée par la mesure d'angles de contacts. Cette relation montre que, pour caractériser l'énergie de surface d'un solide, il faut donc :

- Mesurer l'angle de contact formé par une goutte d'un liquide apolaire ( $\gamma_L = \gamma_L^{LW}$ ,  $\gamma_L^+ = \gamma_L^- = 0$ ), ce qui permet de déterminer  $\gamma_S^{LW}$  [6, 7,8].
- Mesurer l'angle de contact avec deux liquides polaires, distincts, et parfaitement caractérisés ( $\gamma_L^{LW}$ ,  $\gamma_L^+$  et  $\gamma_L^-$  connus) ce qui permet, par la résolution d'un système d'équation à deux inconnues, de déterminer  $\gamma_S^+$  et  $\gamma_S^-$  à partir de l'équation (V-6). Parmi les principales méthodes d'obtention de l'énergie de surface, il existe deux approches pour la détermination de l'énergie de surface des poudres. La première, basée sur l'adsorption gazeuse (isothermes d'adsorption ou chromatographie en phase gazeuse inverse), permet d'accéder directement à l'énergie de surface, en s'affranchissant de la détermination d'angles de contact. La seconde approche, retenue dans cette étude, est fondée sur la mouillabilité et demande au préalable la mesure ou le calcul des angles de contact des liquides polaires ou apolaires [9].

### V.3 - Détermination de la composante dispersive $\gamma_S^D$ de l'énergie de surface

Découvert par London en 1930 [10,11], l'effet est dû au processus d'induction du champ d'un dipôle instantané d'une molécule sur la molécule voisine distante de  $r_0$ . Elle correspond à l'énergie d'interaction entre un dipôle instantané et un dipôle induit fonction des premiers potentiels d'ionisations  $I$  et des polarisabilités des deux molécules.

$$U_{London} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{I_1 I_2 \alpha_1 \alpha_2}{(I_1 + I_2)} \cdot \frac{1}{r_0^6} \quad (V-7)$$

Où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide. Cette énergie de dispersion varie entre de 0,08 et 40 KJ/mole.

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} \quad (V-8)$$

$$\text{Avec } \gamma_s^{LW} = \gamma_s^{Debye} + \gamma_s^{Keesom} + \gamma_s^{London} \quad (V-9)$$

Lifshitz considère qu'en l'absence de liaisons fortes (ioniques, covalentes...) et pour des systèmes macroscopiques, l'énergie de surface d'un solide peut se décomposer en deux termes: la composante de Lifshitz-Van Der Waals,  $\gamma_s^{LW}$  qui résulte des forces de Van der Waals (London, Keesom, Debye) et la composante acide-base,  $\gamma_s^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-}$  [24].

#### V.4 - Détermination de la composante non dispersive $\gamma_s^{ND}$ de l'énergie de surface

Elle fait intervenir deux effets :

- **Effet d'orientation de Keesom** [12] qui résulte du champ du dipôle électrique d'une molécule sur l'orientation des autres dipôles. L'énergie d'interaction dipôle-dipôle (orientation aléatoire) est décrite par l'équation :

$$U_{Keesom} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} \cdot \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3KT} \cdot \frac{1}{r_0^6} \quad (V-10)$$

Avec :  $\mu$  - le moment dipolaire permanent ; K - la constante de Boltzmann ; T- la température absolue.

- **Effet d'induction de Debye** [10] qui fait intervenir la polarisabilité  $\alpha$  des molécules, c'est-à-dire la faculté de ces molécules à acquérir un moment dipolaire induit sous l'action d'un champ électrique local. L'énergie d'interaction dipôle-dipôle induit s'exprime par la relation:

$$U_{Debye} = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} \cdot \frac{\alpha_1 \mu_1^2 + \alpha_2 \mu_2^2}{r_0^6} \quad (V-11)$$

#### Effet de l'interaction acide-base

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux [4].

On peut distinguer deux types d'acido-basicité :

##### a) L'acido-basicité au sens de Brönsted

Lorsque les sites superficiels X-OH possèdent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes :



Où  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$  sont les constantes de ces équilibres.

En milieu acide, c'est l'espèce  $X-OH_2^+$  qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est  $X-O^-$ . En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière de pH pour laquelle les proportions en  $X-OH_2^+$  et  $X-O^-$  sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation suivante [10]:

$$pH_{(P.C.N)} = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2}) \quad (V-14)$$

### b) L'acido-basicité au sens de Lewis

S'il est banal de rappeler qu'un acide, au sens de Brönsted, s'identifie à une substance susceptible de libérer un proton, il n'est peut-être pas inutile d'explicitier la conception de Lewis dans son extension à l'acidité superficielle. Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et fonctionnant comme une base. Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base  $OH^-$ , donneur d'électrons, ou à un autre donneur  $L^-$ , base plus forte, selon l'équilibre suivant:



D'après la littérature, les phénomènes d'adsorption ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses qui sont constituées de liaisons coupées. L'approche communément admise est une approche de type Brönsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules argileuses. Ainsi, les atomes de silicium de bordure fixeraient des groupements  $OH^-$  pour donner des entités silanols (Si-OH) ionisables ayant un comportement acide ( $Si-O^-/H^+$ ). Les atomes d'aluminium de bordure, à caractère plutôt amphotère, fixeraient des protons  $H^+$  ou des ions hydroxyle  $OH^-$  [4].

Les effets dus aux interactions acide-base [14] au sens de Lewis [15], ou donneur-accepteur d'électrons, résultent de l'attraction entre deux surfaces de caractère acido-basique différent. C'est l'approche la plus récente dans le domaine des forces non dispersives, d'où l'approche des orbitales frontières :

- un acide est une espèce employant un orbital vide pour initier une réaction ou interagir (la LUMO, orbitale moléculaire non occupée de plus basse énergie)
- une base est une espèce employant une orbitale doublement occupée pour initier une réaction ou interagir (la HOMO, orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie).

Les interactions intermoléculaires entre deux surfaces peuvent être ainsi envisagées selon le concept de Drago, valable aussi en solution ou celui de Gutmann [10]. Notons que les liaisons hydrogènes ne constituent qu'un cas particulier de ces liaisons de type acide-base.

$$\gamma_S^{ND} = \gamma_S^P = \gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \cdot \gamma_S^-} \quad (V-16)$$

(**P** désigne polaire), (**ND** désigne non dispersive), (**AB** désigne acido-basique).

### V.5 - Détermination de l'énergie ou travail d'adhésion $W_{SL}^{ND}$

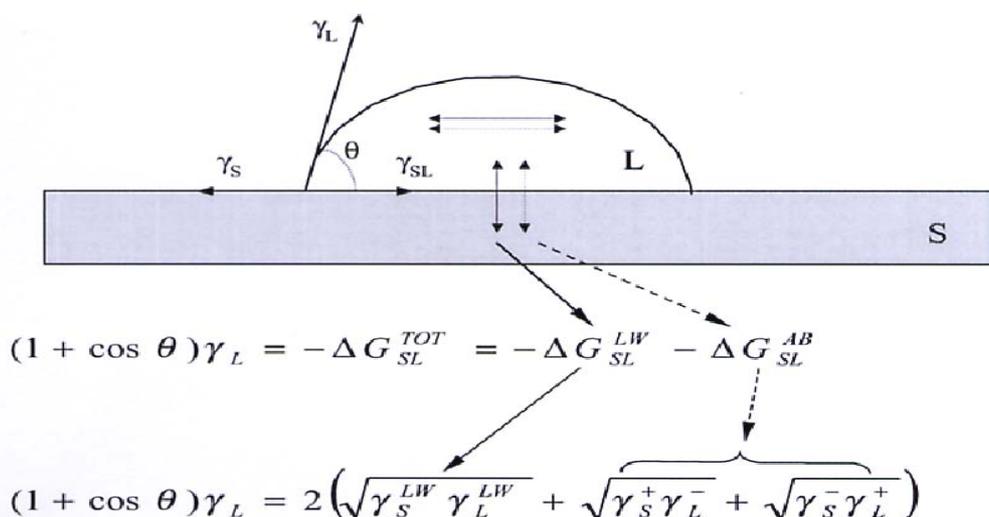
Cette méthode dérive des concepts de Girifalco et Good [13] et de Fowkes [1]. Si nous considérons le contact solide/liquide selon le modèle de Young, l'énergie réversible d'adhésion solide/liquide  $W_{SL}^{ND}$  est donné par la relation:

$$W_{Argile-H_2O}^{ND} = W_{Argile-H_2O}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_{H_2O}^{ND} \cdot \gamma_{Argile}^{ND}} \quad (V-17)$$

Cette équation permet de calculer  $W_{Argile-H_2O}^{ND}$  ou  $W_{SL}^{ND}$  [16].

Par ailleurs, l'énergie réversible d'adhésion solide/liquide peut être exprimée par la somme des énergies d'interactions dues d'une part aux forces de dispersions de London  $I_{SL}^D$  et d'autre part, aux forces d'interactions polaires  $I_{SL}^P$  soit:

$$W_{SL}^{ND} = I_{SL}^D + I_{SL}^P \quad (V-18)$$



**Figure V.1**– Energies d'adhésion et de cohésion selon Van Oss-Chaudhury-Good (OCG).

Représentation schématique de l'angle de contact formé entre une gouttelette d'un liquide et une surface solide. L'angle  $\cos \theta$  est mesuré, à l'équilibre, entre les molécules du liquide L (flèches horizontales) et adhérence entre le liquide L et le solide S (flèches verticales). Les énergies apolaires sont indiquées par des lignes et flèches horizontales ou verticales sur le solide ; les énergies polaires (de base d'acide de Lewis) sont montrées par les lignes à tiret et les flèches horizontales ou verticales (d'après C.J.Van Oss) [2,17].

L'équation de Young- Dupré s'écrit:

$$\Delta G^{Totale} = \Delta G_{SL}^{LW} + \Delta G_{SL}^{AB} + \Delta G_{SL}^{EL} = \gamma_{SL} - \gamma_S - \gamma_L \quad (V-19)$$

Où: LW désigne (Lifshitz-Van Der Waals), AB (acido-basique), EL (propriétés électrostatiques de surface) et SL (liquide au contact du solide).

### **Equations de calcul :**

L'équation de Young relie les diverses composantes de l'énergie de surface d'un solide ( $\gamma_S^{LW}, \gamma_S^+, \gamma_S^-$ ) aux composantes de la tension superficielle de divers liquides dont on connaît les propriétés et à l'angle de contact à l'interface solide/liquide.

### **Argiles non couvertes:**

$$\gamma_{\alpha\text{-Bromonaphtalène}}(1 + \cos\theta_{\alpha\text{-Bromonaphtalène}}) = 2\sqrt{\gamma_{\alpha\text{-Bromonaphtalène}}^D \cdot \gamma_{Argile}^D} \quad (V-20)$$

Cette équation permet de calculer  $\gamma_{Argile}^D$  (notée  $\gamma_S^D$  mesurée en utilisant le  $\alpha$ -Bromonaphtalène).

$$\gamma_{H_2O}(1 + \cos\theta_{H_2O}) = 2\sqrt{\gamma_{H_2O}^D \cdot \gamma_{Argile}^D} + 2\sqrt{\gamma_{H_2O}^{ND} \cdot \gamma_{Argile}^{ND}} \quad (V-21)$$

Cette équation permet de calculer  $\gamma_{Argile}^{ND}$  (notée  $\gamma_S^{ND}$  mesurée en utilisant l'eau),

$$W_{Argile-H_2O}^{ND} = W_{Argile-H_2O}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_{H_2O}^{ND} \cdot \gamma_{Argile}^{ND}} \quad (V - 22)$$

Cette équation permet de déduire  $W_{SL}^{ND}$  (argile-eau),

$$\gamma_{Formamide}(1 + \cos\theta_{Formamide}) = 2\sqrt{\gamma_{Formamide}^D \cdot \gamma_{Argile}^D} + 2\sqrt{\gamma_{Formamide}^{ND} \cdot \gamma_{Argile}^{ND}} \quad (V-23)$$

Cette équation permet de calculer  $\gamma_S^{ND}$  (mesurée avec la Formamide). A partir de l'équation (V- 6) et connaissant  $\gamma_S^{ND}$  (mesurée avec l'eau et la Formamide), on peut, par résolution d'un système de deux équations à deux inconnues, déduire  $\gamma_S^+$  et  $\gamma_S^-$ , avec  $\gamma_S^+$ : Effet accepteur d'électrons,  $\gamma_S^-$ : Effet donneur d'électrons.

$$W_{Argile-Formamide}^{ND} = W_{Argile-Formamide}^{AB} = 2\sqrt{\gamma_{Formamide}^{ND} \cdot \gamma_{Argile}^{ND}} \quad (V - 24)$$

Cette équation permet de déduire  $W_{Argile-Formamide}^{ND}$ .

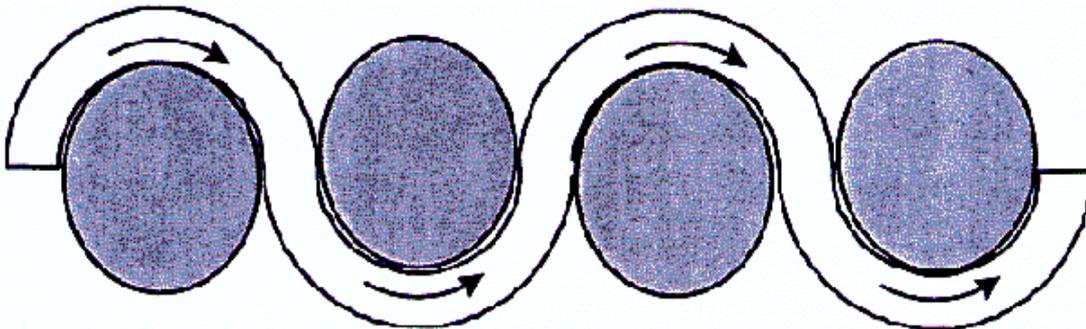
La colonne de poudre traversée par un liquide peut être considérée comme étant un réseau de capillaires. Ce qui signifie que l'angle à l'avancée correspond à l'angle de contact entre le solide et le liquide. En négligeant la contribution de la pression hydrostatique (h, petit) et la profondeur d'immersion L, l'équation de Washburn qui s'applique aux capillaires peut être écrite:

$$h^2 = \frac{r \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{2\eta} \cdot t \quad (\text{V-25})$$

Où : h est la hauteur de la montée du liquide, t est le temps,  $\gamma_L$  est l'énergie de surface du liquide, r est un paramètre lié au phénomène de tortuosité qui est à la base de l'existence de deux rayons de pore distincts, c'est le rayon poreux moyen des grains d'argile,  $\theta$  = angle de contact à l'avancée;  $\eta$  est la viscosité du liquide.

Le paramètre r est donné par l'expression  $r = \frac{R_D^2}{R_S}$ .

Avec :  $R_D$  - le rayon dynamique, défini comme étant le rayon du capillaire droit équivalent au pore réel ( $R_S$ ),  $R_S$  est le rayon statique (correspond au rayon géométrique du pore). Cette équivalence concerne le temps mis par un liquide pour parcourir la longueur L dans le capillaire droit, et la longueur  $L_e$  dans le capillaire tortueux. La tortuosité est alors le rapport  $L_e/L$  [10].



**Figure V.2** – Cheminement d'un liquide en ascension capillaire à travers un empilement de particules.

En fonction de C, r peut être réécrit de la manière suivante:

$$r = 2 \frac{C}{\varepsilon^2 (\pi R^2)^2} \quad (\text{V-26})$$

La relation qui lie la masse du liquide, appelée gain en masse, qui mouille l'argile à la hauteur de montée du liquide est donnée par l'équation:

$$m^2 = (\varepsilon \rho \pi R^2 h)^2 = \frac{r \cdot \varepsilon^2 \cdot (\pi R^2)^2 \cdot \gamma_L \cdot \rho^2 \cdot \cos \theta}{2\eta} \cdot t \quad (\text{V-27})$$

Où : m est la masse du liquide absorbée par le solide (en g), C est la constante capillaire propre à chaque argile (en  $\text{cm}^5$ ),  $\varepsilon$  est la porosité de la poudre compactée dans la colonne,

Le rayon interne R pour la colonne doit être remplacé par une quantité qui décrit l'orientation des microcapillaires, par conséquent le rayon capillaire est remplacé par la constante  $C = (\pi^2 \cdot r \cdot R^4 \cdot \varepsilon^2) / 2$ , (en  $\text{cm}^5$ ), propre à une poudre donnée.

A partir de la relation (19) on peut écrire que le gain en masse est :  $m^2 = \text{Pente} \cdot t$

L'incertitude sur la pente sera donc:  $\Delta p = p(2\Delta m/m)$

Où:  $\Delta m$  (d'après le manuel d'utilisation du **Krüs K12**) = 0,005g. La masse d'argile utilisée pour chaque essai est de = 0,4 g.

Beaucoup d'auteurs [11,18] préfèrent mesurer le gain de masse de la colonne généré par l'imbibition de la poudre par le liquide. Outre la plus grande précision apportée à la mesure du phénomène, cette technique permet de moyenniser les résultats sur l'ensemble des pores.

Cette relation, relative à un angle de contact avançant (montée), est valable dans les conditions suivantes :

- écoulement laminaire du liquide tel que décrit par la loi de poiseuille,
- vitesse nulle à l'interface solide/liquide,
- aucune pression externe appliquée au système,
- pression hydrostatique négligée,
- la densité de la poudre est uniforme.

### **argiles couvertes d'asphaltènes**

Les asphaltènes sont solubles dans le  $\alpha$ -bromonaphtalène. Pour le calcul de  $\gamma_{Argile}^D$  on utilise le tricrésylphosphate. L'équation (16) sera remplacée par l'équation (24) et les autres équations restent valables.

$$\gamma_{Tricrésylphosphate} (1 + \cos \theta) = 2 \sqrt{\gamma_{Tricrésylphosphate}^D \cdot \gamma_{Argile}^D} \quad (\text{V-28})$$

Cette équation permet de calculer  $\gamma_S^D$  ou  $\gamma_{argile}^D$  pour les argiles couvertes d'asphaltènes.

### **V.6 - Mesure expérimentale (indirect) de l'angle de contact**

La méthode de mesure de l'angle de contact sur les poudres et les matériaux poreux, dont font partie les argiles, est basée sur le suivi de l'ascension capillaire de liquides organiques sur des colonnes ou tubes en verre et en application de l'équation de Washburn.

Les auteurs qui utilisent cette méthode [19, 20, 21] approchent le concept d'énergie de surface d'un solide d'une manière légèrement différente, basée sur la théorie de Lifshitz.

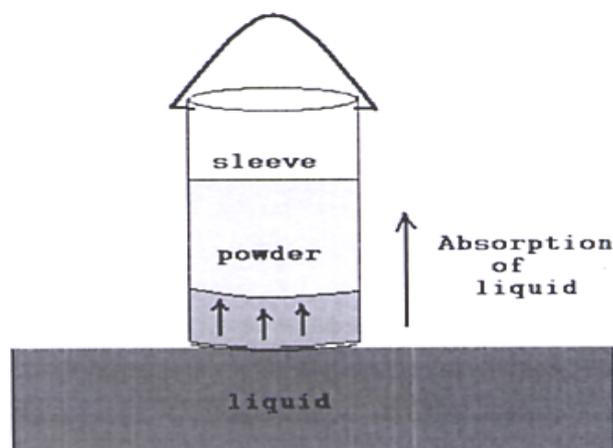
Chacune des composantes de l'énergie totale de surface du solide pourra être déterminée par la mesure d'angle de contact.

Pour contrôler la porosité de la colonne, les tubes sont remplis avec une même masse d'argile, tassée à la même hauteur, pour l'ensemble des liquides utilisées.

Le compactage de l'argile est une étape essentielle dans la montée capillaire, car il contrôle en grande partie la reproductibilité des mesures. A la fin du tassement, l'argile doit être suffisamment comprimée pour que la montée des liquides ne modifie pas l'agencement spatial des grains [23]. Toute modification de la taille des pores en cours de manipulation entraînerait une variation sur la valeur de  $C$  qui est défini dans l'équation de Washburn comme une constante.

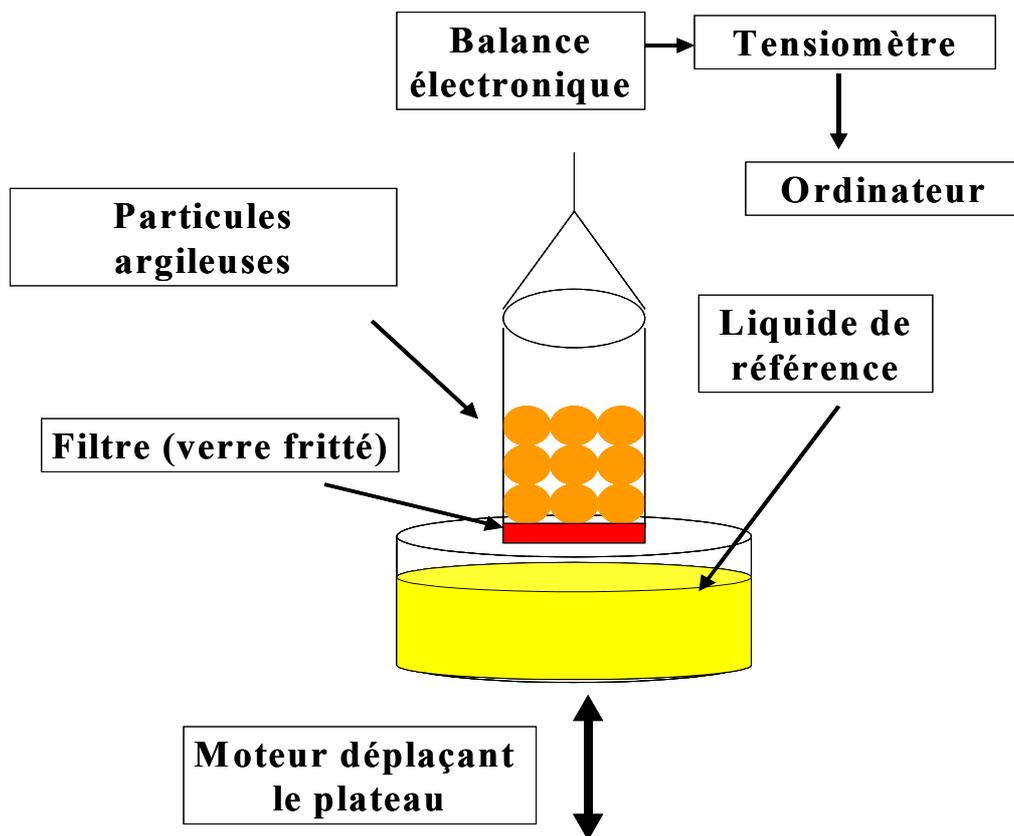
On effectue d'abord une mesure avec un liquide parfaitement mouillant (n-octane de tension superficielle basse), suffisamment visqueux pour que l'on ait un écoulement laminaire, nécessaire à l'obtention d'une courbe expérimentale parabolique (répondant à l'équation de Washburn) et dont l'angle à l'avancée est nul, ou on remplace  $\cos\theta$  par 1 ce qui permet de calculer la constante capillaire  $C$  [24].

Le module « angle de contact » du logiciel LabDesk™ pour le tensiomètre **Krüss K12** inclut plusieurs méthodes pour le calcul de l'énergie de surface, ainsi qu'une base de données de propriétés physiques pour de nombreux liquides nécessaires au calcul de l'énergie de surface. On utilise des mesures d'absorption pour déterminer l'énergie de surface d'échantillons sous forme de poudre. On remplit avec la poudre à étudier un porte-échantillon en verre de dimension ci-dessous, qui a la forme d'un tube et est équipé d'un fritté à sa base (une membrane géotextile, non-tissé, en polypropylène). Celui-ci est accroché à la balance. Une fois la mesure lancée, dès que le liquide entre en contact avec le bord inférieur du porte-échantillon, on enregistre la vitesse à laquelle la montée du liquide s'opère dans la colonne de poudre ; concrètement on mesure la prise de masse en fonction du temps.



**Figure V.3** – Schéma de l'ascension capillaire d'un liquide au contact d'une poudre.

La hauteur du tube ou colonne est  $h_{\text{tube}} = 61 \pm 0,03 \text{ mm}$ , le diamètre interne de la colonne est  $d_{\text{interne}} = 9,87 \pm 0,02 \text{ mm}$ , le diamètre externe de la colonne est  $d_{\text{externe}} = 12,06 \pm 0,02 \text{ mm}$ , la hauteur du fritté au fond de la colonne est de  $h_{\text{fritté}} = 4 \pm 0,03 \text{ mm}$ , la masse d'argile tassée dans la colonne est de  $0,4 \text{ g}$  et la hauteur correspondant à cette masse d'argile tassée est de  $h_{\text{colonne}} = 5 \pm 0,02 \text{ mm}$ .



**Figure V.4** – Dispositif expérimental utilisé (Krüss K12) [22].

Le tube est accroché au bras d'une électrobalance, à l'aide de deux picots, qui est relié à un processeur. Un calibrage préalable de la vitesse de déplacement de l'électrobalance est réalisé afin de supprimer l'effet de la flottabilité du tube pendant le déroulement de l'expérience.

Le plateau mobile contenant un becher de 25 ml de volume s'élève à une vitesse de 1mm/min. jusqu'à ce qu'il entre en contact avec le bas de la colonne. Dès contact, la formation d'un ménisque autour du tube ainsi que la montée du liquide dans le fritté provoquent une brusque variation de la masse détectée par l'électrobalance. L'acquisition des données temps-masse est réalisée toutes les secondes.

Parmi les précautions de manipulation et afin de ne pas fausser les résultats, la salle dans laquelle se trouve le système (**Krüis K12**) est régulée en température, les différents caractéristiques physiques ( $\rho$ ,  $\eta$ ,  $\gamma_L$ ) variant sensiblement. L'ensemble des expériences se déroule à  $20 \pm 3^\circ\text{C}$ .

**Tableau V.1- Propriétés des différents liquides utilisés (à  $20^\circ\text{C}$ ) [10].**

<b>Liquides</b>	$\gamma_L$ ( $\text{mN.m}^{-1}$ )	$\gamma_L^D$ ( $\text{mN.m}^{-1}$ )	$\gamma_L^{ND}$ ( $\text{mN.m}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{Kg.m}^{-3}$ )	$\eta$ ( <i>Poise</i> )*	$\gamma_L^+$ ( $\text{mN.m}^{-1}$ )	$\gamma_L^-$ ( $\text{mN.m}^{-1}$ )
<b>Octane</b>	<b>21,8</b>	<b>21,8</b>	<b>0</b>	<b>0,702</b>	<b>0,060</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b><math>\alpha</math>-bromonaphtalène</b>	<b>44,4</b>	<b>44,4</b>	<b>0</b>	<b>1,483</b>	<b>0,049</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Eau</b>	<b>72,8</b>	<b>21,8</b>	<b>51</b>	<b>0,998</b>	<b>0,010</b>	<b>25,5</b>	<b>25,5</b>
<b>Formamide</b>	<b>58</b>	<b>39</b>	<b>19</b>	<b>1,133</b>	<b>0,038</b>	<b>2,28</b>	<b>39,6</b>
<b>Tricrésylphosphate</b>	<b>40,9</b>	<b>39,2</b>	<b>0</b>	<b>1,168</b>	<b>1,013</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

\*1 poise =  $0,1\text{N/m}^2.\text{s}$

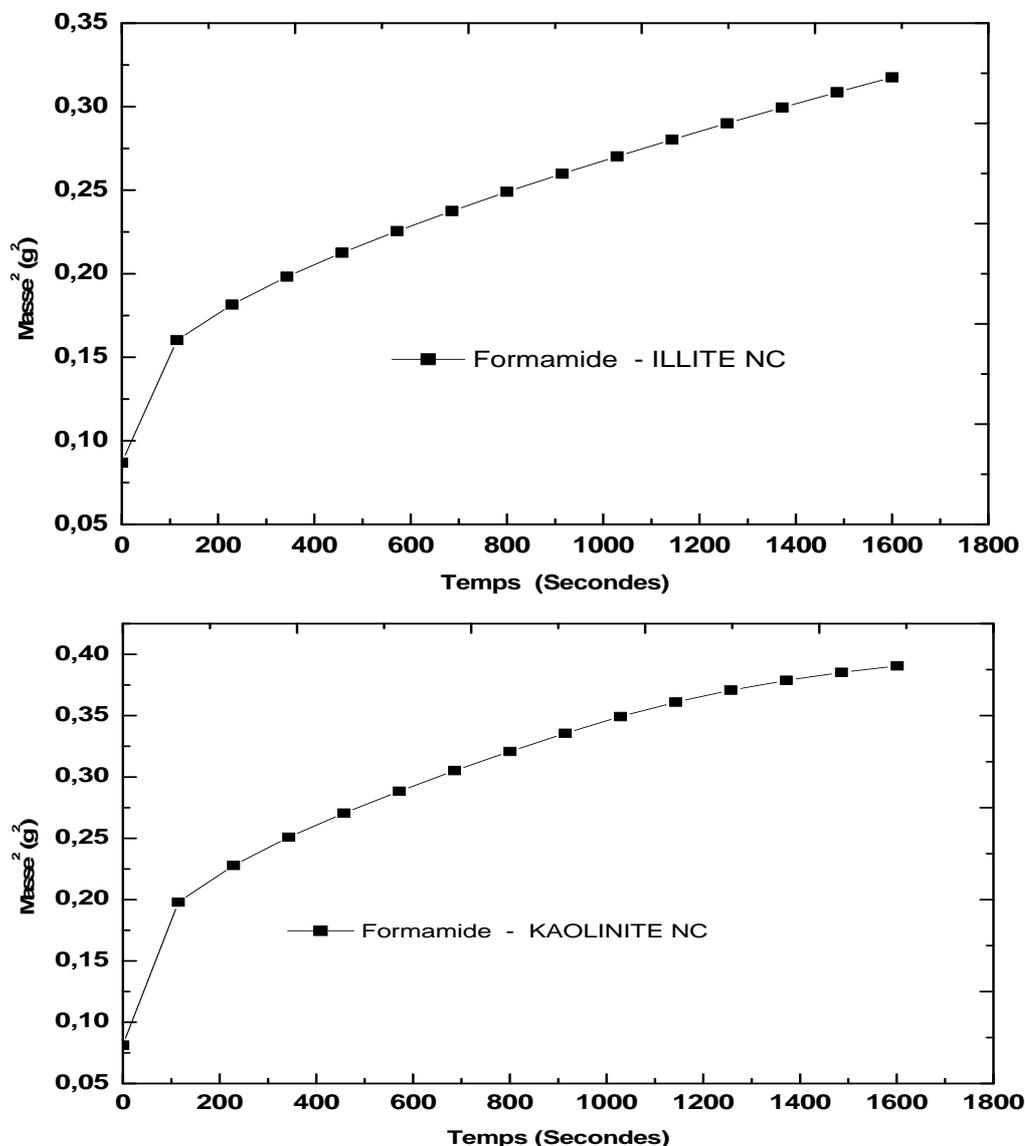
Les liquides utilisés au cours de cette étude sont classés en trois groupes : les alcanes, liquides totalement mouillants, permettent la détermination du paramètre géométrique C (en  $\text{cm}^5$ ) ; les liquides apolaires permettent de calculer les composantes dispersives de l'énergie de surface, les liquides polaires sont utilisés pour obtenir les composantes non dispersives de l'énergie de surface. En outre, aucun d'entre eux ne réagit avec les argiles (ni dissolution ni réaction chimique). Le volume du liquide de test dans le Becher doit être  $\geq 17$  ml.

Tous les liquides organiques utilisés dans nos essais sont fournis par Aldrich Chemical Company (pureté  $> 99,5\%$ ).

Les liquides apolaires agissent avec la surface par des interactions de types Van der Waals, les liquides polaires agissent par des liaisons hydrogènes.

Dans ces expériences, une quantité connue de poudre d'argile a été placée dans le tube de verre ayant un diamètre interne de 9,87 mm, par tapement manuel et par un cylindre en aluminium ayant un diamètre proche du diamètre interne du tube. La partie inférieure du tube est fermée avec un fritté de verre. Le tube a été toujours rempli à la même hauteur avec le même poids de l'échantillon (paquet uniforme et constant des particules). Le tube est placé debout dans le liquide de mouillage, et la hauteur de mouillage est mesurée en fonction du temps. Avant de recommencer les essais avec un autre liquide, le tube est mouillé avec le

liquide a étudié, rincé avec de l'acétone et séché dans un four à 105°C avant de mettre la poudre d'argile .Les mesures ont été reconduites trois fois pour un même échantillon, un essai et un même liquide afin de vérifier la reproductibilité.



**Figure V.5** – Exemples de courbes obtenues lors de l'ascension capillaire du formamide au contact de la kaolinite et l'illite non couvertes expliquant les difficultés rencontrées avec ce liquide lors de son ascension.

La valeur de l'angle de contact est le plus souvent employé comme mesure de l'hydrophobicité extérieur. Plus la valeur de l'angle de contact est élevée plus la surface externe est hydrophobe.

Le profil des courbes obtenues présente une évolution logarithmique (figure V.6). Le gain de masse résultant de la rapide montée du liquide dans le fritté est noté  $m_0$ . Le gain de

masse résultant du premier contact liquide-poudre est enregistré sur la (région 1) de même que la montée plus lente dans la poudre (région 3). Une zone de transition (région 2) permet de passer d'une zone à l'autre.

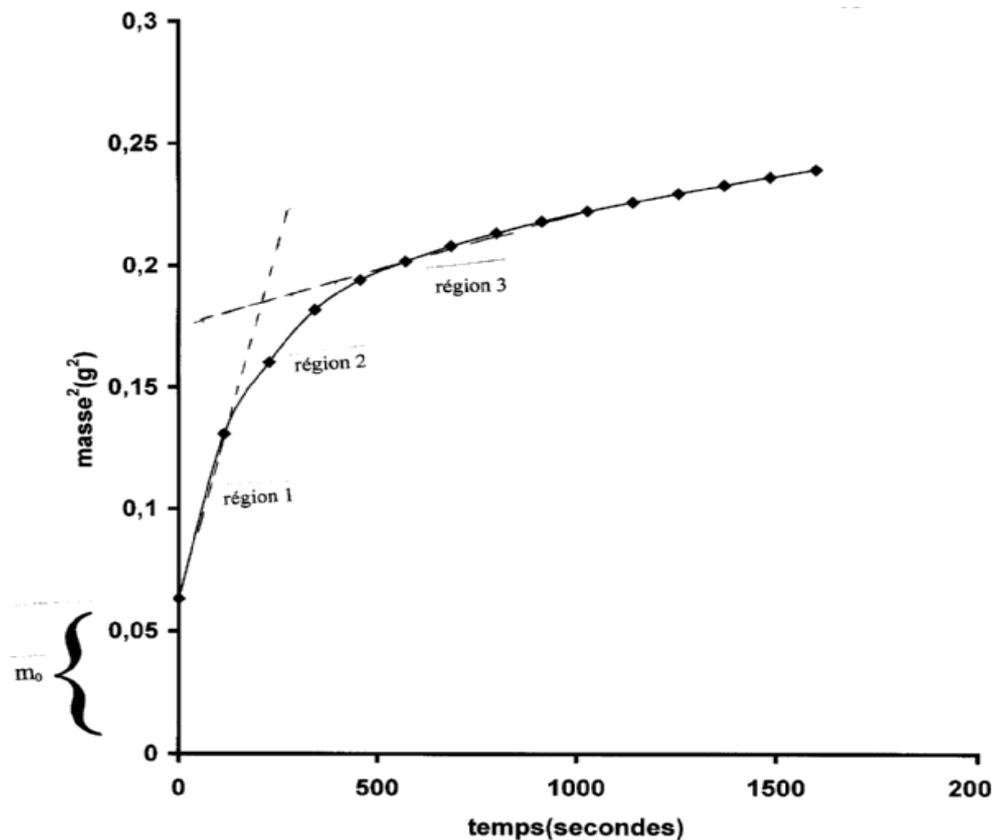


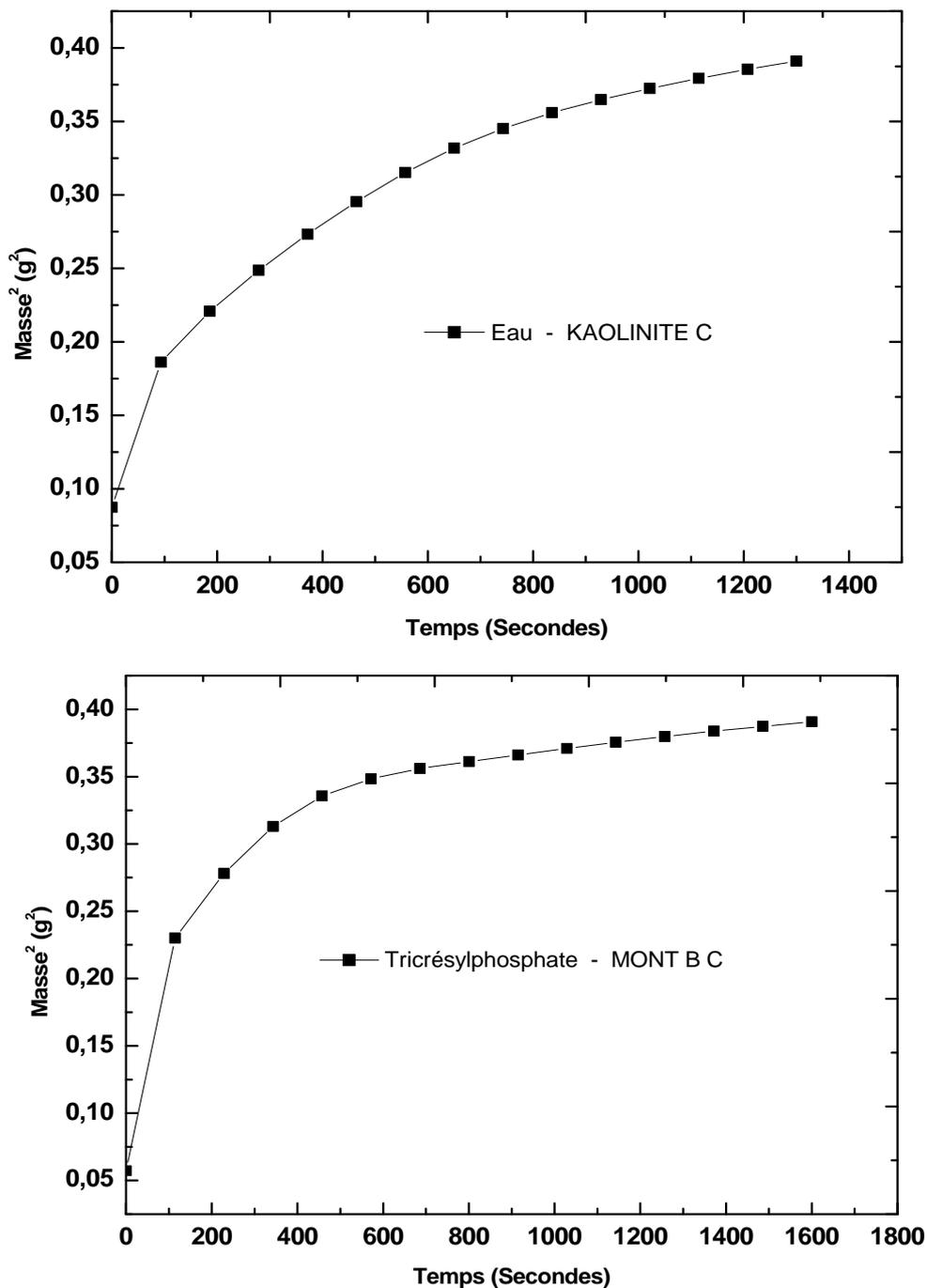
Figure V.6 – Profil des courbes obtenues.

Cette manière de calculer la pente est une source d'erreurs et d'incertitude, surtout lorsque la zone de transition (région 2) est moins marquée du fait d'une perméabilité sensiblement identique entre le fritté et la poudre compactée. Le début de la (région 3) est difficilement observable et les pentes calculées peuvent fortement varier suivant le domaine de calcul. Pour minimiser ces erreurs, on ne tiens compte que de la variation de masse associée à l'imprégnation de la poudre.

### Détermination de C

Un problème avec cette technique pourrait être l'incertitude liée à la détermination de C, il n'y a aucune garantie que la valeur de C déterminée avec un liquide complètement mouillant est la même que celle déterminée par un liquide moins mouillant. La reproductibilité des essais dépend également de la forme et de la taille des particules. Il faut

mentionner que la méthode utilisant l'équation de Washburn donne seulement des angles de contact avançant plutôt que des angles de contact d'équilibre.



**Figure V.7** – Exemples de courbes obtenues lors de l'ascension capillaire de l'eau au contact de la kaolinite couverte d'asphaltènes (en haut) et l'ascension capillaire du tricrésylphosphate au contact de la montmorillonite B couverte d'asphaltènes (en bas).

**Limites d'utilisation de l'équation de Washburn :**

La méthode impose au préalable la détermination du paramètre géométrique C, or on constate par l'utilisation d'un alcane considéré totalement mouillant les argiles (angle de contact égale

à 0) que cet angle dynamique est non nul et varie en fonction de la vitesse d'ascension du liquide, ce qui induit une erreur sur le paramètre ainsi que sur les angles de contact [23].

**Tableau V.2 – Angles de contact des différents liquides sur les argiles représentatives.**

<b>Illite des Vosges *NC</b>	<b>Pente (<math>10^{-4}</math>, <math>g^2.s^{-1}</math>)</b>	<b><math>\theta</math> (Degrés)</b>	<b>C</b>
Octane	4,0 ± 0,1	–	2,26 . 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>5</sup> )
$\alpha$ -Bromonaphtalène	44,4 ± 1,11	71° ± 2°	–
Formamide	42,1 ± 1,05	68° ± <u>3,5°</u>	–
Eau	164 ± 4,1	91,3° ± 1,8°	–
<b>Illite des Vosges **C</b>	<b>Pente (<math>10^{-4}</math>, <math>g^2.s^{-1}</math>)</b>	<b><math>\theta</math> (Degrés)</b>	<b>C</b>
Octane	5,8 ± 0,15	–	3,22 . 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>5</sup> )
Tricrésylphosphate	1,8 ± 0,05	73,7° ± 3,33°	–
Formamide	59,9 ± 1,5	79° ± <u>6,14°</u>	–
Eau	233,5 ± 5,84	98,3° ± 0,58°	–
<b>Kaolinite de Ploemeur NC</b>	<b>Pente (<math>10^{-4}</math>, <math>g^2.s^{-1}</math>)</b>	<b><math>\theta</math> (Degrés)</b>	<b>C</b>
Octane	3,7 ± 0,09	–	2,05 . 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>5</sup> )
$\alpha$ -Bromonaphtalène	40 ± 1	46,2° ± <u>7,15°</u>	–
Formamide	38,2 ± 0,96	61,8° ± <u>7,65°</u>	–
Eau	148,6 ± 3,72	91° ± 4,72°	–
<b>Kaolinite de Ploemeur C</b>	<b>Pente (<math>10^{-4}</math>, <math>g^2.s^{-1}</math>)</b>	<b><math>\theta</math> (Degrés)</b>	<b>C</b>
Octane	4,8 ± 0,12	–	2,71 . 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>5</sup> )
Tricrésylphosphate	1,5 ± 0,04	52,8° ± 4,37°	–
Formamide	50,4 ± 1,26	71° ± <u>5,41°</u>	–
Eau	196,5 ± 4,91	97,5° ± 1,32°	–

<b>Montmorillonite A NC</b>	<b><i>Pente (10<sup>-4</sup>, g<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</i></b>	<b><i>θ (Degrés)</i></b>	<b>C</b>
Octane	2,6 ± 0,06	–	1,46 . 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>5</sup> )
α-Bromonaphtalène	28,5 ± 0,71	48,3° ± 6,66°	–
Formamide	7,2 ± 0,18	68° ± <u>4,09°</u>	–
Eau	105,9 ± 2,65	95,8° ± 2,57°	–
<b>Montmorillonite A C</b>	<b><i>Pente (10<sup>-4</sup>, g<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</i></b>	<b><i>θ (Degrés)</i></b>	<b>C</b>
Octane	2,7 ± 0,07	–	1,52 . 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>5</sup> )
Tricrésylphosphate	0,8 ± 0,02	52,7° ± 3,51°	–
Formamide	28,3 ± 0,71	71° ± <u>5,41°</u>	–
Eau	110,2 ± 2,76	97° ± 3,5°	–
<b>Montmorillonite B NC</b>	<b><i>Pente (10<sup>-4</sup>, g<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</i></b>	<b><i>θ (Degrés)</i></b>	<b>C</b>
Octane	3,5 ± 0,09	–	1,96 . 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>5</sup> )
α-Bromonaphtalène	38,2 ± 0,96	50,7° ± 7,01°	–
Formamide	36,5 ± 0,91	67,8° ± <u>6,82°</u>	–
Eau	162,1 ± 4,05	95,8° ± 1,89°	–
<b>Montmorillonite B C</b>	<b><i>Pente (10<sup>-4</sup>, g<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</i></b>	<b><i>θ (Degrés)</i></b>	<b>C</b>
Octane	3,6 ± 0,09	–	2,02 . 10 <sup>-8</sup> (cm <sup>5</sup> )
Tricrésylphosphate	1,1 ± 0,03	55,3° ± 5,84°	–
Formamide	37,6 ± 0,94	72,3° ± <u>7,11°</u>	–
Eau	146 ± 3,66	98° ± 1,73°	–

\*NC : Signifie non couverte, \*\*C : Signifie couverte.

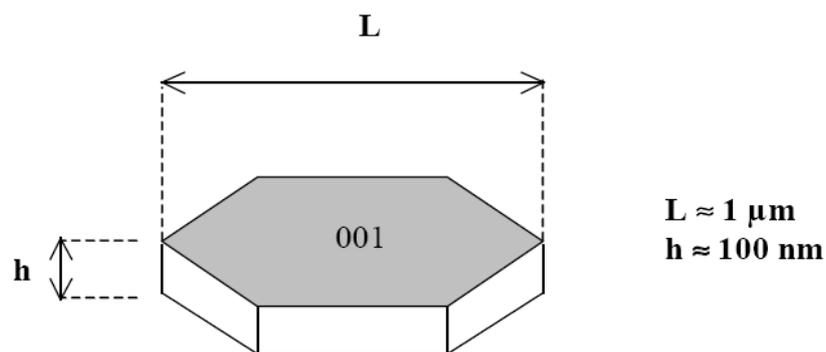
### V.7- Discussion des résultats obtenus

Les valeurs des angles de contact mesurés avec la technique d'ascension capillaire sur des poudres d'argiles sont présentées dans le tableau (V.2). Il faut mentionner que les angles de contact mesurés sont, dans de le cadre de notre étude, des angles de contact dynamique et non d'équilibres. Comme montré, les angles de contacts obtenus avec l'eau sur les argiles non couvertes sont très supérieurs à 90°. La montmorillonite B donne la valeur la plus élevée. Les données suggèrent que la surface de la montmorillonite B est moins hydrophobe que la surface de la montmorillonite A. Il faut noter que la reproductibilité des résultats avec l'eau

est difficile, écart supérieure à  $5^\circ$  sur les angles mesurés avec l'eau pour les argiles non couvertes, phénomène due probablement à la variation dans la valeur de  $C$ , de plus l'eau affecte plus la densité d'empilement des grains d'argiles dans le tube. Même phénomène pour la kaolinite et la montmorillonite B, non couvertes, où l'écart sur les angles mesurés avec la formamide dépasse  $7^\circ$ . Les angles de contact pour le  $\alpha$ -Bromonaphtalène et la formamide sont dans une gamme de  $45^\circ$  à  $70^\circ$  pour l'illite et la kaolinite. Pour les deux montmorillonites, non couvertes, ils sont dans la gamme de  $48^\circ$  à  $68^\circ$ . Plus la valeur de l'angle de contact est élevée, plus la surface basale est hydrophobe. Les valeurs de  $C$  obtenues sont calculées à partir des pentes, les différences observées entre les argiles, non couvertes, sont dues à la forme et à la taille des particules. Toute fois, on peut admettre que l'origine de l'argile, la taille des particules, la préparation, les techniques utilisés pour la préparation des argiles affectent l'hydrophobicité des surfaces et les valeurs des angles de contact mesurés [2,3].

Concernant la structuration des suspensions de montmorillonite, De Kretser et al. [26] concluent à une orientation aléatoire des feuillets en association bord-bord lors de la floculation et en association face-face lors de l'agrégation. Selon eux, l'association bord-face ne se produit pas.

La structure de la kaolinite à différentes échelles présente un comportement fractal. Pignon et al. [27] ont montré l'existence de zones organisées de quelques dizaines de nanomètres qui se combinent pour former des agrégats denses de tailles microniques et forment une structure tridimensionnelle continue.



**Figure V.8** - Structure d'une plaquette de kaolinite [27].

D'une façon générale, les cristaux d'argile peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces (figure V.8) : les faces basales (plans  $(00l)$ ) et les faces latérales (plans  $(hk0)$ ). Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Quel que

soit le type de feuillet (1/1, 2/1), l'équilibre des charges entre cations et anions n'est pas assuré sur les faces latérales.

**Tableau V.3 - Calculs de  $\gamma_S^{ND}$  et  $\gamma_S^{D(LW)}$  pour les argiles non couvertes.**

Argiles (non couvertes)	$\gamma_S^{ND(AB)}$ en (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S^{D(LW)}$ en (mJ/m <sup>2</sup> )
<b>Illite des Vosges</b>	<b><u>7</u></b>	<b><u>23</u></b>
Illite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	6	29
Illite de Hongrie	6	25
<b>Kaolinite de Ploemeur</b>	<b><u>4</u></b>	<b><u>34</u></b>
Kaolinite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	3	39
Kaolinite des Charentes $\phi < 2\mu\text{m}$	3	38
Kaolinite de Provins $\phi < 2\mu\text{m}$	3	34
<b>Montmorillonite A</b>	<b><u>3</u></b>	<b><u>33</u></b>
<b>Montmorillonite B</b>	<b><u>3</u></b>	<b><u>32</u></b>

**Tableau V.4 - Calculs de  $\gamma_S$ ,  $\gamma_S^+$  et  $\gamma_S^-$  en (mJ/m<sup>2</sup>) pour les argiles non couvertes.**

Argiles (non couvertes)	$\gamma_S$	$\gamma_S^+$	$\gamma_S^-$
<b>Illite des Vosges</b>	<b><u>30</u></b>	<b><u>2,19</u></b>	<b><u>5,59</u></b>
Illite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	35	2,31	3,90
Illite de Hongrie	31	2,19	4,11
<b>Kaolinite de Ploemeur</b>	<b><u>38</u></b>	<b><u>0,83</u></b>	<b><u>4,82</u></b>
Kaolinite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	42	0,56	4,02
Kaolinite des Charentes $\phi < 2\mu\text{m}$	41	0,67	3,36
Kaolinite de Provins $\phi > 2\mu\text{m}$	36	0,70	3,21
<b>Montmorillonite A</b>	<b><u>36</u></b>	<b><u>0,76</u></b>	<b><u>2,96</u></b>
<b>Montmorillonite B</b>	<b><u>35</u></b>	<b><u>0,69</u></b>	<b><u>3,26</u></b>

**Tableau V.5 - Calculs de  $\gamma_S^{ND}$  et  $\gamma_S^D$  pour les argiles couvertes d'asphaltènes.**

Argiles (couvertes d'asphaltènes)	$\gamma_S^{ND}$ en (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_S^D$ en (mJ/m <sup>2</sup> )
Illite des Vosges	<u>5</u>	<u>21</u>
Illite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	4	27
Illite de Hongrie	5	21
<b>Kaolinite de Ploemeur</b>	<b><u>3</u></b>	<b><u>30</u></b>
Kaolinite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	2	33
Kaolinite des Charentes $\phi < 2\mu\text{m}$	3	34
Kaolinite de Provins $\phi > 2\mu\text{m}$	3	29
<b>Montmorillonite A</b>	<b><u>3</u></b>	<b><u>30</u></b>
<b>Montmorillonite B</b>	<b><u>3</u></b>	<b><u>29</u></b>

**Tableau V.6 - Calculs de  $\gamma_S$ ,  $\gamma_S^+$  et  $\gamma_S^-$  en (mJ/m<sup>2</sup>) pour les argiles couvertes d'asphaltènes.**

Argiles (couvertes)	$\gamma_S$	$\gamma_S^+$	$\gamma_S^-$
Illite des Vosges	<u>26</u>	<u>0,83</u>	<u>7,53</u>
Illite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	31	0,86	4,65
Illite de Hongrie	26	0,69	9,06
<b>Kaolinite de Ploemeur</b>	<b><u>33</u></b>	<b><u>0,67</u></b>	<b><u>3,36</u></b>
Kaolinite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	36	0,46	2,17
Kaolinite des Charentes $\phi < 2\mu\text{m}$	37	0,52	1,92
Kaolinite de Provins $\phi < 2\mu\text{m}$	32	0,60	3,75
<b>Montmorillonite A</b>	<b><u>33</u></b>	<b><u>0,53</u></b>	<b><u>4,24</u></b>
<b>Montmorillonite B</b>	<b><u>32</u></b>	<b><u>0,59</u></b>	<b><u>3,81</u></b>

Les

résultats de calcul des composantes de l'énergie de surface pour les argiles d'asphaltènes couvertes et non couvertes sont regroupés dans les tableaux (V.3; V.4; V.5 et V.6). On constate que la composante de Lifshitz-van der Waals des kaolinites est nettement supérieure à celles des illites alors que les valeurs des composantes d'énergies de surfaces des deux montmorillonites sont intermédiaires entre les kaolinites et les illites. En effet, l'ensemble des

sites d'adsorption des surfaces latérales plus celui d'une des surfaces basales représentent 59% des sites totaux d'adsorption, ce qui correspond à la demande en dispersion de cette kaolinite (% de dispersion élevé). Cependant, cette raisonnement est basé sur une approche de type Brönsted, malgré l'absence de groupements ionisables sur les faces basales [25].

Ainsi chaque atome d'oxygène sur une surface basale siliceuse étant lié à deux atomes de silicium à ses deux doublets libres pour fixer des accepteurs d'électrons (cations ou hydrogène des molécules d'eau). De même, sur la surface basale alumineuse contenant le groupement OH, les liaisons O-H sont polarisées du fait de la différence d'électronégativité des atomes liés. Autrement dit, l'un des atomes, l'hydrogène, est accepteur d'électrons tandis que l'autre atome, l'oxygène, est donneur d'électrons. Cela entraîne la fixation de donneurs ou d'accepteurs selon l'atome considéré.

Quant à la surface latérale, elle est occupée par des atomes d'oxygène, plus volumineux et plus nombreux que les atomes de silicium ou d'aluminium. Après rupture de la liaison Si-O à caractère covalent, l'atome d'oxygène aura un électron célibataire. Cette rupture le long des couches nommées "plans basales", dominé principalement par la composante de Lifshitz-van der Waals ( $\gamma_S^{D(LW)}$ ), l'oxygène aura alors tendance à accepter un électron pour atteindre la structure électronique de l'octet [25]. Dans le cas de la rupture de la liaison Al-O (de bord) à caractère ionique marqué, l'atome d'oxygène qui est plus électronégatif que l'atome d'aluminium se retrouve avec deux doublets électroniques. Il aura tendance à interagir avec des accepteurs d'électrons qui peuvent être les atomes d'hydrogène appartenant aux molécules d'eau et/ou les cations.

On peut affirmer que les composantes totales d'énergies de surfaces ( $\gamma_S$ ) sur la surface basale des deux montmorillonites et des illites sont nettement inférieur à l'énergie totale de surface sur les bords (latérales). Quant aux composantes polaire ou acido-basique,  $\gamma_S^{ND(AB)}$ , on s'attendait à ce que les surfaces les plus hydrophobes (kaolinites) auront les composantes les moins élevées (tableau V.3).

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que la surface de la kaolinite est à prédominance basique mais il y a également des emplacements acides à la surface. Les surfaces basales sont faiblement basique ( $\gamma_S^-$  **des illites**  $>$   $\gamma_S^-$  **des kaolinites**  $>$   $\gamma_S^-$  **des deux montmorillonites**) et que les surfaces latérales ont un caractère acide ( $\gamma_S^+$  **des illites**  $>$   $\gamma_S^+$  **des kaolinites**  $>$   $\gamma_S^+$  **des deux montmorillonites**). Pour l'ensemble des argiles, couvertes d'asphaltènes ou non, les valeurs de  $\gamma_S^-$  sont très supérieurs à  $\gamma_S^+$ , ce qui permet de conclure

que les surfaces des solides étudiées sont faiblement hydrophobe [29]. On s'attendait à ce que l'énergie de surface  $\gamma_s$  des kaolinites (beaucoup plus hydrophobes) soit inférieure à celles des illites et des deux montmorillonites, ce résultat " anormale" peut être attribué aux naonorugosités des particules dans le tube, et les écarts observés pour la formamide (7°) et l'eau (4,72°) sont les plus élevés (les fluctuations sur  $\gamma_s$  sont dues aux valeurs de  $\gamma_s^{ND}$  calculées avec la formamide). *La propriété hydrophile des bords* permet aux particules d'être dispersés dans les milieux aqueux, alors que la *propriété hydrophobe des surfaces basales* attirent les substances hydrophobes, ainsi la kaolinite, non couverte, a besoin d'une énergie élevée (93%) pour être dispersée en milieu aqueux, vient ensuite les deux montmorillonites (92%) et enfin les illites (83%). Les énergies de dispersions diminuent quand les argiles sont couvertes d'asphaltènes. La valeur du % de dispersion augmente pour les kaolinites qui deviennent plus hydrophobe, diminue pour les illites et les montmorillonites. D'après la littérature [4], les phénomènes d'adsorption ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses qui sont constituées de liaisons coupées. L'approche communément admise est une approche de type Brönsted.

**Tableau V.7 – Composantes dispersives et non dispersives des argiles représentatives et angles de contact des argiles au contact des liquides.**

<b>Argiles</b>	$\gamma_s^D$	$\gamma_s^{ND}$	$W_{SL}^{ND}$ Argile/ Formamide	$1 + \cos\theta$ Argile/Eau	$1 + \cos\theta$ Argile/ Bromonaphtalène	$1 + \cos\theta$ Argile/ Ticrésylphosphate
Illite des Vosges NC	<u>23</u>	<u>7</u>	38	0,98	1,32	–
Illite des Vosges C	<u>21</u>	<u>5</u>	19	0,86	–	1,28
Kaolinite de Ploemeur NC	<u>34</u>	<u>4</u>	29	0,98	1,69	–
Kaolinite de Ploemeur C	<u>30</u>	<u>3</u>	15	0,87	–	1,60
Montmorillonite A NC	<u>33</u>	<u>3</u>	25	0,89	1,66	–
Montmorillonite A C	<u>30</u>	<u>3</u>	15	0,88	–	1,60
Montmorillonite B NC	<u>32</u>	<u>3</u>	25	0,89	1,63	–
Montmorillonite B C	<u>29</u>	<u>3</u>	15	0,86	–	1,57

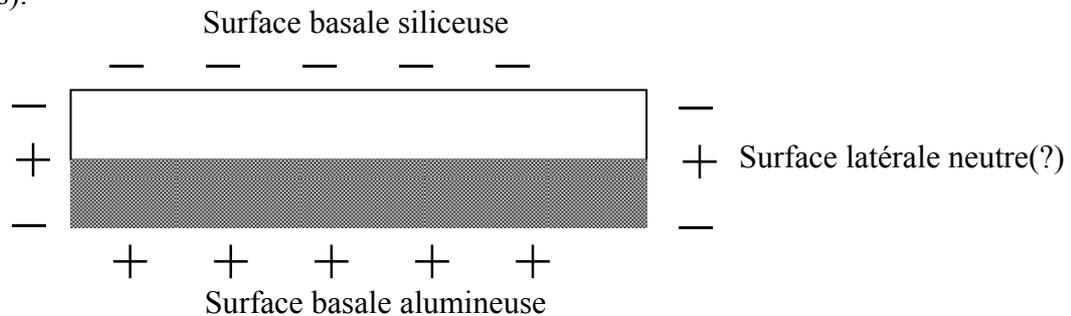
**Tableau V.8 – Calcul du pourcentage de dispersion et de non dispersion pour l'ensemble des argiles non couvertes retenues.**

Argiles (non couvertes)	<i>% Dispersion</i>	<i>% Non Dispersion</i>
Illite des Vosges	<u>77</u>	<u>23</u>
Illite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	83	17
Illite de Hongrie	81	19
<b>Kaolinite de Ploemeur</b>	<b><u>89</u></b>	<b><u>11</u></b>
Kaolinite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	93	7
Kaolinite des Charentes $\phi < 2\mu\text{m}$	93	7
Kaolinite de Provins $\phi < 2\mu\text{m}$	92	8
Montmorilloite A	<u>92</u>	<u>8</u>
Montmorillonite B	<u>91</u>	<u>9</u>

**Tableau V.9 - Calcul du pourcentage de dispersion et de non dispersion pour l'ensemble des argiles couvertes.**

Argiles (couvertes d'asphaltènes)	<i>% Dispersion</i>	<i>% Non Dispersion</i>
Illite des Vosges	<b><u>81</u></b>	<b><u>19</u></b>
Illite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	87	13
Illite de Hongrie	81	19
<b>Kaolinite de Ploemeur</b>	<b><u>91</u></b>	<b><u>9</u></b>
Kaolinite des Charentes $\phi > 2\mu\text{m}$	94	6
Kaolinite des Charentes $\phi < 2\mu\text{m}$	94	6
Kaolinite de Provins $\phi < 2\mu\text{m}$	91	9
Montmorillonite A	<u>91</u>	<u>9</u>
Montmorillonite B	<u>91</u>	<u>9</u>

Les résultats ont été évalués sur la base des interactions acide-base des deux surfaces (argile-asphaltènes). Il est évident que la connaissance des paramètres ou composantes de l'énergie de surface aide à comprendre les caractéristiques des surfaces externes des solides utilisés dans cette étude. La taille des particules influe aussi sur les propriétés de surface des argiles (kaolinites).



**Figure V.9** – *Etat de charge des surfaces d'une plaquette de kaolinite.*

Il est bien reconnu que les surfaces basales sont hydrophobes, alors que les surfaces de bord sont hydrophiles [6]. L'hydrophobicité des surfaces basales résulte du fait que les atomes exposés à la surface sont liés ensemble par des liens du siloxane (Si-O-Si) et, par conséquent, ne forment pas des liens hydrogènes fort avec l'eau. D'autres parts, Les surfaces de bord sont composées d'ions hydroxyles, de magnésium, de silicium et cations substitués qui subissent l'hydrolyse. En conséquence, les surfaces de bord sont hydrophiles, et peuvent former des lient fort avec l'hydrogène de l'eau et les substances polaires.

Les interactions acide-base jouent un rôle crucial dans le contrôle de ces interactions. L'approche standard pour déterminer l'énergie libre de surface des solides et l'énergie interfaciale entre deux surfaces en interaction, ou agissant l'une sur l'autre, est de faire des expériences de mouillage. La méthode de l'angle de contact est largement la plus répandue pour caractériser les propriétés externe des surfaces des solides.

Une kaolinite est caractérisée par un quasi absence de substitution aussi bien dans la couche tétraédrique qu'octaédrique. De plus, si l'on peut admettre que, pour les surfaces latérales des kaolinites, les liaisons sont effectivement coupées, il n'en est rien pour les surfaces basales. Or ces surfaces, comme l'a montré expérimentalement Carty - même si l'interprétation qu'il en donne est sujette à caution - peuvent interagir avec le milieu environnant. Cette affirmation est contraire à l'idée selon laquelle, seules les liaisons coupées sont impliquées dans les réactions d'adsorption [4,28].

L'illite et la montmorillonite, dont les plaquettes sont constituées de deux surfaces basales siliceuses, présentent toutes les deux des sites accepteurs de protons. La surface

latérale totale étant faible par rapport à la surface basale totale, ce sont les sites accepteurs de protons qui prédominent.

## **V.8 - Conclusion**

La méthode d'ascension capillaire présente un avantage principal qui réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire d'agglomérer préalablement les argiles dans l'eau. On évite ainsi la resédimentation préférentielle, ainsi que la formation de films imperméables gênant la montée capillaire. Elle présente aussi un inconvénient, qui est aussi un avantage. En effet, ces mesures d'angles de contact sont réalisées en présence de vapeur d'eau. C'est alors l'énergie macroscopique de surface du solide, proche des conditions naturelles, que l'on détermine. Ceci est donc particulièrement intéressant pour une approche de la mouillabilité des argiles dans les gisements.

La description et les propriétés de surface des argiles mettent en évidence la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux. Les substitutions, l'état d'empilement des feuillets et les impuretés sont susceptibles d'influencer les propriétés de surface des minéraux argileux. La plus importante de ces propriétés de surface est la capacité d'adsorber les substances minérales et organiques avec lesquelles ces matériaux sont en contact. Cette adsorption peut être de type moléculaire (complexation de surface) ou de type macroscopique (échangeur d'ions). Quel que soit le modèle utilisé pour interpréter les mécanismes d'adsorption des espèces chimiques en solution sur les minéraux argileux, il apparaît qu'interviennent à la fois les surfaces basales et latérales des plaquettes argileuses. Pour rendre compte des interactions entre les argiles et les espèces environnantes, nous admettons qu'il faut utiliser l'approche de Brønsted et également la description de Lewis.

## V.9 - Références bibliographiques

[1] **Fowkes, F.M.**

Attractive Forces at Interface: *Ind. Eng. Chem.*, 56(12), pp.40-52 (1964).

[2] **Giese, R.F.; Costanzo, P.M.; Van oss, C.J.**

The Surface Free Energies of Talc and Pyrophyllite: *Phys. Chem. Minerals*, 17, pp.611-616 (1991).

[3] **Li, Z.; Giese, R.F.; Van oss, C.J.; Yvon, J.; Cases, J.**

The Surface Thermodynamic Properties of Talc Treated with Octadecylamine: *J. Colloid Interface Sci.*, 156, pp.279-284 (1993).

[4] **Konan, K. L.**

Thèse de Doctorat : Université de Limoges, (2006).

[5] **Carre, A.**

Interface solide-Liquide : Phénomènes d'Interfaces-Agents de Surface. Ed. Technip, Paris, (1989).

[6] **Janczuk, B.; Bialopiotrowicz, T.B.**

Components of Surface Free Energy of Clay Minerals: *Clays Clay Minerals*, 36(3), pp.243-248(1988).

[7] **Chassin, P.; Jouanay, C.; Quiquampoix, H.**

Measurement of the Surface Free Energy of a Calcium-Montmorillonite: *Clay Minerals*, 21, pp.899-907 (1986).

[8] **Jouanay, C.; Chassin, P.**

Determination of the Surface Free Energy of Clay-Organic Complexes by Contact Angle Measurements: *Colloids Surfaces*, 27, pp.289 - 303 (1987).

[9] **Van oss, C.J.**

Acid-Base Interfacial Interactions in Aqueous Media: *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 78, pp.1- 49 (1993).

[10] **Seibold, A.**

Thèse de Doctorat : UHA, (1998).

[11] **Schultz, J. ; Tsutsumi, K. ; Donnet, J-B.**

Surface Properties of High-Energy Solids. I. Determination of the Dispersive Component of the Surface Energy of Mica and its Energy of Adhesion to Water and n-Alkanes: *J. Colloid Interface Sci.*, 59(2), pp.272-276 (1977).

**[12] Schultz, J.; Tsutsumi, K.; Donnet, J-B.**

Surface Properties of High-Energy Solids. I- Determination of the Non-Dispersive Component of the Surface Energy of Mica and its Energy of Adhesion to Polar Liquids: *J. Colloid Interface Sci.*, 59(2), pp.277-282 (1977).

**[13] Girifalco, L.A.; Good, R.J.**

A Theory of the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension: *J. Phys. Chem.*, 61, pp.904 - 909 (1957).

**[14] Drago, R.S.; Vogel, G.C.; Needham, T.E.**

A Four Parameter Equation for Predicting Enthalpies of Adduct Formation: *J. Amer. Soc.*, pp. 6014 - 6026 (1970).

**[15] Norris, J.; Giese, R.F.; Van Oss, C.J; Costanzo, P.M.,**

Hydrophobic Nature of Organo-Clays as a Lewis Acid/Base Phenomenon: *Clays Clay Miner.*, 40(3), pp.327- 333 (1994).

**[16] Jada, A.; Salou, M.**

Effects of the Asphaltene and Resin Contents of the Bitumen's on the Water-Bitumen Interface Properties: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 33, pp.185 - 193 (2002).

**[17] Van Oss, C. J.**

*Interfacial Forces in Aqueous Media: Marcel Decker Inc., New York, (1994).*

**[18] Van Oss, C.J.; Giese, R.F.; Li, Z.; Murphy, K.; Norris, J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J.**

Determination of Contact Angles and Pore Sizes of Porous Media by Column and Thin Layer Wicking: *J. Adhesion Sci.Technol.* 6(4), pp.413 - 428 (1992).

**[19] Washburn, E.W.**

The Dynamics of Capillary Flow: *Phys. Rev.*, 17, pp.273 - 283 (1921).

**[20] Van Oss, C.J.; Chaudhury, M.K.; Good, R.J.**

Interfacial Lifshitz-Van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems: *Chem. Rev.*, 88(6), pp.927- 941(1988).

**[21] Chibowski, E.; Holysz, L.**

Use of the Washburn Equation for Surface Free Energy Determination: *Langmuir*, 8(2), pp.710-716 (1992).

**[22] Jada, A.; Debih, H.**

Wettability Alteration of Clay Particles by Asphaltenes Adsorption, 4<sup>ème</sup> Colloque du GFA, Ile d'Oléron, France, 3-7 June (2006).

**[23] Kloubek, J.**

Development of Method for Surfaces Free Energy Determination Using Contact angles of Liquids on Solids: *Adv. Colloid Interface Sci.*, pp. 99 -142 (1992).

**[24] Kywok, D.Y.; Li, D.; Neumann, A.W.**

Evaluation of the Lifshitz-Van der Waals/Acid-Base. Approach to Determine Interfacial Tensions: *Langmuir*, 10(4), pp.1323- 1328 (1994).

**[25] Van oss, C.J.; Good, R.J.; Chaudhury, M.K.**

Additive and Non additive Surface Tension Components and Interpretation of Contact Angles: *Langmuir*, 4(4), pp.884 - 891 (1988).

**[26] De Kretser, R.G.; Scales, P.J.; Boger, D.V.**

Surface Chemistry-Rheology Inter-Relationships in Clay Suspensions: *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 137, pp.307 - 318 (1998).

**[27] Pignon, F., Magnin, A., Piau, J.-M.**

Thixotropic Behaviour of Clay Dispersions. Combinations of Scattering and Rheometric Techniques: *J. Rheol.* 42, 1349 - 1373 (1998).

**[28] Carty, W. M.**

The Colloidal Nature of Kaolinite: *American Ceramic Society Bulletin*, 77, pp.72-76(1999).

**[29] Costanzo, P.M.; Giese, R.F.; Van oss, C.J.**

Determination of the Acid-Base Characteristics of Clay Mineral Surfaces by Contact Angle Measurements. Implication for the Adsorption of Organic Solutes from Aqueous Media: *J. Adhesion Sci.Technol.*, 4(4), pp.267 - 275 (1990).

## Conclusion générale

D'une façon générale, les cristaux d'argiles peuvent être considérés comme des plaquettes possédant deux grands types de faces : les faces basales (plans  $(001)$ ) et les faces latérales (plans  $(hk0)$ ). Les faces basales sont les plus développées. Leurs limites externes interrompent des liaisons à la fois dans les couches tétraédriques et octaédriques. Quel que soit le type de feuillet (1/1, 2/1), l'équilibre des charge entre cations et anions n'est pas assuré sur les faces latérales.

Les argiles ont été sélectionnées en fonction de leur origine géologique. Ils ont été purifiés et caractérisés par des méthodes classiques d'analyse des minéraux (DRX, DSC, ATG, etc.). Dans l'optique plus spécifique de cette étude, nous les avons soumis à diverses analyses complémentaires. Nous avons décelé les différences importantes entre les illites, kaolinites et montmorillonites à partir des résultats suivants :

- Les kaolinites, de part leur structure, ont une face basale de type Al-OH acide et réactif, susceptible de jouer un rôle dans la rétention des asphaltènes, avec une composante de Lifshitz -Van der Waals de leur énergie de surface plus grande.
- Pour les illites, la possibilité de substitutions isomorphique en couche tétraédrique induit un déficit de charge électrique, d'où une capacité d'échange cationique élevée. Les cations de compensation utilisés ont la possibilité de s'hydrater (cations minéraux) ce qui conduit à des illites plus hydrophiles, donc une possibilité de fixer l'eau par hydratation
- Les argiles de type 1/1 présentent toutes une surface spécifique faible par rapport à celle obtenue pour les argiles de type 2/2. Les espacements basaux obtenus pour les feuillets des montmorillonites sont confirmés par le grand développement des réseaux microporeux et la grande surface spécifique, pour la montmorillonite A, alors que la montmorillonite B présente une surface spécifique faible, laissant penser, en plus de la présence de quartz, à une interstratification irrégulière des feuillets. De plus, la méthode BET ne met pas en jeu les interactions spécifiques, elle à donner des valeurs qui ne sont représentative que de la surface spécifique externe.
- Les différences observées dans la même famille peuvent être liée à la teneur en oxyde de fer. Les propriétés colloïdales des argiles des minéraux argileux dépendent aussi de la taille des particules argileuses qui doit être prise en compte et

c'est cette propriété qui permet aux autres caractéristiques (charge, structure, ...) de se manifester.

- Nous avons mis en évidence des défauts de structure influençant les propriétés de surface.
- Bien qu'elle soit controversée, la théorie d'Hofmann d'une structure en château de cartes basée sur des interactions bord/face est encore retenue par de nombreux auteurs pour expliquer leur comportement en milieu acide montmorillonites A et B). La floculation se produit aléatoirement en orientation face/face ou bord/bord et l'agrégation en orientation face/face.
- L'adsorption d'un tensioactif sur la surface d'argiles conduit généralement à une floculation ou dispersion a permet de mesurer les capacités d'échanges cationiques La stabilité colloïdale des argiles a été révélée par la détermination du PIE pour les différentes argiles étudiées montrant de plus les différences de comportements au contact des asphaltènes.
- Lorsque elles sont mises en suspension dans l'eau, les particules argileuses développent des charges électriques de surface, qui peuvent avoir plusieurs origines et se localisant sur les faces et les bords de la structure des différentes argiles étudiées. Les mesures de potentiel zêta ont permis une estimation de la charge de surface des argiles, permettant une confirmation des résultats obtenus pour les argiles non couvertes d'asphaltènes et après adsorption.

D'après la structure des minéraux, les phénomènes d'adsorption des asphaltènes ont montré que les argiles étudiées se comportent différemment vis-à-vis de l'huile. Les illites et les deux montmorillonites sont plus hydrophiles que les kaolinites. L'huile accompagnait la kaolinite tandis que l'illite, la montmorillonite et les autres minéraux étaient mouillés par la saumure. A la vue de ces résultats, l'hypothèse la plus appropriée est que les composés lourds du pétrole sont retenus plus par les argiles qui échangent des interactions de type liaisons H, donc par les kaolinites en déplaçant l'eau de la face basale alumineuse et la face latérale, mais pas des faces basales siliceuses des illites.

Les composantes dispersives et non dispersives, les énergies acide-base de Lewis montrent que les phénomènes d'adsorption font intervenir les surfaces basales et les surfaces latérales et que pour rendre compte des interactions entre les argiles et les espèces environnantes, nous admettons qu'il faut utiliser l'approche de Brønsted et également la description de Lewis.

Les résultats obtenus indiquent principalement quatre conséquences qui résultent de l'adsorption des asphaltènes sur les différentes argiles. Ainsi, après adsorption des asphaltènes, nous avons observé une diminution de la charge de surface, de l'énergie de surface, de la surface spécifique des argiles et une augmentation de la taille des particules. En outre, les particules argileuses initialement hydrophiles deviennent hydrophobes. Ce changement de mouillabilité des particules argileuses vis-à-vis de l'eau conduit à leur agrégation en particules plus volumineuses.

Le mécanisme d'interaction asphaltènes-argile fait intervenir les groupes polaires des composés et dépend de la nature de l'argile en contact. Enfin, l'ensemble des résultats indiquent l'existence d'une corrélation entre les propriétés de surface des argiles (charge de surface dans l'eau, angle de contact à l'interface argile-solvants organiques ou aqueux) et leurs propriétés adsorptives en présence d'asphaltènes.

## ملخص الأطروحة :

إن استغلال منابع النفط يتطلب معرفة البيئة التي يتواجد بها الخام، والواقع أنه يتمركز في صخور تسمى صخور حافظة تتمتع بخصائص منها التبلل والمسامية المسؤولة على حجز النفط وإبقائه داخل الآبار وبالتالي فهي تؤثر على مردودية الإنتاج. إن المنابع النفطية من صنف الصخور الرملية تتكون من طبقات. هذه الصخور تتكون من حبات الرمل محاطة بالطين الصلصالي. بالنسبة للصخور الحافظة المتكونة من صخور رملية طينية فإن الإسفلت (المكونات القطبية للبترو) تتميز بشدة على الكاولينيت، قليلا ما على الإيليت وباقي المكونات المعدنية للصخور. هذا الاختلاف في السلوك اتجاه الزيت النفطي يتعلق بالخصائص السطحية لأصناف الطين الصلصالي .

من جهة أخرى إن امتزاز الإسفلت على أصناف الطين الصلصالي يؤثر على تبلل الصخور ويقلل من تدفق النفط اتجاه الآبار. إن الهدف من هذا العمل هو إلقاء الضوء على الآلية التي يتم بها امتزاز الإسفلت على الطين الصلصالي وتأثيرها على تبلل الصخور .

خلال هذا العمل قمنا باختبار 3 أصناف من الطين الصلصالي، الكاولينيت، الإيليت والمونتموريونت بعد تنقيتهم، تشخيصهم وتمييزهم. وتشير النتائج المتحصلة عليها بصورة رئيسية إلى أربعة عواقب جراء امتزاز الإسفلت على أصناف الطين الصلصالي. مجموع النتائج تشير إلى وجود ترابط بين خصائص الطين الصلصالي ( الشحنة السطحية في وسط مائي، سعة التبادل الأيوني، زاوية الاتصال أو البلل للسطح الفاصل بين الطين الصلصالي- المذيبات العضوية أو المائية) وخصائصها الامتزاجية في وجود الإسفلت .

الكلمات المفتاحية : الإسفلت، الطين الصلصالي، تجميع ، الشحنة السطحية ، كمون السريان، ظاهرة الهجرة الكهربائية، البلل، زاوية الاتصال.

## Résumé de la thèse

L'exploitation d'un gisement pétrolier exige la connaissance de l'environnement dans lequel se situe le brut. Ce dernier est en effet contenue dans des roches, appelées roches réservoirs dont les propriétés de mouillabilité et de porosité sont responsable de la rétention du pétrole et influe donc sur le rendement de la production. Dans les gisements de type gréseux, les roches réservoirs sont constituées de grains de quartz cimentés par les argiles. Dans les roches réservoirs constitués de grès argileux, les asphaltènes (constituants polaires du pétrole) s'adsorbent fortement sur les kaolinites, faiblement sur les illites et les autres minéraux de la roche. Cette différence de comportement des argiles vis-à-vis de l'huile pétrolière est liée aux propriétés de surface des argiles. Par ailleurs, l'adsorption des asphaltènes sur les argiles modifie la mouillabilité de la roche et réduit l'écoulement du pétrole en direction du puits. L'objectif du présent travail est d'élucider le mécanisme par lequel l'adsorption des asphaltènes sur les argiles modifie la mouillabilité de la roche. Ainsi, au cours de ce travail nous avons utilisé trois types d'argile, kaolinites, illites et montmorillonites qui ont été purifiés et caractérisés. Les résultats obtenus indiquent principalement quatre conséquences qui résultent de l'adsorption des asphaltènes sur les argiles. L'ensemble des résultats indique l'existence d'une corrélation entre les propriétés de surface des argiles (charge de surface dans l'eau, capacité d'échange cationique, angle de contact à l'interface argile-solvants organique ou aqueux) et leurs propriétés adsorptives en présence des asphaltènes.

Mots clés : Asphaltènes, Argile, Agrégation, Charge de surface, Potentiel d'écoulement, Microélectrophorèse, Mouillabilité, Angle de contact.

## Summary of the thesis

The exploitation of an oil layer requires the knowledge of the environment in which the crude is located. This last is indeed contained in rocks, called rocks tanks for which the properties of wettability and porosity are responsible for the retention of oil and thus influences the output of the production. The layers of the sandy type, the rocks tanks consist of quartz grains cemented by clays. In the rocks tanks made up of clays sandstone, asphaltenes (constituent polar of oil) are strongly adsorbed on kaolinites, slightly on illites and other minerals of the rock. This difference in behaviour of clays towards oil of petrol is related to the properties of surface of clays elsewhere. The adsorption of asphaltenes on clays modifies the wettability of the rock and reduces the flow of oil in direction of well. The objective of this work is to elucidate the mechanism by which the adsorption of asphaltenes on clays modifies the wettability of the rock. Thus, during this work we used three types of clay, kaolinites, illites and montmorillonites which have been purified and characterized. The results obtained indicate mainly four consequences which result from the adsorption of asphaltenes on clays. The total of the results indicates the existence of a correlation between the properties of surface of clays (load of surface in water, capacity of exchange cation and contact angle to the interface clay-solvents organics or aqueous) and their adsorptive properties in the presence of asphaltenes.

Key words: Asphaltenes, Clay, Aggregation, Load of surface, Streaming potential, Microelectrophoresis, Wettability, Contact angle.