

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



Université Abderrahmane Mira de Bejaia

Faculté de Technologie

Département des Mines et géologie

Memoire de Fin d'Etudes

**En vue de l'obtention du Diplôme de Master 2
Filière : Génie Minier
Option : Valorisation des ressources minérales**

Présenté par

MENDJEL Tassadit

SIAD Amina

Thème

***Valorisation de la boue de forage pétrolier
dans le domaine des géomatériaux***

Soutenu le **12/06 /2018** devant le jury composé de:

Président	<i>M^{me} L. Ait Braham</i>	Professeur	U.A.M.Bejaia
Promoteur	<i>M^{me} N.Bouzidi</i>	MCA	U.A.M.Bejaia
Co-Promoteur	<i>M^{me} K.Bouguermouh</i>	Docteur	U.A.M.Bejaia
Examineur	<i>M^{me} S.Attil</i>	MCA	U.A.M.Bejaia

Promotion: 2017-2018

Remerciement

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de génie des procédés, **département de mine et géologie de la Faculté de technologie de l'Université A/Mira de Bejaia**. Il a été mené grâce à l'aide de très nombreuses personnes que nous voudrions ici remercier.

Nous tenons tout d'abord à remercier très sincèrement **M^{me} Bouzidi Nedjima**, à titre de promotrice qui nous a apporté tout le support pour la réalisation de ce mémoire. Aussi, un remerciement particulier et très chaleureux à **M^{me} Bouguermouh Karima** notre Co-promotrice qu'elle a été toujours prête à nous aider et à nous transmettre son expérience.

Nous tenons aussi à remercier les membres de jury composé de **M^{me} Attil Souad** et **M^{me} Ait Braham Laila** qui ont accepté la lourde tâche à jurer ce mémoire.

On remercie l'ensemble des membres du laboratoire **GP** de l'Université de Bejaia enseignants, chercheurs, étudiants ingénieurs de laboratoire surtout **Mr Benidri Lhassen** pour son aide et contribué à la réalisation de ce travail.

Nous adressons également notre remerciement à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation, aussi qu'à toute l'équipe du laboratoire de **Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP)**.

Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin afin de réaliser ce travail.

Merci a vous tous...

Dédicaces

*Je remercie le Bon Dieu pour le courage qu'il m'a offert durant mes études
Je dédie ce Modest travail :*

A la mémoire de ma très chère mère qui a souhaité vivre ce moment.

A mon père pour son soutien moral et finances.

A mes très chères sœur, honorables, aimables qui ont œuvré pour ma réussite, de par leur amour, leur soutiens, tous les sacrifices consentis et leur précieux conseils, pour toute leur assistance et leur présence dans ma vie, reçoivent à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mes frères, qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité Tout au long de toutes mes années d'étude.

A mon fiancé et ma belle famille pour leur soutien moral et tous leurs encouragements et conseils et leur soutien permanent.

*A celles qui partagent mes joies et mes peines : S.Lydia , A.Wardiya,
R.Imene, mes très chères de toujours.*

*En fin, je tiens à remercier infiniment mes amis: Y.Billal et B.Siham que
Sans vous deux, il est clair que ce mémoire n'aurait pas été pareille le soutien moral et physique qu'ils m'ont offert, merci pour avoir partagé en même temps les mêmes galères. Petite mention pour vous deux, l'absence de nos débats autour des analyses labo et de l'eau distillé « qui ne servent à rien mais qui sont cool », va créer un vide...*

A ma binôme S.Amina

Et Merci encore, à ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour....

M-Tassadit

Dédicaces

Avant tout, je remercie Dieu de nous avoir donné la force, la chance et la patience d'en arriver jusque-là.

Je dédie ce mémoire à

A ma très chère et douce mère, Mon très cher père à qui m'adresse au ciel les vœux les plus ardents pour la conservation de leur santé et de leur vie.

A mes chers frères : Yanis et Abderrahmane.

A mes chères sœurs : Nesrine et Loudmila.

A mon cherami Rahmani Belkacem.

A ma très cher cousine : Manel.

A ma collègue Sabrina et toute sa famille.

A mes chers amis (es) : Iméne, Ahmed et Dhiaa el Dine.

A tous les étudiantes de notre promotion.

S.AMINA

« *Une science a l'âge de ses instruments de mesure.* »

Gaston Bachelard (1884 - 1962)

Introduction générale

Introduction générale

Le XX^{ème} siècle est celui des grandes avancées technologiques. Le développement des activités industrielles s'est accompagné d'une nouvelle problématique, enjeu majeur pour le XXI^{ème} siècle: la protection de l'environnement. Citons par exemple la pollution industrielle ou agricole des cours d'eau et des nappes phréatiques, dont les conséquences ne sont pas encore complètement cernées. La dégradation de la couche d'ozone, le réchauffement climatique est l'un des problèmes les plus inquiétants pour le monde futur. Pour préserver cette planète telle qu'on la connaît, il devient urgent d'enrayer ce phénomène. Le principal responsable de l'augmentation des températures est le CO₂.

Au début des années 90, la prise de conscience de la menace liée aux émissions de ce dernier, plusieurs recherches évoluent vers le développement de nouveaux matériaux plus économiques et plus écologiques. Les géomatériaux sont aujourd'hui des matériaux de choix du fait de leur utilisation pour la construction, et pour l'encapsulation de certains déchets toxiques, et ce grâce à leur résistance mécanique élevée, la faible émission de CO₂ au cours de leur synthèse, et leur résistance en milieu acides ou réducteur, ...etc. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymères par Davidovits, sont des "gels" de silicoaluminates amorphes, très denses obtenus par attaque d'une solution alcaline de silicate sur un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice.[1]

Et vue les enjeux environnementaux auxquels fait face l'industrie des hydrocarbures notamment dans les activités d'exploration et de production, génère des déchets comme la boue de forage obtenu en aval du process de forage pétrolier dont le rejet en pleine nature sans le moindre traitement, sera à l'origine de graves impacts mettant en péril l'état de l'environnement, la sécurité de la manne ouvrière et de la population.

Dans le but de proposer un mode de valorisation pour que ce déchet soit enrichi et recyclé, nous intéresserons dans notre étude à la caractérisation des propriétés physico-chimique du déchet concerné dans le but de l'utiliser dans le domaine des géomatériaux. Pour ce faire, Le manuscrit est partagé en quatre chapitres :

- Les deux premiers chapitres sont consacrés pour une étude théorique et bibliographique : Le premier chapitre est dédié à une étude théorique approfondie sur les déchets industriels à savoir la boue de forage pétrolier, cette étude est centrée sur l'origine, caractérisation et classification de la boue. Le second chapitre est consacré à

une revue de la bibliographie, où les différents et importants aspects des géomatériaux sont discutés.

- Les deux derniers chapitres présentent la partie expérimentale: Le troisième chapitre présente la démarche scientifique poursuivie dans ce mémoire, ainsi que les méthodes, protocoles et expériences utilisés durant cette étude. Enfin, Le quatrième chapitre constitue une étude des propriétés physico-chimique, structurales ainsi les discussions des résultats d'analyses et tests désiréobtenues, qui sont abordés sous deux aspects. Tout d'abord, par caractérisation de la matière première utilisée, et ensuite par les géomatériaux synthétisés.

Chapitre I

Valorisation des déchets naturels (boues de forage)

I.1. Introduction

La protection de l'environnement devient de plus en plus une préoccupation collective. La question des déchets est quotidienne et touche chaque être humain tant sur le plan professionnel que familial. En qualité de consommateur, producteur, usager du ramassage des ordures et trieur de déchets recyclables, citoyen ou contribuable, chacun peut et doit être acteur d'une meilleure gestion des déchets. [2]

Dans une vision intégrée de développement durable, la problématique des déchets ne peut pas être traitée comme un objet isolé, ni même se limiter aux seuls aspects de valorisation et d'élimination. Elle doit être placée dans une perspective holistique de gestion des risques et des ressources, qui couvre tout le cycle de vie du déchet, depuis sa génération jusqu'au traitement ultime. [2]

I.2. Généralité sur les déchets

I.2.1. Définition des déchets

Selon la loi 28.00 relative à la gestion des déchets et leur élimination, un déchet est tout résidu résultant d'un processus d'extraction, exploitation, transformation, production, consommation, utilisation, contrôle ou filtration et d'une manière générale, tout objet et matière abandonnée ou que le détenteur doit éliminer pour ne pas porter atteinte à la santé, à la salubrité publique et à l'environnement. [3]

Ainsi, selon la loi 01-19 du 12 décembre 2001, relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets le déchet est défini comme étant tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériaux, produit ou, plus généralement, tout objet, bien meuble dont le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer.

Le déchet est défini « comme un produit dont la valeur d'usage et la valeur d'échange sont nulles pour son détenteur ou son propriétaire. Ce déficit en valeur économique tient du fait que le déchet n'est pas un produit rare, contrairement à l'air par exemple ». [4]

Par ailleurs, pour le dictionnaire LAROUSSE, un déchet est un débris ou tous les restes sans valeur de quelque chose ou encore tout ce qui tombe d'une matière qu'on travail (exemple : un déchet radioactif).

C'est donc toute matière ou objet indésirable abandonné sur la voie publique, même les cadavres d'animaux, bref une réunion de résidus hétérogènes. [5]

I.2.2. Les Caractéristiques des déchets

On caractérise les déchets par quatre paramètres essentiels : la densité, le degré d'humidité, le pouvoir calorifique, le rapport des teneurs en carbone et azote (C/N). [6]

a) La densité

La connaissance de la densité est d'une grande importance pour le choix des moyens de collecte et de stockage. Toutefois comme les déchets sont compressibles, la densité n'a un sens que si on définit les conditions dans lesquelles on la détermine. C'est pourquoi on peut avoir une densité en poubelle, une densité en benne, une densité en décharge, une densité en fosse, etc. La densité en poubelle est mesurée en remplissant les ordures fraîches dans un récipient de capacité connue sans tassement.

b) Le degré d'humidité

Les ordures renferment une suffisante quantité d'eau variant en fonction des saisons et le milieu environnemental. Cette eau a une grande influence sur la rapidité de la décomposition des matières qu'elles renferment et sur le pouvoir calorifique des déchets.

c) Le pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique est défini comme la quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'unité de poids en ordures brutes. Il s'exprime en millithermie par kilogramme d'ordures (mth/Kg).

d) Le rapport des teneurs en carbone et azote

Le rapport C/N a été choisi comme critère de qualité des produits obtenus par le compostage des déchets. Il est d'une grande importance pour le traitement biologique des déchets, car l'évolution des déchets en fermentation peut être suivie par la détermination régulière de ce rapport. [6]

I.2.3. Classification des déchets

On distingue les déchets urbains, les déchets des entreprises (appelés aussi déchets industriels), les déchets hospitaliers, les déchets agricoles et les déchets particuliers en quantité limitée, appelés autrefois DTQD (Déchets Toxiques en Quantités Dispersées), désignés

actuellement sous les noms de DSM (Déchets Spéciaux des Ménages),DTQL (DéchetsToxique en Quantités Limitées). [7]

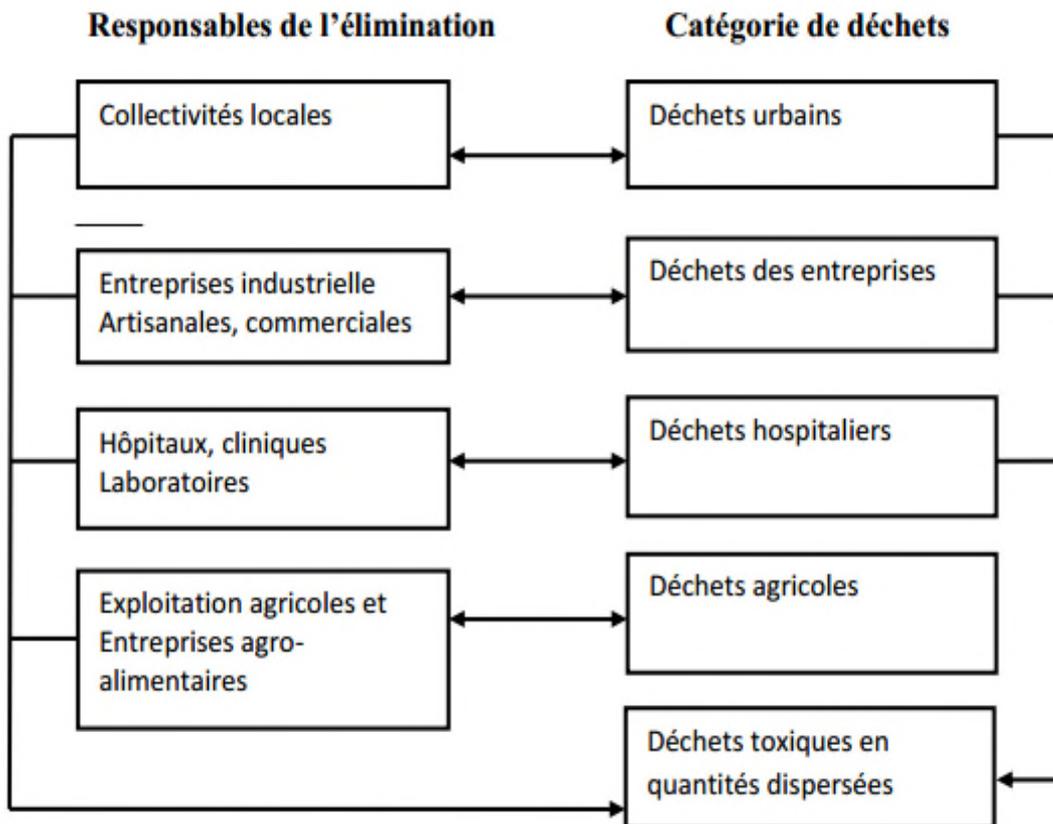


Figure I.1 Classification des déchets. [7]

Parmi divers déchets cités dans le tableau ci-dessus, on distingue les boues

❖ **Les boues**

Les boues se situent à la frontière des domaines respectifs des déchets solides et des eaux résiduaires. On les assimile généralement à des déchets solides. Ce sont des mélanges de solide et de liquide (l'eau dans la plupart des cas), dont la fraction solide est constituée de fines particules. [8]

I.2.4. Valorisation des déchets

Le concept de valorisation des déchets est né de l'idée que l'entreprise doit considérer ses déchets comme une ressource à exploiter et non comme des rebuts dont il faut se débarrasser! En effet beaucoup de matériaux sont réutilisables dans diverses applications après leur fin de vie. [9]

I.3. Généralités sur les boues de forage

I.3.1. Historique

On peut diviser l'histoire de la boue en quatre périodes

- Avant 1901 : période artisanales;
- De 1901 à 1928 : période empirique;
- De 1928 à 1955 : période expérimentale;
- A partir de 1955 : période technique.

A partir de 1928, de nombreux chercheurs se penchent sur l'étude expérimentale des fluides de forage et les progrès deviennent très vite sensibles. La première société de service de boues se crée aux Etats-Unis. [10]

En 1929, on commence à employer les bentonites pour augmenter la viscosité et on emploie les phosphates pour la diminuer.

En 1930 et 1931, le viscosimètre Marsh fait son apparition sur les chantiers et le viscosimètre Stormer dans les laboratoires.

L'emploi du tanin de Québracho commence à se généraliser et la boue au silicate de soude est employée pour forer les argiles gonflantes.

En 1935, les premiers électromètres de mesurer la concentration en sable de la boue et la première boue à l'huile est utilisée pour forer une zone productrice.

En 1936, l'attapulгите est employée pour augmenter la viscosité des boues salées. La division Production de l'A.P.I. édite un manuel contenant les recommandations pour tester les boues de forage.

En 1937, apparaît la première balance à boue (construite par P.H. Jones) qui détrônera progressivement l'hydromètre. L'amidon de maïs est introduit sur le marché et employé comme réducteur de filtrat. En même temps, les premiers filtres presses commencent à se généraliser.

En 1944 apparaît la carboxyméthylcellulose (CMC) comme réducteur de filtrat non fermentescible.

1945, on emploie pour la première fois, comme réducteur de viscosité, les lignosulfonates de calcium et les lignines ? Les premières boues à la chaux sont mises au point et vont influencer pendant plus de 15ans, avec l'ion calcium, toute la technologie des boues.

En 1949, apparaît le viscosimètre Fann qui facilitera la mesure des caractéristiques des boues de forage.

En 1955, la mise au point des lignosulfonates de ferrochrome permet l'emploi de la boue au gypse qui va progressivement détrôner la boue à la chaux.

A partir de 1955 les progrès sont très rapides et les produits dont on dispose actuellement permettent de faire face à peu près à tous les problèmes. [10]

I.3.2. Définition de Boue de forage

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

La boue de forage était déjà présentée en 1933 lors du premier Congrès Mondial du Pétrole, où il a fait l'objet de cinq communications (Darley et Gray, 1988). Le premier traité sur les boues de forage a été publié en 1936 par Evans et Reid. En 1979, l'American Petroleum Institut (API) définit la boue de forage comme un fluide en circulation continue durant toute la durée de forage, aussi bien dans le sondage qu'en surface. La boue est préparé dans des bacs à boues, il est injecté à l'intérieur des tiges jusqu'à l'outil d'où il remonte dans l'annulaire, chargé des déblais formés au front de taille. A la sortie du puits, il subit des différents traitements, tamisage, dilutions, et ajout de produits, de façon à éliminer les déblais transportés et à réajuster ses caractéristiques physicochimiques à leurs valeurs initiales, puis réutilisé. [11]

I.3.3. Domaine d'utilisation

Les boues de forage sont des fluides utilisés pour le creusement des opérations de génie civil, de construction et de forage de pétrole et de gaz. Leur principale mission est de permettre un forage plus sûr et rapide. Elles sont en général utilisées comme fluides à base aqueuse ou huileuse. Ces boues ne doivent pas être toxiques, ni corrosives, ni inflammables. Elles doivent être inertes en cas de pollution provoquée par des sels solubles ou minéraux. De plus, elles doivent être stables sur le plan thermique et garder leurs propriétés quelles que soient les conditions de forage, et elles doivent rester inertes en cas de développement de bactéries. [11]

I.3.4. Rôles des boues de forage

Les boues de forage doivent avoir des propriétés leur permettant d'optimiser les fonctions suivantes [11]

a) Nettoyage des puits

La boue doit débarrasser le puits des particules de formation forées qui se présentent sous forme de débris de roche appelés « cuttings » ou « déblais ». [11]

b) Maintien des déblais en suspension

La boue de forage doit non seulement débarrasser le puits des déblais de forage durant les périodes de circulation, mais il doit également les maintenir en suspension pendant les arrêts de circulation. [11]

c) Sédimentation des déblais fins en surface

Alors que la boue doit permettre le maintien en suspension des déblais dans le puits durant les arrêts de circulation, ce même fluide doit laisser sédimenter les déblais fins en surface, afin de les éliminer.

Bien qu'apparemment ces deux aptitudes semblent contradictoires, elles ne sont pas incompatibles.

d) Refroidissement et lubrification de l'outil et du train de sonde

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

e) Dépôt d'un cake imperméable

La filtration dans les formations perméables d'une partie de la phase liquide de la boue crée un film sur les parois du sondage, ce film est appelé cake. Le dépôt du cake permet de consolider et de réduire la perméabilité des parois du puits. [11]

f) Prévention des venues d'eau, de gaz, ou d'huile

Afin d'éviter le débit dans le puits des fluides contenus dans les réservoirs rencontrés en cours de forage, la boue doit exercer une pression hydrostatique suffisante pour équilibrer

les pressions de gisement. La pression hydrostatique souhaitée est maintenue en ajustant la densité entre des valeurs maximum et minimum. [11]

g) Augmentation de la vitesse d'avancement

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

h) Prévention du cavage et des resserrements des parois du puits

La boue doit posséder des caractéristiques physiques et chimiques telles, que le trou conserve un diamètre voisin du diamètre nominal de l'outil. Le cavage est causé par des éboulements, par la dissolution du sel, par la dispersion des argiles, par une érosion due à la circulation de la boue au droit des formations fragiles, etc. Les resserrements ont souvent pour cause une insuffisance de la pression hydrostatique de la colonne de boue qui ne peut équilibrer la pression des roches. [11]

i) Entraînement d'outils (turbine, MWD, etc.)

Dans le cas du turboforage la boue entraîne la turbine en rotation. Cette fonction l'amenant à passer à travers une série d'évents et à mettre en mouvement des aubages, implique certaines caractéristiques et rend impossible ou très délicat l'utilisation de certains produits (colmatant). [11]

j) Diminution du poids apparent du matériel de sondage

Bien que ce soit beaucoup plus une conséquence qu'une fonction, la présence d'un fluide d'une certaine densité dans le puits permet de diminuer le poids apparent du matériel de sondage, garniture de forage et tubages, ceci permet de réduire la puissance exigée au levage. [11]

k) Apport de renseignements sur le sondage

La boue permet d'obtenir des renseignements permanents sur l'évolution des formations et fluides rencontrés. Ces renseignements sont obtenus par les déblais remontés avec la circulation du fluide.

L'évolution des caractéristiques physiques et/ou chimiques de la boue, La détection de gazou autres fluides mélangés à la boue. [11]

l) Contamination des formations productrices

La présence d'un fluide au droit de formations poreuses et perméables peut exercer une pression hydrostatique supérieure à la pression de gisement. Cela peut nuire à la future mise en production de cette zone. [11]

m) Corrosion et usure du matériel

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

n) Toxicité et sécurité

La boue de forage ne devra pas présenter de danger pour la santé du personnel. Elle ne devra pas non plus créer de risques d'incendie, tout particulièrement dans le cas d'utilisation des boues à base d'huile. [11]

I.4. Les fluides de forage

I.4.1. Définition

Un fluide de forage est un mélange de matières, constitué d'une phase liquide (eau, huile) ou gazeuse (air), en plus de divers additifs chimiques (liquides, suspensions), dont les proportions sont ajustées selon la géologie du sous-sol, et qui peuvent varier selon les performances de l'opération de forage.

Utilisé dans les opérations de forages pétroliers ou gaziers, un fluide de forage doit répondre à plusieurs fonctions tel qu'il assure le bon déroulement du forage, ou ne compromettent pas le potentiel de production du gisement. [12]

I.4.2. Fonction des fluides de forage

Durant le forage d'un puits, la boue de forage est injectée à haute pression à l'intérieur des tiges de forage. La boue de forage sort au niveau de l'outil de forage à une vitesse suffisante pour pouvoir entraîner les morceaux de roche forés jusqu'en surface dans l'espace annulaire situé entre les tiges de forage et les parois du puits.

En surface, les débris de roches sont séparés de la boue en passant sur des tamis vibrants qui retiennent la roche en laissant passer le fluide. Si nécessaire, des traitements complémentaires sont effectués de manière à ce que la boue nettoyée ait retrouvé ses propriétés initiales (viscosité, densité, ...). Elle est alors envoyée dans les bacs à boue où elle est pompée afin d'être réinjectée dans la garniture de forage. Elle circule donc en circuit fermé. [12]

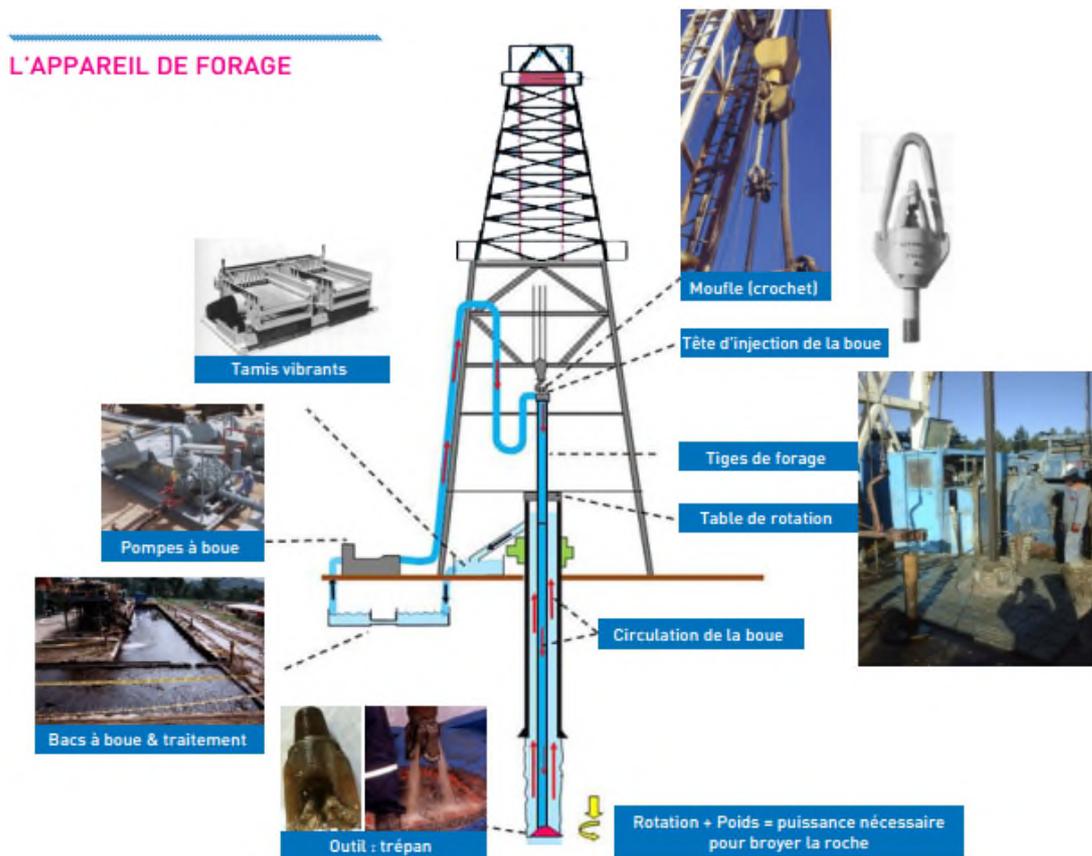


Figure I.2 L'appareil de forage [12]

I.4.3. Les argiles dans les fluides de forage

L'argile est un matériau de la couche superficielle de l'écorce terrestre. Elle se forme le plus souvent par altération des minéraux et des roches sous l'action des eaux de surface. Sa genèse peut être due à l'action d'eaux hydrothermales. Dans l'un et l'autre cas, il y a un lien étroit entre l'existence de l'argile et de l'eau. D'ailleurs l'argile est toujours un « phyllo silicate hydraté », son étude, confiée aux minéralogistes, a conduit à une définition des propriétés physiques et chimiques qui en permettent une meilleure utilisation.

Les argiles sont considérées actuellement comme des minéraux très sensibles, facilement altérables, en quelque sorte des « structures en évolution ». C'est cette particularité qui est à la

base de la plupart de leurs utilisations, et qui en a fait la « matière première » employée par l'homme dans les temps les plus reculés. [13]

Les argiles sont employées dans les boues à base d'eau pour donner de la viscosité et pour réduire le filtrat.

Mise en suspension dans l'eau ; l'argile gonfle en absorbant de grandes quantités de liquide et il en résulte une viscosité du mélange plus ou moins élevée suivant la qualité de l'argile et la composition électrolytique de l'eau.

Les argiles les plus couramment employées sont du type Montmorillonite (de Montmorillon dans la Vienne) et sont plus connues des foreuses sous le nom de bentonites (de Fort Benton, Wyoming). Ces argiles sont extraites de gisements et subissent un traitement d'activation en usine.

Pendant le forage, l'outil traverse des formations argileuses d'épaisseur variable et suivant le type de boue employé les « cuttings » se dispersent et gonflent en augmentant dangereusement la viscosité de la boue. De ce point de vue, l'argile est un contaminant que l'on combat par un certain nombre de moyens : additions de produits fluidifiants et d'inhibiteur de gonflement, ajout d'eau, centrifugation, etc.

Toutefois, les bentonites commerciales gonflent peu ou pas en milieu salé et il faut employer dans ce cas, pour augmenter la viscosité des argiles spéciales, appelées attapulgites (de Attapulgis en Géorgie, U.S.A). [13]

I.4.4. Classification des fluides de forage

La composition des fluides de forage est passée d'un simple mélange d'eau et d'argile vers des combinaisons de plusieurs éléments. Ayant une formulation adaptée pour chaque forage [14]. Ces combinaisons associent l'eau, les huiles, et une multitude d'additifs avec à chacun une fonction bien précise (viscosifiant, réducteur de filtrat, alourdissant, colmatant, lubrifiant, etc.)

En général, les fluides de forage sont identifiés par les classes suivantes : WBM, OBM, SBM, fluide de forage gazeux.

a) Les fluides à base d'eau -WBM (Water Based Muds)

Elles constituent le type de boues le plus utilisé dans le domaine du forage, ces fluides sont composés d'un mélange d'eau et d'argile (bentonite), en plus d'autres additifs. [15]

Tableau I.1 Types, caractéristiques, compositions et domaines d'utilisation des boues à l'eau.

[15]

Classe de la boue	Type de la boue	Composition	Caractéristiques de la boue	Cas principaux d'utilisation
Boues à l'eau	Boues naturelles		Densité 1.16-1.2 Viscosité 36-42 Filtrat < 10 ml	Forage de surface ; Forage à faible profondeur < 1500m
	Boues bentonitiques	Bentonite 50-80 kg CMC 0-5 kg Soude 2.4 kg	Densité 1.03-1.05 (faible) Viscosité 40-70 s (trop élevée) Filtrat 12 -25 8.5<PH<9.5	Boues de démarrage Forage à faible profondeur < 1200m
	Boues bentonitiques traité au mélange tanin-soude ' boue rouge'	Bentonite 40-60 kg Tannin 2-4 kg CMC 1-5 kg Soude 0.5- 1 kg	Filtrat 2 -4 cm ³ PH<11	Forage des marnes Formations gypseuses ou d'anhydrite
	Boues bentonitiques traité au mélange FCL-soude	Bentonite 50-60 kg FCL 20-40 kg LC 10-20 kg CMC 0.5 kg Soude 2-4kg	PH>9 Bonne résistance en température 200 °C	Forage à moyenne profondeur < 3000m Forage des marnes
	Boues à la chaux	Bentonite 50-80 kg Chaux 8-15 kg Tanin 3-6 kg Amidon 1-15 kg Soude 3-6 kg	150 °C < T <160°C	Forage à grande profondeur et à T < 150 °C Forage des couches à fortes pression Forage des marnes Reforage de ciment
	Boues au gypse	Bentonite 50-70 kg Gypse 10-20 kg FCL 12-15 kg CMC 5-10 kg Soude 3-4 kg	PH>9 Bonne résistance en température 200 °C	Formations gypseuses ou d'anhydrite Argiles à haute pouvoir de dispersion Forage à temp.> 150°C Forage des marnes Forage des couches à fortes pression Argiles gonflantes
	Boues salées saturées	Sel 300 kg Attapulgite 50 kg Amidon 20-30 kg	Densité < 1.2 130 °C < T <140°C corrosive	Forage du sel massif et argile salifère Forage en cas de venue d'eau salée Formations gypseuses ou d'anhydrite
	Boues à eau de mer	Bentonite 75-100 kg Attapulgite 30-80 kg FCL 15-25 kg CMC raffiné 1-5 kg Soude 5-10 kg LC 5-10 kg	Densité 1.1-1.15 9.5<PH<10.5 Bonne résistance en température 200 °C	Offshore Boues de démarrage Formations gypseuses ou d'anhydrite Formations argileuses
	Boues émulsionnées	Boue à l'eau Huile 5-10 kg	Celles de la boue base et : Diminution du filtrat Pouvoir lubrifiant	Ceux de la boue base et : Diminution de risque de coincement

b) Les fluides à base d’huile –OBM (Oil Based Muds)

Ce sont des fluides dont la phase continue est de l’huile (pétrole, fuel, huile minéral, gazole,.....) et la phase dispersée est de l’eau.

Les OBM sont utilisés lorsque le forage atteint certaines profondeurs ou les WBM n’affichent pas d’excellentes performances.

Tableau I.2Types, caractéristiques, compositions et domaines d’utilisation des boues à l’huile.[15]

Classe de la boue	Type de la boue	Caractéristiques de la boue	composition	Cas principaux d’utilisation
Boues à l’huile	Boues conventionnelles	Filtrat faible	Huile 95-98 % Eau 2-5 % agent plastifiant agent émulsifiant agent fluidifiant alourdissant	Forage d’une couche productrice Forage du sel massif Reprise et entretien du puits Argiles gonflantes et à fort pouvoir de dispersion Problèmes de coincement
	Boues à émulsion inverse	Filtrat faible Prix de revient mois élevé	Huile 80 à 30 % Eau 20 à 70 %	Forage d’une couche productrice Problèmes de forage à haute température Problèmes de déviation Grande épaisseur de sels ou d’anhydrite Forage dans des zones trop froides

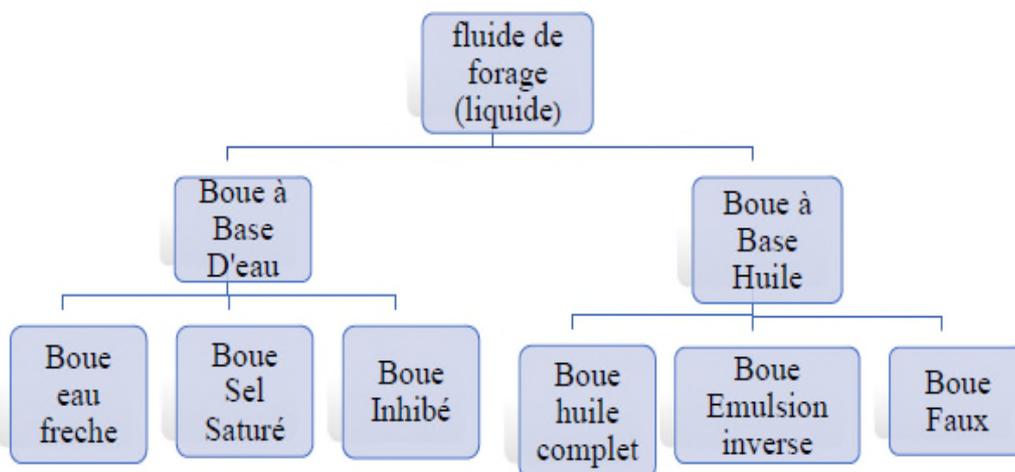


Figure I.3Les types des fluides de forage

c) Les fluides à base d'huile synthétiques SBM (Synthetic Based Muds)

A cause de la présence de substance toxiques tel que les Hydrocarbures Aromatique Polycycliques « HAP » dans les OBM, et en raison de certaines restrictions visant à grandir la protection de l'environnement, une nouvelle gamme de fluide à base d'huiles synthétiques « SBM » a été conçue. [15]

La formulation des SBE est presque la même que elle des OBM. Ils sont caractérisé par une phase continue composée des matières synthétique (esters, éthers, paraffines et oléfines) ou d'huiles végétales, en plus d'autres additifs (émulsifiant, mouillant, viscosifiant, etc.).

Les SBM sont largement employés dans les forages, en raison de leur excellente biodégradabilité, et de leur faible toxicité.

d) Les fluides de forage gazeux

Ces fluides sont constitués d'une phase continue (air, mousse, boue aérée) mélangée avec de l'eau [15]. Leurs utilisations est indispensable dans le cas où différents problèmes aient lieu pendant le forage, par exemple

- Les fluides à base d'air : utilisés pour éviter des problèmes de perte de boues lors de leur circulation, ou dans le forage de formation sous pression, ainsi que du fait qu'ils soient légers.
- Les fluides à base de mousse : dans le cas où les formations à forées sont fracturées, ou quand le forage à l'air est impossible du fait des faibles pressions développées par ce dernier.

I.5. Propriétés physique de fluide de forage

Le succès de toute l'opération de forage est directement lié aux propriétés physiques et chimiques de la boue de forage. Parmi les propriétés physiques, les plus généralement mesurées par l'équipe de forage sont : la densité, la viscosité, la teneur en sable ainsi que les teneurs en sel.

I.5.1. La densité

La densité est le rapport de la masse volumique de la boue et la masse volumique de l'eau, elle est mesurée à l'aide d'une balance à boue. [16]

Elle s'exprime par un nombre sans dimension. La densité est un paramètre important des boues de forage. Elle doit être suffisamment élevée pour que la pression hydrostatique exercée

par boue sur les formations et les fluides qu'elles contiennent empêche l'éboulement des formations et les venues de fluides. [16]

La pression exercée par la boue sur les parois de puits, est donnée par l'expression suivante :

$$P = h \cdot d / 10 \dots \dots \dots (I.1)$$

Avec

P: pression de la formation (kg/cm²)

h : profondeur de la couche traversée (m)

d : densité de la boue. [16]

I.5.2. La viscosité

La viscosité représente la résistance d'un fluide à l'écoulement causée essentiellement par le frottement des particules en suspension. La viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Fann ou un viscosimètre Marsh.

Elle dépend de la teneur en solides contenue dans la boue et de la présence des polymères. Une augmentation de viscosité ne pourra donc être combattue que par l'élimination des solides. D'un point de vue pratique en définit deux types de viscosité : une viscosité apparente (Va) et une viscosité plastique (Vp) souvent liées à la taille des particules et à leur forme

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

$$V_p = L_{600} - L_{300} \dots \dots \dots (I.3)$$

Où L₆₀₀ et L₃₀₀ représentent respectivement les lectures à 600 et 300 tr/mn sur le rhéomètre. Une boue trop visqueuse devient difficile à pomper alors qu'une boue trop fluide risque de se dissocier et perd ses propriétés de consolider les parois.

Une viscosité maximale améliore la mise en suspension des déblais et réduit l'infiltration et l'érosion, tandis qu'une faible viscosité améliore la lubrification et réduit les pertes de charge et accélérant ainsi l'avancement du forage. [12]

I.5.3. Propriétés de filtration des fluides de forage

La filtration du fluide de forage se produit sous l'effet de la pression différentielle lorsque le fluide se trouve au contact d'une paroi poreuse et perméable. Le liquide pénètre dans la formation (filtrat) tandis que les solides présents dans la boue sont déposés sur les parois du

puits en formant le cake de la boue. Le volume de filtrat et l'épaisseur de cake sont mesurés à l'aide d'un filtre-presse standard ou filtre-presse haute pression haute température. Si le cake est trop épais (filtrat trop faible), il risque de colmater les formations et de réduire le diamètre de trou alors que s'il est d'épaisseur trop faible (filtrat trop grand), il ne tient pas suffisamment les parois et favorise leur éboulement on enregistre aussi l'impossibilité de "voir" les hydrocarbures avec les logs. De plus, la filtration du fluide de forage au travers des parois du puits peut avoir des conséquences importantes, d'une part sur le déroulement des opérations (stabilité des parois du puits, avancement de l'outil, coincement de la garniture par pression différentielle) et d'autre part, lorsque l'on atteint le réservoir, sur l'endommagement des zones productrices. [16]

I.5.4. La teneur en sable

En terminologie boue de forage le sable désigne les particules dont le diamètre est supérieur à 74 μm . Il a une action abrasive sur les pompes, les flexibles, les orifices de l'outil et toutes les pièces en mouvement. Il présente aussi le risque de sédimenter au fond et de coincer la garniture de forage lorsqu'on arrête la circulation.

La teneur en sable est déterminée en utilisant un appareil à sable. Elle ne doit pas dépasser 1% dans la boue. [16]

La présence de sable dans une boue a un effet abrasif sur tout le matériel au contact de la boue :

- Circuit de surface, conduites, vannes.
- pompes volumétriques et centrifuges
- garniture de forage, tiges, masse-tiges... etc,
- outils de forage conventionnels, à jet ou diamant. - turbine, carottier. [17]

I.5.5. Teneur en solides, en eau et en huile

La connaissance de la concentration en solides, en eau et en huile d'une boue est d'une importance considérable, tout particulièrement dans les boues alourdis et dans les boues émulsionnées. Pour déterminer le pourcentage en volume de ces différents constituants on emploie un distillateur à boue. [17]

Une émulsion peut être définie comme un système contenant deux phases liquides, l'une étant finement dispersée (phase dispersée ou discontinue) dans l'autre (phase continue) sous forme de fines gouttelettes.

- Dans les boues émulsionnées à base d'eau, l'huile est dispersée dans la boue à l'eau.
- Dans les boues émulsionnées à base d'huile (parfois dénommées boues émulsionnées inverses), l'eau est dispersée dans la phase continue l'huile. [18]

I.6. Les caractéristiques chimiques des fluides de forage

Il est nécessaire de contrôler les caractéristiques chimiques de la boue et cela en contrôlant les corps solubles existant dans la boue de forage, qui de leur tour peuvent influencer sur ces caractéristiques physiques (rhéologie, filtrat, etc.).

Ces corps peuvent provenir de la formation forcée (chlorures, sulfates, carbonates, gaz carbonique ou sulfureux etc.). Dans ce cas ils joueront le rôle de contaminants. Ils peuvent être additionnés volontairement dans le cadre d'un type de boue donné (boue salée saturée, boue au gypse, boue à la chaux...etc.). [19]

I.6.1. L'alcalinité

L'alcalinité est une mesure de la capacité absorbée des protons H^+ pour arriver à un état de référence qui correspond à la possibilité de négliger certaines espèces devant d'autres. Le dosage quantitatif de l'alcalinité s'effectue de la même façon que pour une neutralisation acide-base. On utilise comme indicateur coloré la phénolphtaléine (zone de virage $8.2 < pH < 10$), incolore en milieu acide et rose en milieu basique. L'alcalinité est quantifiée par le volume par le volume d'acide sulfurique dépensé. [20]

I.6.2. Les chlorures

- Les chlorures sont présents dans la boue en tant que saumure ;
- La teneur en chlorures d'une boue dépend de la quantité de la saumure ;
- Les chlorures participent à la conductibilité électrique.

I.6.3. La dureté

a) Dureté totale

Concentration totale en ions calcium et magnésium. S'effectue par un dosage par l'EDTA à $pH = 10$, en utilisant l'ammonium comme solution basique.

b) Dureté permanente

Concentration en ions calcium et magnésium après précipitation des carbonates. Le dosage s'effectue comme précédemment après une ébullition prolongée et filtration.

c) Dureté calcique

Concentration en ions calcium. S'effectue par un dosage par EDTA à pH > 12, pour faire précipiter l'hydroxyde de magnésium on utilise l'hydroxyde de sodium.

**d) Dureté magnésienne**

Concentration en ions magnésium. S'effectue par un dosage par l'EDTA à pH=10, après avoir fait précipiter l'oxalate de calcium et filtré. Dans l'analyse de la dureté de la boue on s'intéresse à la dureté calcique, ce qui nous amène à précipiter l'hydroxyde de magnésium par fraction de l'hydroxyde de sodium.

L'indicateur coloré utilisé dans ce dosage est la camlagite. La couleur de la calmagite en présence de calcium est grenat, la couleur vive du grenat au gris.

I.6.4. Capacité d'échange cationique

Ce test donne une mesure approximative de la bentonite (montmorillonite de sodium).

Le cation sodium (Na^+) de la bentonite est maintenu d'une manière lâche sur l'argile structure et il est facile de faire un changement aux autres ions et certains composés organiques. Le bleu de méthylène est un colorant organique qui va remplacer les cations échangeables dans la montmorillonite et de certains autres additifs de boue (par exemple des composés organiques tels que CMC, de lignite). Un petit échantillon de boue est placé dans un ballon où elle est d'abord traitée avec peroxyde d'hydrogène pour enlever la plupart de la teneur en matière organique. Solution de bleu de méthylène est ajoutée par incréments de 0,5 ml. Après chaque incréments le ballon est bien agité. Tandis que les matières solides sont mises en suspension encore une goutte est placée sur un papier filtre. Le point final est atteint lorsque le colorant apparaît comme un anneau bleu-vert autour des solides sur le filtre papier. [20]

Chapitre II

Généralités sur les Géomatériaux

II .1.Introduction

Depuis quelques décennies, des études sont menées dans le but de développer des liants moins consommateurs d'énergie et plus adapté à l'environnement [1]. Dans ce cadre, des recherches sur de nouveaux liants pouvant être utilisés pour la construction et les travaux de génie civil sont à l'ordre du jour. Parmi ces nouveaux liants, des composés connus sous l'appellation de géomatériaux ont vus le jour. Ce sont des matériaux cimentaires, qui durcissent à des températures inférieures à 80°C [21]. Comparé au ciment Portland, les géomatériaux exigent moins de consommation d'énergie, n'ont presque pas d'émission de CO₂, montrent une résistance élevée aux premiers âges, un bon comportement au feu ainsi qu'une excellente résistance aux acides et durabilité. [22]. Ce sont des liants d'aluminosilicate tridimensionnels, libres de tout CaO, préparés par activation alcaline de métakaolin ou autre matière inorganique ayant des propriétés pouzzolaniques. [23]

II.2.Historique de la technologie des géomatériaux

Le premier à avoir mené des études sur les géopolymères est le chimiste français *Joseph Davidovits* en 1979[24]. Le nom de géopolymères provient de l'analogie faite par Davidovits entre ce matériau inorganique et les polymères organiques. *Davidovits* les présente comme étant résistants au feu, à la chaleur, aux acides et à la compression. Les premiers géopolymères ont été synthétisés par réaction hydrothermale d'aluminosilicate avec une solution concentrée de silicates alcalins décrite comme une solution alcaline activante; cette solution est composée de cations alcalins et d'anions silicate.

Le but de ces travaux pionnier était de trouver un nouveau matériau de construction susceptible de devenir une réelle alternative au ciment Portland. La chimie des géopolymères est bien différente de celle des ciments. Les ciments doivent leurs propriétés mécaniques à une phase minérale spécifique, les C-S-H(Silicate de Calcium Hydraté). Le ciment est un *liant hydraulique* car il a la propriété de durcir avec l'eau, il s'agit d'une réaction d'hydratation d'oxyde de calcium, et de silicate qui forme des C-S-H. La réaction de géopolymérisation est plus proche de la formation des zéolithes et des gels aluminosilicates. En raison de leurs propriétés de résistance mécanique, les géopolymères sont qualifiés de liants alcalins.

Les géopolymères ont l'avantage de pouvoir être formulés à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin (kaolin calciné ou kaolin

déshydraté), comme les cendres volantes [25.26], les laitiers de hauts fourneaux ou d'autres minéraux naturels [27.28](stilbite, augite, wollastonite...). Cette diversité dans les matériaux sources utilisés et les conditions de réaction lors des synthèses de géopolymères, a conduit à un élargissement de la définition de la réaction de géopolymérisation faite par Davidovits[29.24]. Le terme géopolymérisation regroupe toutes les réactions transformant un solide composé d'aluminosilicate ou de silicate avec une solution alcaline, avec ou sans silicate soluble, sous différentes conditions expérimentales, en gel d'aluminosilicate. Selon Xu [30], avec cette nouvelle définition, de nombreux liants peuvent être classifiés comme géopolymère, tels que les ciments alcali-activés ou les verres d'aluminosilicate synthétisés à basse température. Néanmoins avec cette définition élargie, le terme géopolymère regroupe des matériaux multiphasiques avec une phase cristalline, ou des particules non dissoutes d'aluminosilicate et une phase de gel géopolymère. [31]

II.3.Définition des géomatériaux

Les géomatériaux font partie de la famille des aluminosilicates désignés sous le terme polysialates, qui est une abréviation de poly (silico-oxo-aluminate) association de type **(-Si-OAl-O-)_n** (avec n le degré de polymérisation).

Ces matériaux sont obtenus par activation d'une source alumino-silicatée à partir d'une solution fortement alcaline [31]. Les géopolymères sont généralement étudiés car ils peuvent potentiellement être une alternative aux ciments silico-calciques usuels [32.33]. De plus, des études sont menées pour identifier leur utilisation dans des applications variées, telles que leur utilisation dans la construction et les travaux de génie civil [34.35]. Les géopolymères ont la formule générale



- Où :
- **z** est le rapport molaire **Si/Al**, **M⁺** le cation monovalent ;
 - **n** le degré de polymérisation
 - **w** la quantité d'eau.

Les géopolymères se différencient par le rapport molaire **Si/Al**[36]. Ce rapport est à l'origine de leur nomenclature. La (Figure II.1) présente quelques exemples de composés de la famille des géopolymères :

- **Poly (sialate) (PS) Si/Al =1** Ils sont des polymères en chaîne et en cycle qui résultent de la polycondensation des monomères : ortho-sialate $(OH)_3-Si-O-Al-(OH)_3$.

- **Poly (sialate-siloxo) (PSS) Si/Al =2** Ils sont considérés comme étant le résultat de la condensation de l'ortho-sialate avec l'acide ortho-silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ (Figure II.2)

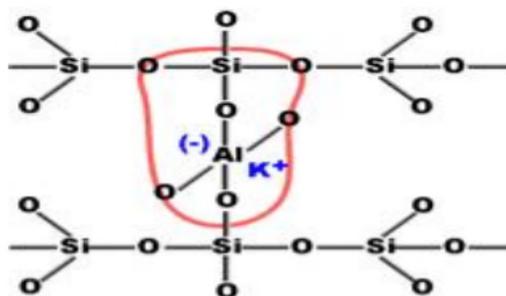


Figure II.1 Géopolymères poly (sialate-siloxo) résultant d'une géosynthèse. (Davidovits, 1991)

- **Poly (sialate-disiloxo) (PSD) Si/Al =3** Ils sont considérés comme étant le résultat de la condensation de l'ortho-sialate avec deux molécules acides ortho-silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$

Si/ Al = 21 nommé **GPS** (géopolymère avec une haute teneur en silicate) caractérisé par sa faible quantité d'aluminium. [33]

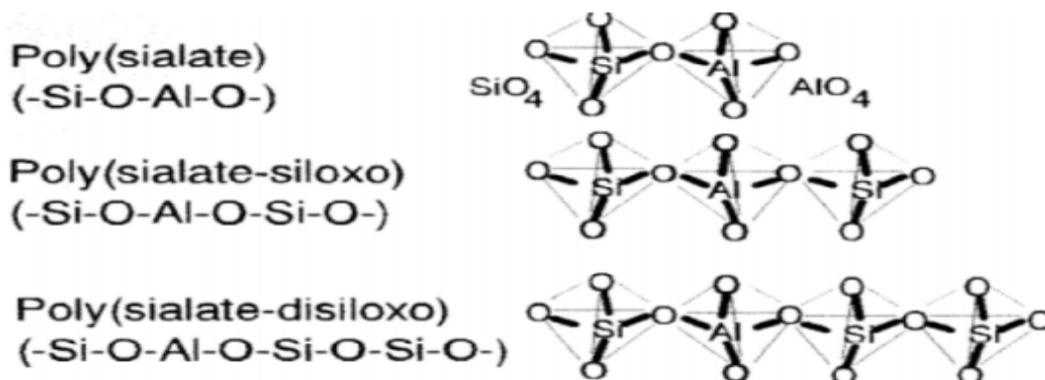


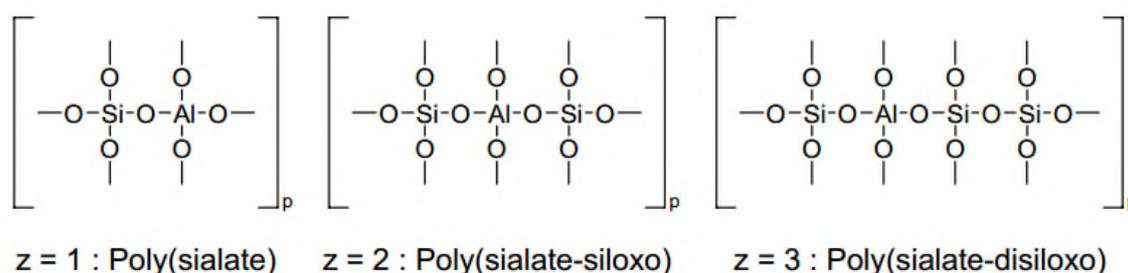
Figure II.2 Nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al.[37]

II.4. Approche de la chimie et de la nomenclature des géomatériaux

Davidovits, après avoir étudié les géopolymères, ne trouva aucune nomenclature capable de décrire correctement leur structure. Ces géopolymères apparaissant amorphes aux rayons X, Davidovits leur imagina donc une structure analogue à celle des polymères organiques, et créa une nomenclature pour décrire le réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et MAIO_4 (Figure II.3) (où M est un cation monovalent, typiquement alcalin Na^+ , K^+). Cette nomenclature est basée sur deux observations : le caractère amorphe des géopolymères observé aux rayons X, et la coordination de tétraèdres de silicium et d'aluminium

déterminée en RMN. La nomenclature utilise trois oligomères linéaires appelés polysialates comme unité de base. [32]

Les oligomères de polysialates sont décrites comme des chaînes et des anneaux de polymères avec des cations Si^{4+} et Al^{3+} , avec des anions O^{2-} . Ces oligomères sont présentées ci-dessous



La structure sialate porte une charge négative due à la substitution d'un cation Si^{4+} par un cation Al^{3+} . Ce déséquilibre électronique est compensé par un cation alcalin. Ces oligomères polysialates n'autorisent pas la formation de liaisons (Al-O-Al); bien qu'elles soient thermodynamiquement défavorables, elles ne sont pas impossibles.

Cette nomenclature permet de spécifier la connectivité de chaque tétraèdre dans l'espace, mais ignore la possibilité de (Al) seconds voisins, elle est donc très utile pour discuter de certaines propriétés macroscopiques comme la prise, la résistance aux acides ou au feu... Néanmoins, le manque d'outils d'analyse pour les matériaux géopolymères amorphes rend délicat les discussions sur leur structure.

Dans les années 80, de nombreuses études sur les zéolithes et les minéraux aluminosilicates ont été menées. Une nouvelle notation pour décrire les squelettes des aluminosilicates alcalins a été adoptée : la notation $\text{Q}_n(m\text{Al})$, avec $0 \leq m \leq n \leq 4$, où n est le nombre de coordination de l'atome central de silicium avec des Si ou Al seconds voisins, et m le nombre de (Al) deuxième voisin. Cette notation introduite par Engelhardt[38] peut être utilisée pour décrire les systèmes aluminosilicates. La notation $\text{Q}_n(m\text{Al})$ (Figure II.3) est illustrée pour n égal à 4, valeur observée dans la matrice géopolymère

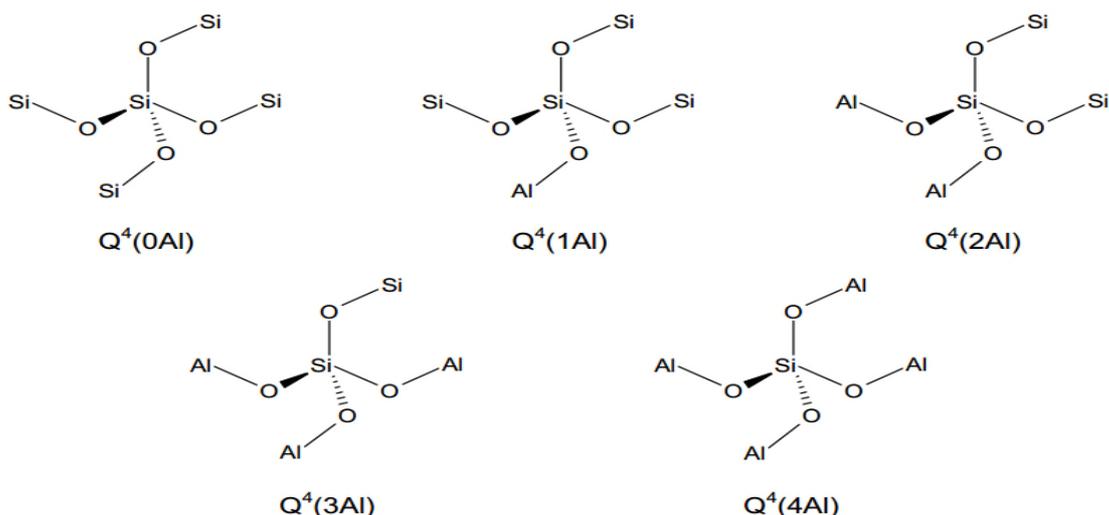


Figure II.3.Coordination des centres de silicium décrite par la notation **Q4** (**mAl**)d'Engelhardt [38]

Barbosa et al [39] ont alors proposé un nouveau modèle décrivant la structure des géopolymères, basé sur la RMN du silicium. Ce modèle décrit la structure d'ordre à courte distance des géopolymères. La structure contient des tétraèdres d'aluminium et de silicium répartis aléatoirement formant des cavités de taille suffisante pour recevoir les cations alcalins. Toutefois, le modèle proposé par *Barbosa*, suggère que le cation Na^+ est présent uniquement sous forme hydratée.

Rowles et al.[40]ont donc proposé un modèle plus complet, basé sur la RMN de l'aluminium, du silicium et du sodium (Figure II.4). Dans ce modèle, le sodium est présent sous une forme hydratée dans les cavités du géopolymère mais aussi sous une forme moins hydratée comme compensateur de charge, pouvant intervenir en tant que formateur ou modificateur du réseau polymérique.

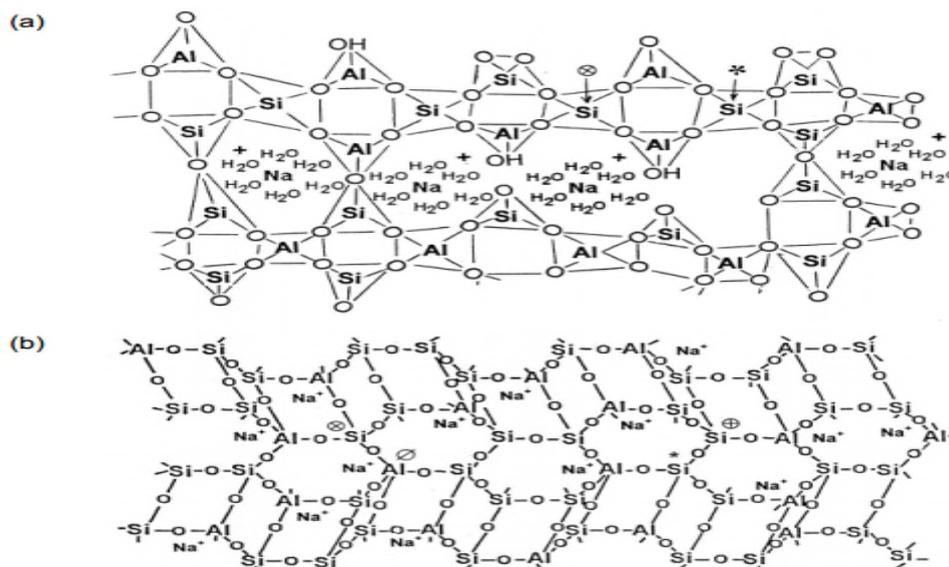


Figure II.4(a) Schéma de la structure d'un Na-PSS de Barbosa et al [39], et (b) modèle de structure d'un Na-PSS de Davidovits [30]. Les Si marqués signalent les Si Q4 (2Al) et Q4 (3Al)

II.5.Mécanisme de formation

Le mécanisme de géopolymérisation est particulièrement complexe à étudier en raison de la rapidité de la réaction. Cependant, la plupart des auteurs s'accordent à la décrire comme un mécanisme de dissolution, suivi d'une polycondensation sous forme de gel.[41]

En 1950, *Glukhovsky*[42]proposa un modèle pour l'activation alcaline de matériaux silico-alumineux réactifs. Son modèle comprenait alors trois étapes de formation

- 1) Destruction/coagulation,
- 2) Coagulation/condensation,
- 3) Condensation/cristallisation.

Ce modèle a été par la suite ré-exploité, en se basant sur les connaissances acquises sur la synthèse des zéolites, afin de définir la réaction de géopolymérisation dans son ensemble [43.44].La Figure II.5 présente une schématisation du processus proposée par Provis, Lukey, and van Deventer.[45]

Dans un premier temps, la dissolution dans l'étape (1) de la source d'aluminosilicate par hydrolyse alcaline consomme une partie de l'eau du mélange et produit des aluminates et des silicates. Ces espèces passées en solution par dissolution sont ensuite incorporées à la phase aqueuse, qui contient normalement le silicium déjà présent dans la solution d'activation. Un

mélange complexe de silicates, d'aluminates et d'aluminosilicates est alors formé, dont l'équilibre de spéciation a été déjà largement étudié(2). [46.47]

La dissolution d'aluminosilicate amorphe est particulièrement rapide pour de hautes valeurs de pH, créant ainsi une solution d'aluminosilicate sursaturée. La solution étant particulièrement concentrée, il en résulte la formation d'un gel constitué d'un large réseau d'oligomères condensés (3). Le temps nécessaire pour atteindre la sursaturation dépend fortement des matières premières, de la composition et des conditions de synthèse. [21.48]

Après la formation du gel, le système poursuit sa cinétique de réaction par un réarrangement et par une réorganisation (4), augmentant la connectivité du réseau du gel et formant un réseau tridimensionnel d'aluminosilicates.

Durant les étapes (4) et (5), l'eau consommée par la dissolution est en partie éliminée du matériau. Cependant, une partie reste bloquée dans les pores formant un matériau bi-phasique, où le liant et l'eau forment les deux composants. Ce mécanisme de réorganisation structurale détermine la microstructure et la distribution des pores dans le matériau, qui sont des paramètres majeurs des propriétés physiques.[49]

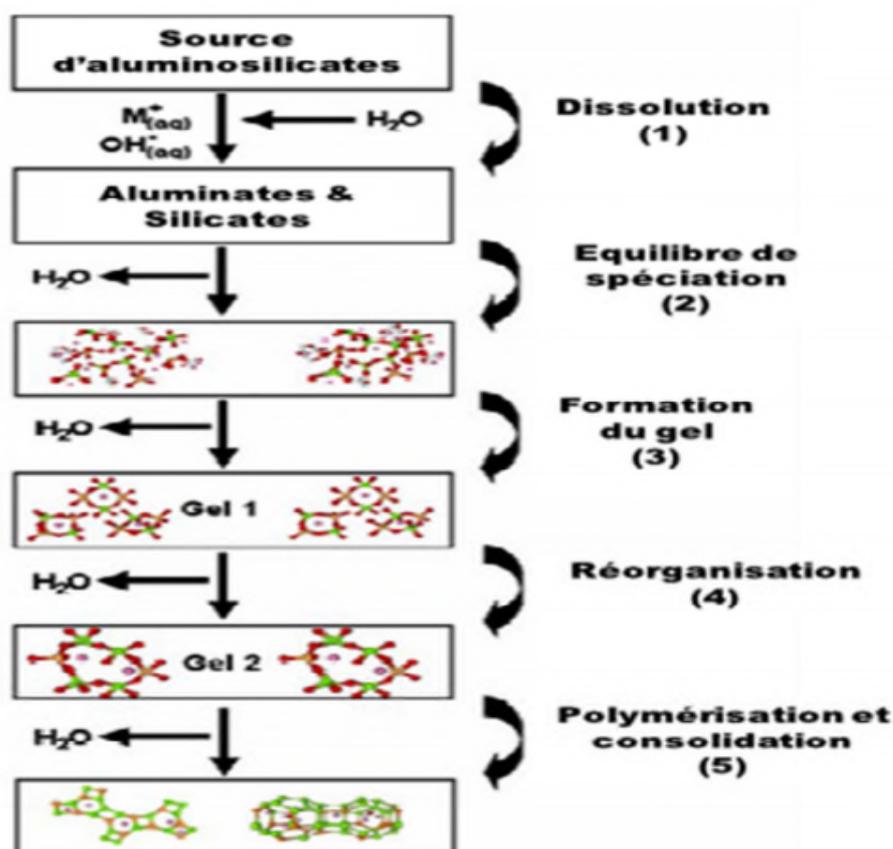


Figure II.5. Mécanisme de géopolymérisation.[49]

II.6. Facteurs affectant la réaction de géopolymérisation

II.6.1. Effet des silicates

Le mécanisme et la cinétique de la géopolymérisation sont très sensibles à la concentration en silicate. Les propriétés physiques des géopolymères à base de métakaolin sont améliorées quand des silicates sont rajoutés.[29]

Duxson [48] a étudié l'évolution des propriétés mécaniques et de la microstructure de géopolymères pour des rapports Si/Al compris entre 1,15 et 2,15. Dans cette étude, l'effet des silicates est indirect, car c'est l'influence du rapport Si/Al qui importe.

Le module d'Young et la résistance à la compression de géopolymères à base de métakaolin atteignent un maximum pour un rapport Si/Al = 1,90.

Pour $Si/Al \leq 1,40$, les matériaux présentent une importante porosité et sont peu structurés. Pour $Si/Al \geq 1,65$, les matériaux sont beaucoup plus homogènes et présentent des pores de l'ordre du micron. Ces changements de structure sont à relier à la spéciation des silicates dans la liqueur ; pour des ratios SiO_2/Na_2O de 0,5 et 1,0 la proportion de silicate monomère est réduite de moitié.

Ces solutions sont celles utilisées lors de la synthèse des géopolymères aux ratios Si/Al de 1,40 et 1,65. Le changement de microstructure est, selon *Provis*[47], le résultat d'une spéciation essentiellement monomérique devenant oligomérique dans la solution d'activation alcalino-silicate.

Ce changement affecte le taux de réorganisation structurale et la densification durant la géopolymérisation. Une meilleure labilité des petites espèces, et des aluminosilicates comparée à celle des espèces silicatées permet une importante réorganisation, et une densification dans les géopolymères à faible teneur en Si. Ceci confère une microstructure de phases de gel dense, et de larges pores interconnectés. Cette microstructure est responsable des faibles propriétés mécaniques, le liant devenant plus homogène et dense lorsque le rapport Si/Al augmente.

II.6.2. Effet des cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ...)

En chimie des solutions d'aluminosilicates, les cations Na^+ en milieu basique sont connus pour accroître la dissolution de la phase amorphe par association avec des monomères de silicate, et les cations K^+ sont connus pour augmenter la croissance du gel par association avec de plus gros anions aluminosilicates. Ce comportement a été montré par *Van Jaarsveld* et *Van Deventer* [26] pour les géopolymères.

La dissolution des précurseurs d'aluminium et de silicium est plus importante en présence de cations Na^+ qu'en présence de cations K^+ . Par contre, le degré de formation de gel dans les géopolymères à base de potassium est plus important que dans ceux obtenus à partir de sodium. *Duxson* [50] a modélisé la distribution des Si et Al dans le gel géopolymère avec différents cations alcalins (Na^+ et K^+), en déconvoluant les signaux de RMN du ^{29}Si . Pour des ratios $\text{Si}/\text{Al} > 1,65$, il n'y a pas de différences significatives d'ordre. Par contre, pour des ratios $\text{Si}/\text{Al} < 1,65$, les géopolymères à base de K semblent avoir une distribution plus aléatoire des Si et Al et présentent des liaisons (Al-O-Al). *Duxson* suggéra que les cations alcalins ont un rôle de contre charge avec les anions $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$ dans les pores pour $\text{Si}/\text{Al} < 1,40$. Pour des rapports supérieurs en Si/Al , la concentration en $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$ et d'alcalins aqueux diminue.

Provis [52], grâce à un modèle thermodynamique sur la distribution des Si et Al dans les géopolymères à base de métakaolin, montra que les Na-géopolymères ont un taux de dissolution plus important, et ont donc plus de temps et de liberté pour former des espèces plus ordonnées. Par contre, les K-géopolymères ont un taux de polycondensation plus important, et sont donc moins sujets à former des phases cristallines.

II.6.3. Effet de la température de cure et du vieillissement

Sindhunata et al. [53] ont étudié l'effet de la température de cure sur la géopolymérisation. Ils ont remarqué une augmentation du volume total des pores et de l'aire de la surface d'échange quand la température de cure augmente. Un meilleur degré de réaction est indiqué par l'augmentation du volume et de l'aire des mésopores, lorsque la température de cure augmente. Augmenter la température de réaction augmente la dissolution des précurseurs, donc aussi le taux de nucléation et ainsi le taux de polycondensation. *Alonso et Palomo* [54,55] ont étudié l'activation alcaline de métakaolin avec du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à différentes températures par conduction calorimétrique. Ils ont attribué l'allure des courbes

calorimétriques à la dissolution, la précipitation des phases aluminosilicates amorphes, et la formation de phases de zéolithe. Ils ont aussi observé que la cinétique de la réaction est d'autant plus rapide que la température est élevée. Néanmoins, *Van Jaarsveld* [56] remarqua qu'une cure prolongée à haute température (70-80°C) conduit à une diminution des propriétés mécaniques due à l'évaporation de l'eau des pores et à la désintégration du gel de géopolymère.

Duxson [50] a étudié l'évolution physique de Na-géopolymères synthétisés à base de métakaolin jusqu'à 1000°C. Une densification et une perte de masse des Na-géopolymères pour $1,15 \leq \text{Si/Al} \leq 2,15$ sont observées lorsqu'ils sont chauffés jusqu'à 1000°C. Malgré les grandes différences de retrait et de densification avec la température, les pertes de masse observées dans les Na-géopolymères pour différents ratios Si/Al sont similaires ; ces différences sont donc à relier à la structure du gel de géopolymère. Le retrait et la perte de poids avec la température peuvent être séparés en quatre étapes

- ✓ Une première étape correspondant à une perte par évaporation de l'eau libre avec un faible retrait ;
- ✓ Une seconde étape délimitée par le début du retrait et une perte continue et rapide de masse ;
- ✓ Une troisième étape caractérisée par une perte graduelle du poids et du retrait ;
- ✓ Une dernière étape correspondant à une densification par frittage visqueux caractérisée par un rapide retrait thermique et une faible perte de poids.

II.7. Propriétés des matériaux géopolymères

Les tests faits par :

- (*Davidovits* .1944) et (*Walla et Rangan* .2006) :
 - Des ciments géopolymères possèdent de très grandes résistances mécaniques et se solidifient rapidement à la température ambiante ou peu élevée ;
 - Une résistance à la compression de l'ordre de 20 MPa peut être obtenue après 4 heures de séchage à 20 °C et de l'ordre de 70 à 100 MPa après 28 jours ;

- Une bonne capacité de résister aux feux et aux agents atmosphériques, chimiques et biologiques pendant plusieurs dizaines de milliers d'années comme le granite [1] ;
- (Duxson *et al.* 2007), ayant une faible conductivité thermique [22];
- (Yao *et al.* 2009 ; Cheng *et al.* 2012), encapsulation des métaux lourds [58.59] ;
- (Elimbi *et al.* 2011 ; Tchakoute *et al.* 2013) temps de début de prise rapide [62];
- (Barbosa *et al.* 2005), La teneur en alcalis ne présente aucun danger pour les ciments géopolymères comparée aux ciments Portland [61];
- (Pacheco-Torgal *et al.* 2008), Les propriétés des géopolymères peuvent être améliorées en faisant une adjonction des cendres volantes au métakaolin. [62]

II.8.Synthèse des géomatériaux

Pour la synthèse des géopolymères, l'on utilise essentiellement deux types de matière première : les matériaux aluminosilicates et les solutions alcalines.

II.8.1. Solutions Activatrices

La synthèse des géopolymères passe par une étape d'activation d'une poudre d'aluminosilicate par une solution. Ainsi le choix de la solution activatrice est très important car les propriétés du produit obtenu en dépendent fortement. *Glukhovsky* a classifié les solutions pouvant être utilisées pour activer les matériaux silico-alumineux en six groupes :

- Alcalis, MOH ;
- Sels d'acides faibles M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF ;
- Aluminosilicates, $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$;
- Sels d'acides forts, M_2SO_4 M est un cation alcalin généralement K^+ ou Na^+ [63]

Les solutions alcalines (solution activatrice) utilisées pour la synthèse des géopolymères, sont des mélanges d'hydroxydes alcalins (NaOH ou KOH) avec le silicate de sodium ou de potassium (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3). Des travaux ont montré que la réaction de géopolymérisation est plus rapide lorsque la solution alcaline contient le silicate de sodium ou de potassium comparée à celle ne contenant que l'hydroxyde alcalin. De même l'utilisation d'une solution d'hydroxyde de sodium par rapport à celle d'hydroxyde de potassium favorise la géopolymérisation et améliore la résistance à la compression des géopolymères. [64]

II.8.2. Matériaux aluminosilicates

Ce sont des matériaux issus de la nature ou des sous-produits de l'industrie. Ils sont constitués majoritairement de silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3) d'où leur nom d'aluminosilicate. Des études récentes ont montré que certains matériaux riches en alumine (Al_2O_3) et en oxyde de fer Fe_2O_3 ; silice (SiO_2) et oxyde de fer (III) (Fe_2O_3) peuvent aussi être utilisés comme précurseurs pour la géopolymérisation [65]. La plus fréquente est donc :

- **La métakaolinite** : la métakaolinite ont été les premières à être utilisées comme sources d'aluminosilicate pour la synthèse des géopolymères.[66]

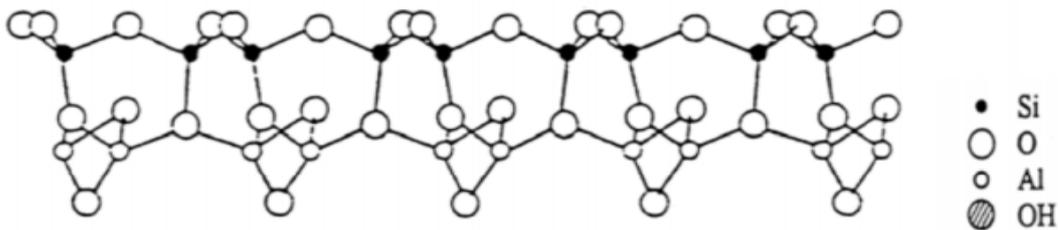


Figure II.6. Ordre structural de Brindley et Nakahara dans la métakaolinite

Le métakaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$) est un aluminosilicate anhydre et métastable qui résulte de la déshydroxylation de la kaolinite à partir de 550°C . Sa structure est amorphe mais peut contenir quelques traces de kaolinite résiduelle et d'impuretés comme l'illite, les micas et le quartz (dépendant de la source initiale). La structure désordonnée du métakaolin lui confère une réactivité chimique meilleure que la kaolinite.

Murat et al [67] ont démontré que les caractéristiques cristallographiques des kaolinites initiales pouvaient influencer le domaine de température permettant d'atteindre un degré maximal de désordre

Les travaux de [68], ont montré qu'en plus de la kaolinite ou de la métakaolinite, un grand nombre de matériaux naturels aluminosilicates peuvent être potentiellement utilisés pour la synthèse des géopolymères. Nous pouvons citer entre autres : **la stilbite, la sodalite, l'augite, l'andalusite, l'illite, et l'anorthite**. En plus de ces minéraux naturels, de nombreux autres matériaux riches à la fois en oxydes de silice (SiO_2) et en alumine (Al_2O_3) peuvent être utilisés : **les cendres volantes, les scories volcaniques, les laitiers des hauts fourneaux, les pouzzolanes et les cendres des cosses du riz**. Notons qu'il reste impossible de prédire quantitativement si un matériau aluminosilicate est indiqué pour la géopolymérisation.[69]

II.9. Présentation et choix de la matière première

II.9.1. Les kaolins

a) **Origine** : Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiang-Si, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ.[70]

b) **Définition** : Les argiles kaoliniques (ou kaolins) sont constituées pour l'essentiel de kaolinite, Il s'agit soit de l'altération physique (désagrégation) d'une roche préexistante, soit de l'altération chimique impliquant une transformation d'un minéral ou une précipitation à partir d'une solution [71]. La composition, exprimée en oxyde, issue de l'analyse chimique élémentaire, d'une kaolinite correspondant à la formule moléculaire théorique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ est la suivante: SiO_2 : 46,5 %; Al_2O_3 : 39,5 %; H_2O : 14,0 %.

La kaolinite est un matériau très utilisé en céramique. Dans ce domaine, la classification pour les divers usages se fait en fonction de la teneur en alumine. Il est donc utile de compléter l'analyse chimique des matières kaoliniques par une analyse minéralogique. Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdre composé de motifs répétés d'atomes de silicium entourés chacun par quatre atomes d'oxygènes, et d'une couche d'octaèdre d'hydroxyde d'aluminium. Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'atomes d'oxygène organisés en réseau hexagonal, soit de groupement OH en assemblage compact.[72.73]

Les paramètres cristallographiques de la maille, d'après l'affinement structural sont présentés sur la (Figure II.7).

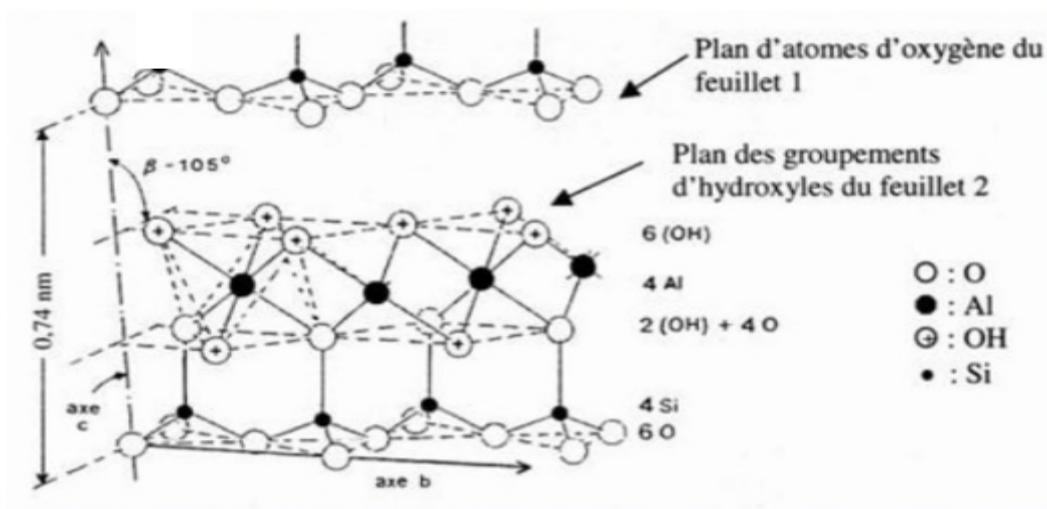


Figure II.7 Structure minéralogique de la kaolinite. [74]

II.10.2 Réactivités des argiles en milieu alcalin

L'utilisation des argiles en tant que matière première pour élaborer des géopolymères est basée sur la réactivité qu'elles présentent vis-à-vis des solutions alcalines. En effet, au contact d'un milieu alcalin, un phénomène de dissolution aura lieu. Plusieurs études [75,76] ont mis en évidence que la cinétique de cette dissolution dépend essentiellement de la valeur du pH de la solution alcaline, de la température et de la nature du minéral argileux. En effet, plus la valeur de pH et la température sont élevées, plus la dissolution n'est favorisée. La nature du minéral argileux conditionne également la dissolution. Il est montré dans ce contexte que la kaolinite se dissout rapidement que l'illite et la montmorillonite [77] en présentant des cinétiques de dissolution proches à des valeurs de pH supérieures à 11. Plus particulièrement, lors de la dissolution de la kaolinite en milieu basique, il y a un déplacement préférentiel des atomes Al vis-à-vis des atomes Si à l'interface entre la solution et le minéral. Le taux de dissolution des atomes Al et des atomes Si augmente avec la valeur de Ph lorsque cette dernière est supérieure à huit. En effet, il a été montré que la solubilité des tétraèdres SiO_4 dans une solution alcaline de KOH est due à la facilité des groupes SiO_2 à s'hydrater et donc à entraîner la déshydroxylation complète et par conséquent la destruction de la structure.

II.10.3. Influence de la température sur la structure du kaolin

Vers 110°C , il y a l'évaporation de l'eau hygroscopique, quand on chauffe une argile kaolinitique, ce qui provoque un resserrement des particules, et cause un retrait dit retrait de séchage. Ensuite l'argile se dilate régulièrement jusqu'à une température comprise entre 450 et 600°C , correspondant au départ de l'eau de constitution. Un départ brusque de l'eau engendre un retrait rapide avec une réaction endothermique. [78]

II.11. Utilisations des matériaux géopolymères

Le rapport atomique Si/Al dans la structure du poly(sialate) détermine les propriétés et le domaine d'utilisation des matériaux géopolymères (Tableau II.1). Cette nouvelle génération de matériaux, qu'ils soient utilisés tels quels ou renforcés avec des charges trouvent déjà des applications dans certains domaines de l'industrie. Ces applications se trouvent dans l'industrie automobile, aérospatiale, fonderies non ferreuses, métallurgie, génie civil, industries du plastique, gestion des déchets ultimes, art et décoration, restauration des bâtiments, etc. médecine (biomatériaux de comblements osseux). [79]

Tableau II.1. Classification des structures poly (sialates) et leurs utilisations. [79]

Classification	Structures des monomères	Utilisations
Poly(sialate) PS Si/Al=1	$M_n(-Si-O-Al-O)_n$	Brique, céramique, protection anti-feu, isolation thermique, médecine.
Poly(sialate-siloxo) PSS Si/Al=2	$M_n(-Si-O-Al-O-Si-O)_n$	Ciment et béton à teneur faible en CO ₂ , encapsulation des déchets toxiques et radioactifs, résistance au feu.
Poly(sialate-disiloxo) PSDS Si/Al=3	$M_n(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)_n$	Protection anti-feu (composite en fibre de verre), composite (résistance à la chaleur de 200 à 1000 °C), équipement de fonderie.

Chapitre III

Matériels et méthodes expérimentales

III.1. Introduction

Les propriétés des géomatériaux sont particulièrement influencées par les quantités de matières premières introduites notamment le pourcentage du déchet incorporé. Afin d'évaluer l'impact de ces paramètres, de nombreux échantillons utilisant différentes quantités du déchet à savoir la boue de forage, ont été synthétisés. Par la suite, les géomatériaux sont caractérisés par différentes méthodes d'analyses physico-chimique, mécanique, structurale et microstructurale.

III.2. Matériels utilisés

- **pH-mètre** : le pH-mètre des solutions d'acide chlorhydrique a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque **HANNA HI221** muni de deux électrodes combinées, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température.
- **Une plaque chauffante VELP scientifique** : La plaque chauffante électrique est un diffuseur uniforme de la chaleur dispositif utilisé en laboratoire menée d'un agitateur. La machine utilise haute qualité fils d'alliage à chauffage, avec des fonctionnalités de propre et pratique.
- **Four** : toutes les calcinations ont été réalisées dans un four électrique de trempe avec limiteur de température de marque CECOFORMA de référence LN.3.TM et de température maximum de 1200°C.
 - Balance analytique.
 - Etuve.

III.3. Matières premières utilisées

III.3.1. précurseurs liquides

- Hydroxyde de sodium NaOH (97% de pureté)
- Acide nitrique HNO₃
- Acide chlorhydrique HCl (pureté 35,37%)
- Solution Silicate de sodium SiNa.

III.3.2. précurseurs solides

- ❖ **Le kaolin :**Le kaolin KT3 présenté sur la figure III.1 provient de Tamazert situé à El-Menia, Jijel au Nord-Ouest de l'Algérie. Il est d'abord séché puis broyé, ensuite tamisé à travers un tamis d'ouverture de maille (63 μm) pour avoir un lot d'échantillon homogène prêt à être utilisé. Le kaolin de Tamazert est utilisé essentiellement dans l'industrie des céramiques, est été choisie pour sa richesse en kaolinite soit 65-70%. [80]

Le kaolin KT3 après séchage et broyage a été calciné à une température de 750° pendant 4 heures pour avoir un métakaolinnommé ainsi MKT3.

Tableau III. 1 Caractéristiques physico-chimiques de KT3 [80]

Caractéristiques physico-chimiques	Paramètres	KT3
Composition chimique (teneurs en % massique)	SiO ₂	48,50
	Al ₂ O ₃	33,90
	Fe ₂ O ₃	2,25-2,50
	TiO ₂	0,21
	CaO	0,08
	MgO	0,39
	K ₂ O	2,75-3,10
	Na ₂ O	0,08
	PF	10,50
Composition minéralogique (teneurs en %)	Kaolinite	65-70
	Micacés	15-22
	Argile grésante	10
	Quartz	6-10
	Feldspath	3,4

La composition chimique du kaolin KT3 (en % massique) déterminées par fluorescence X est reportée dans le (tableau III.1).Les résultats montrent que le kaolin KT3 est composée essentiellement de silice 48,50 % et d'alumine soit 33,9 %. On peut remarquer que les teneurs

en cations alcalins de type potassium est relativement élevée. Il est à noter la présence d'hématite (Fe_2O_3) relativement importante (2,25-2,50 %) ce qui est responsable de la couleur rouge du MKT3 après l'avoir calciné.



KT3

MKT3

Figure III. 1 Photos du kaolin KT3 et du métakaolin MKT3

- ❖ **La boue de forage** : Le déchet utilisé dans notre étude est la poudre de la boue de forage nommé **Bs**, (figure III.2) issu des travaux de forage pétrolier de la région appelé Rome BRN de Hessi Massoud.

Après avoir sécher la boue, cette dernière a été calciné pendant 4heures dans un four à 750 °C. La boue calcinée est nommé ainsi **Bc**.



Bs

Bc

Figure III. 2 Photos de bous de forage séché BS et calciné BC.

Tableau III.2 :Composition chimique de déchet.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	PAF
BF	95.48	2.63	0.44	0.48	0.32	0.05	0.65	0.17	0.001	0.43
Bc	46.76	13.97	5.3	17.23	2.63	0.29	2.23	1.19	0.03	10.38

D'après les résultats de la composition chimique dans Le Tableau III.2 on remarque que la boue de forage utilisée contient comme composition majeure SiO₂, CaO et Al₂O₃, ainsi une composition miniers Fe₂O₃, MgO, Na₂O et K₂O on note des éléments trace Cl, SO₃.

III.4. Protocol expérimental

III.4.1.préparation et traitement mécanique de la matière première

Avant de procéder à une analyse quelconque d'un échantillon solide, nous lui faisons subir un traitement mécanique qui est la phase la plus délicate pour préparer un échantillon représentatif. Pour atteindre cet objectif, les opérations suivantes sont nécessaires

- **Séchagethermique** : Cette étape sert à réduire le taux d'humidité dans les échantillons solides de poudre du kaolin et de la boue à l'aide d'une étuve à 60 °C pendant 24h à fin de faciliter le broyage et le tamisage. [81]
- **Broyage** : Cette opération sert à réduire les dimensions des grains de la matière première et des matériaux élaborés, à une granulométrie assez fine de l'ordre de quelques micromètres à l'aide d'un broyage manuel en utilisant un mortier et un pilon en porcelaine [81]
- **Le tamisage** : est le passage d'un produit solide ou d'une suspension à travers un tamis pour réaliser la séparation et éventuellement l'analyse granulométrique de certains

éléments, l'écartement des mailles du tamis est généralement compris entre quelques millimètres et quelques micromètres. On récupère les échantillons après tamisage à l'aide d'un tamis d'ouverture de maille 63 μ m dans des sachets hermétiquement fermés [81]

- **La calcination** :est un traitement thermique effectué en présence de l'air sur des corps solides utilisée en métallurgie pendant, pour transformer les métaux en leurs oxydes ou la transformation du calcaire en chaux et la destruction totale de la matière organique, qui en présence d'oxygène, conduit à sa volatilisation sous forme de dioxyde de carbone. Les poudres du kaolin et de la boue de forage ont été calcinées à 750°C pendant 4heures. [81]

III.5. Synthèdes matériaux consolidés

III.5.1. Mode opératoire

Le mélange réactif est obtenu en dissolvant d'abord l'hydroxyde de sodium dans le silicate de sodium sous une agitation magnétique; puis le métakaolin MKT3 et la poudre de la boue de forage pétrolier calciné avec despourcentages d'incorporation de (5%, 10%, 15%, 20%) respectivement ont été ajouté à la solution. La pâte ainsi obtenu est versée dans des flacons cylindriques en polystyrène puis conservés à l'étuve à 70°C pendant 24 heures.[82]

III.5.2. Nomenclature ou désignation des matériaux consolidés

Chaque formulation de géomatériaux est caractérisée par la composition de lasolution d'activation et de la source alumino-silicaté utilisées. Les nomenclatures des géomatériaux synthétisés sont récapitulées dans le tableau suivant

	Désignation des matériaux
BF, Bs, Bc	Boue de forage, séché et calciné respectivement
Na	Le cation alcalin (sodium)
KT3, MKT3	Kaolin et métakaolin (kaolin calciné) respectivement
NaGs%	Géomatériaux avec un pourcentage massique de la boue de forage séché
NaGc%	Géomatériaux avec un pourcentage massique de la boue de forage calciné

Exemple

Mélange : solution silicate de sodium alcalin + 10% de la boue de forage calciné.

Nomenclature : NaGc10%.

III.6. Techniques de caractérisations des géomatériaux

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant. Elles existent depuis longtemps mais ont considérablement progressé depuis le développement de l'informatique et de l'électronique.

Dans notre étude on a travaillé des proportions de la boue de forage pétrolier séché et calciné de 0 %, 5%, 10%, 15% et 20 %, Pour cela deux lots d'échantillons ont été identifiés.

- Lot 01 : Echantillons témoins âgés de 50 jours désignés par NaGs%, NaGc% (0%, 5%, 10%, 15%, 20%) destinés pour la mesure des pertes en masse, le changement de l'aspect physique (couleur, fissures....)ainsi que l'analyse structurale à savoir la DRX et IRTF.
- Lot 02 : Echantillons âgés de 28jours désignés par NaGs% etNaGc% (0%, 5%, 10%, 15%, 20%) destinés pour la compression, la durabilité chimique, le test de lixiviation, mesure du pH et l'absorption en eau ainsi que l'analyse structurale à savoir la DRX et IRTF.

Le schéma de la figure III.3 montre les tests et les analyses effectués sur différents échantillons NaG%BF.

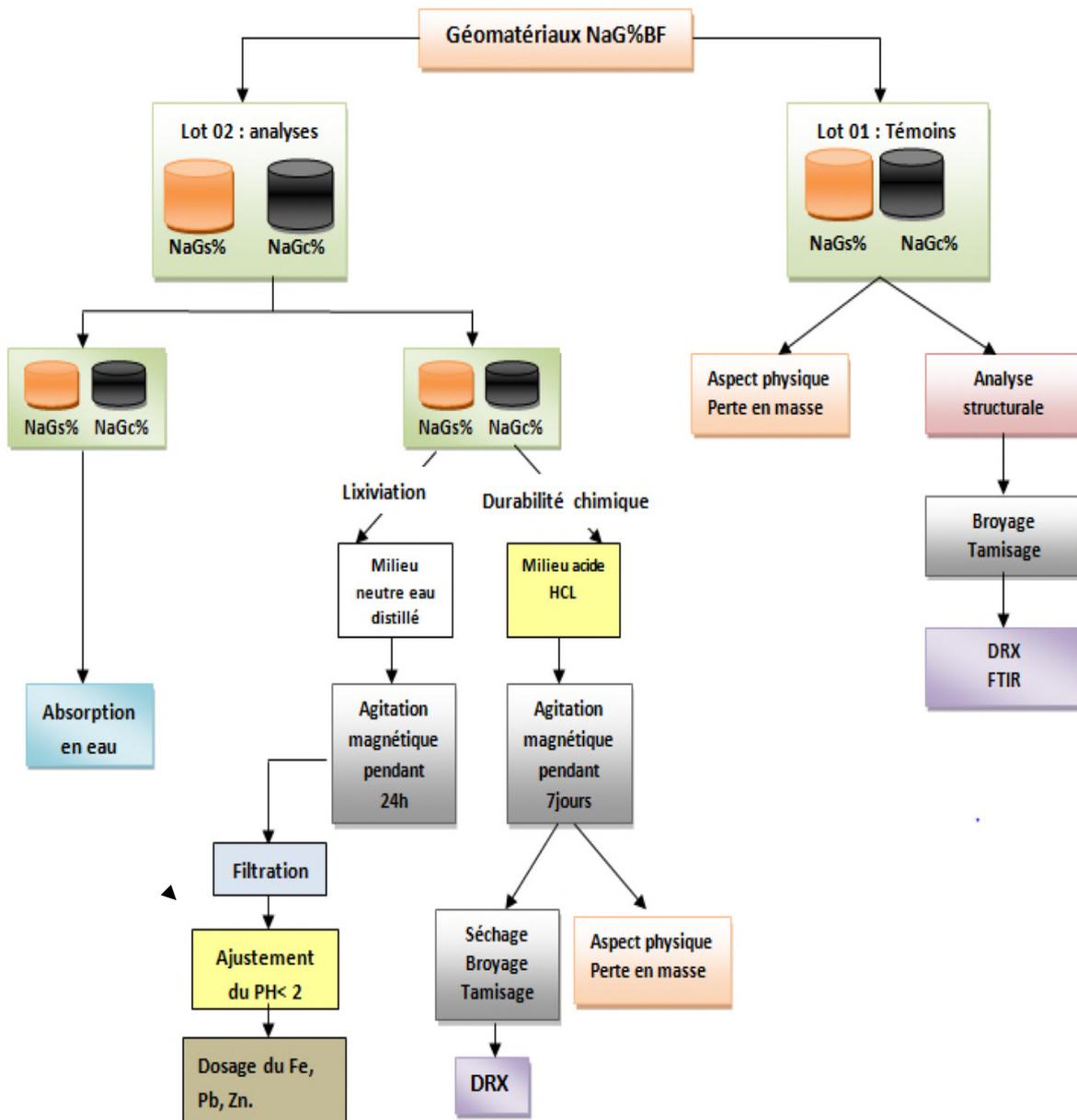


Figure III.3 Schéma présentant les tests et les analyses effectués sur les échantillons.

III.6.1. Caractérisation physico-chimique

a) Perte en masse

Les mesures de perte en masse (Pm%) sont effectuées à l'aide d'une balance analytique (Marque KERN ACS 220-4 de poids maximum 220g et d'une précision de $\pm 0.1\text{mg}$) sur des échantillons témoins de géomatériaux cylindriques maintenues à la température ambiante du laboratoire. Pour chaque échantillon, la perte en masse est calculée par la relation (III.1)[83]

$$Pm = (m_o - m) / m_o * 100 \dots \dots \dots (III.1)$$

En désignant par

m_o: la masse de l'échantillon au démoulage (g).

m: la masse de l'échantillon à une date déterminée (g).

b) Absorption en eau

L'essai d'absorption en eau a été effectué sur les géomatériaux; Cet essai consiste à peser des échantillons de forme cylindrique précédemment chauffés à 105°C dans une étuve de laboratoire et enregistrant la masse initiale (m_i), puis émergé dans l'eau distillée et porté à l'ébullition pendant 2 heures pesant alors les échantillons après essuyage avec du papier absorbant, on note ainsi la masse finale (m_f). Le calcul du % d'absorption en eau est calculé selon l'équation(III.1)[83]

$$\%Abs = (m_f - m_i) / m_f * 100 \dots \dots \dots (III.2)$$

c) Durabilité chimique

Pour tester la durabilité des matériaux élaborés, on procède à une attaque des échantillons avec de l'acide chlorhydrique 0.1N sous agitation magnétique pendant une semaine (7 jours). [84]

Afin de préparer le milieu de dissolution on a introduit dans une fiole de 1 litre un volume du 8.6 ml d'acide chlorhydrique HCl (pureté=37 %, densité=1.2g/ml) prélevé à l'aide d'une pipete de 10ml puis on a complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge pour avoir une solution HCl 0.1M.

d) Test de lixiviation

L'une des méthodes applicables pour déterminer l'immobilisation des différents ions de métaux lourds est le test de lixiviation qui permet de déterminer la stabilité et l'efficacité d'immobilisation chimique sur les matrices de géopolymères à différents pourcentages de déchets non radioactifs Pb, Zn et Fe.

Le test consiste à plonger dans un milieu neutre (l'eau distillée) l'échantillon NaGsX%, NaGc X% dont le volume de la solution est égale à 10 fois la masse de l'échantillon. Le rapport de liquide/solide est de 10 litres /1 kg.[85]

Pour cela on a pesé 1g de chaque échantillon broyé et mélangé ensuite avec 10 ml de l'eau distillée de pH=6.75 dans des récipients en plastique hermétiquement fermés et laissés sous agitation magnétique pendant 24 heures. Juste après le test ont procédé à une double filtration de la solution puis mesuré le pH de chaque solution puis ajuster ce dernier à pH <2 en ajoutant l'acide nitrique HNO₃, les solutions récupérées ont été analysées par SAA pour dosage de Fe, Pb et Zn.

III.6.2. Caractérisation structural et minéralurgique

a) Diffraction des Rayons X (DRX)

La découverte des rayons X était un événement très important qui a bouleversé le sens des progressions scientifiques, éventuellement dans le domaine de la cristallographie, car la diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. La Diffraction des Rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.[86]

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple: si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans (ou « distance interréticulaire »), alors les interférences sont constructives si :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \dots \dots \dots (III.3)$$

Où

d_{hkl} est la moitié de la déviation,

n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction »

λ est la longueur d'onde des rayons X

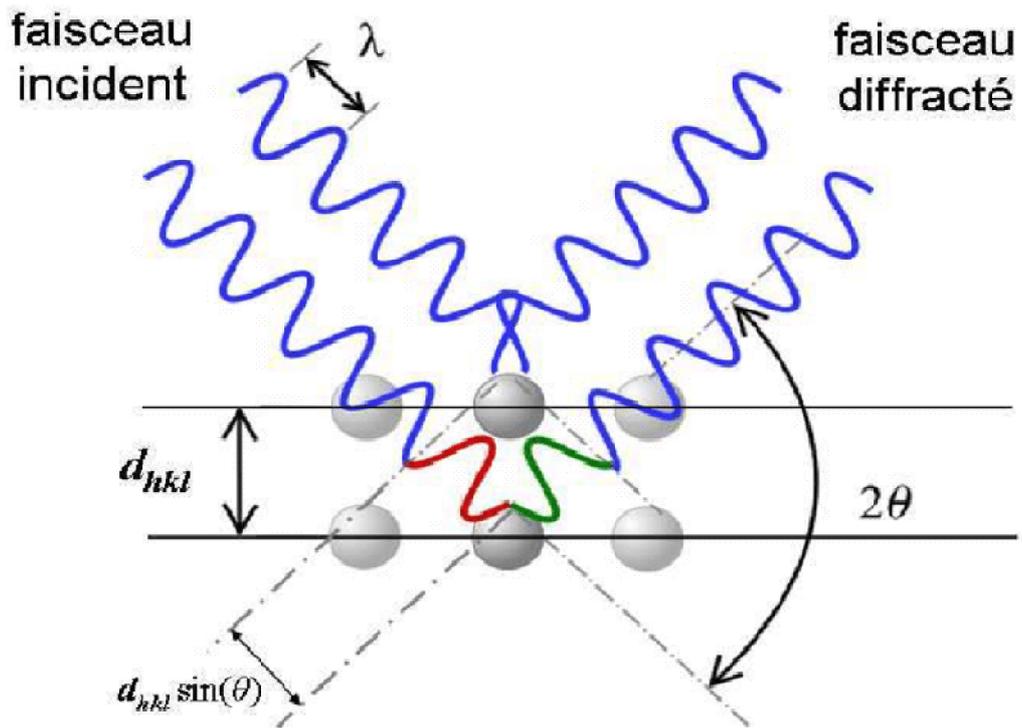


Figure III.4 Principe de la diffraction de rayons X-DRX par un réseau cristallin

b) La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels et des composantes majeures de différents échantillons. [87]

Elle est une méthode d'analyse physico-chimique qui étudie les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. [88]

Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme $400-4000\text{cm}^{-1}$. [89]

La spectroscopie infrarouge se caractérise par des excitations vibrationnelles et rotationnelles à chacune des régions spécifiques du spectre électromagnétique. La molécule absorbe ainsi de l'énergie par ses vibrations de valence (stretching) ou de déformations angulaires (bending) ou autres. Les vibrations des liens de valence sont caractérisées par une variation de la distance entre les atomes considérés. Les vibrations de déformations angulaires se caractérisent par une variation de la position des atomes par rapport à l'axe de la liaison initiale. Ces vibrations peuvent donner des effets de cisaillement, de rotation, de balancement et de torsion. [90]

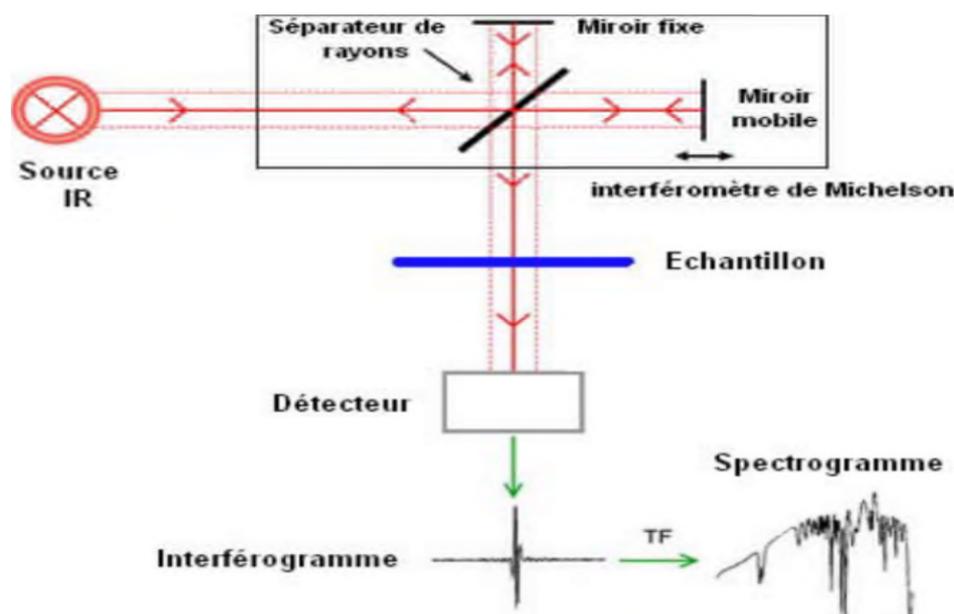


Figure III.5 :Schéma de principe de l'analyse par FTIR [91]

Les matériaux étudiés (matières premières brutes et après calcination ainsi que les géomatériaux avant et après attaque chimique et compression mécanique) ont été finement broyés, mélangés à 90% en masse de KBr puis pressés afin d'obtenir des pastilles transparentes. L'ensemble des composés synthétisés a été analysé par FTIR afin d'obtenir une étude systématique des liaisons présentes dans nos matériaux.

Les études Infra Rouge ont été réalisées sur un interféromètre à transmission de Fourier de marque SHIMADZUE IRAFINTY-1.

c) Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA)

La SAA est une méthode d'analyse quantitative des solutions aqueuses ou organique repose sur des mesures d'absorption d'une radiation lumineuse, réalisées sur une substance ramenée à l'état d'atomes libre, elle nous permet de déterminer les quantités des éléments chimiques dans une solution suivant la relation de Beer-Lambert [92]

$$\text{Log } I_0/I = K.L.C \dots \dots \dots \text{(III.4)}$$

En désignant par

I₀: intensité de courant du flux incident.

I : intensité de courant du flux après absorption.

K : constante dépendant de la fréquence caractéristique de l'élément à doser.

C : concentration de l'élément à doser.

L : longueur du trajet optique dans la flamme contenant l'élément à doser.

La SAA est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état E_0 peut absorber des photons d'énergie ($h\nu$) et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser.

En SAA, le phénomène d'absorption se visualise lorsque la radiation caractéristique d'un élément traverse un nuage de vapeur atomique du même élément. Le spectromètre se compose d'une source lumineuse qui émet un rayonnement à une longueur d'onde spécifique de l'élément à analyser. La solution à analyser est aspirée par effet venturi via un nébuliseur qui projette en fines gouttelettes la solution dans le brûleur, dont la flamme très chaude sert d'atomiseur. Les atomes excités par la source absorbent son énergie. La disparition du signal est répercutée via des systèmes optiques puis détectée et amplifiée. On mesure une absorbance [93]. La Figure (III.6) schématise ce principe.

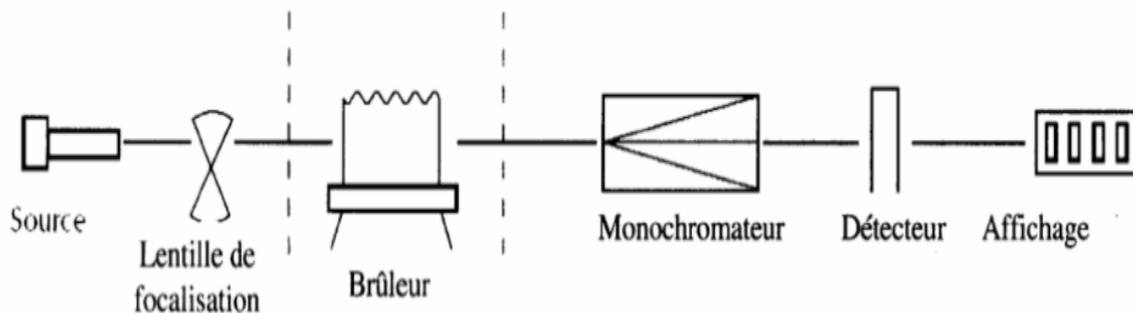


Figure III.6 Schéma de principe fonctionnement de la SAA.

Les analyses par la SAA ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque SHIMADZU de type AA-6501F (Atomique absorption flamme émission spectrophotomètre), qui dispose des hautes températures (2000 à 3000°C) avec une source de gaz (air+C₂H₂) utilisée.

d) La fluorescence X (FX)

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, afin d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la composition élémentaire d'un échantillon solide. Lorsqu'un échantillon est irradié avec une

source de photons à grande énergie (5 à 60 keV), une photoluminescence située dans le domaine des rayons X, caractéristique des éléments présents, est émise par ce dernier. Cette fluorescence, perpendiculaire au faisceau primaire, se diffracte alors sur un cristal analyseur selon la loi de Bragg illustrée par la relation. [94]

$$\lambda_n = 2 \sin \theta \dots \dots \dots (III.5)$$

Avec :

d : la distance inter réticulaire des plans cristallins assurant la diffraction.

θ : l'angle de diffraction

λ : la longueur d'onde diffractée.

III.6.3 Caractérisation mécanique par essais destructifs

La résistance à la compression permet de déterminer le niveau de sollicitation admissible en compression pour une pierre dans un ouvrage, compte tenu de coefficients de sécurité adaptés. La connaissance de cette caractéristique est indispensable pour des applications structurelles où la pierre sera utilisée dans des éléments porteurs ainsi qu'elle est utilisée comme caractéristique d'identification d'une pierre ou en comparaison avec des valeurs de référence, comme indicatrice d'une altération après vieillissement. [95]

La compression mécanique a été réalisé à l'aide d'une machine de type IBERTEST Presse pour essai de traction-flexion et de compression de 200KN.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Caractérisation des matières premières

IV.1.1. Caractérisation structurale par Diffraction des rayons X

Les différents diffractogrammes de poudres présentés ont été obtenus sur un appareil EXPERT PRO PANALYTICAL système θ/θ . MPD, utilisant la radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$).

Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Power Diffraction Files de l'ICDD (International Center For Diffraction Data)), les résultats obtenus est comme suit

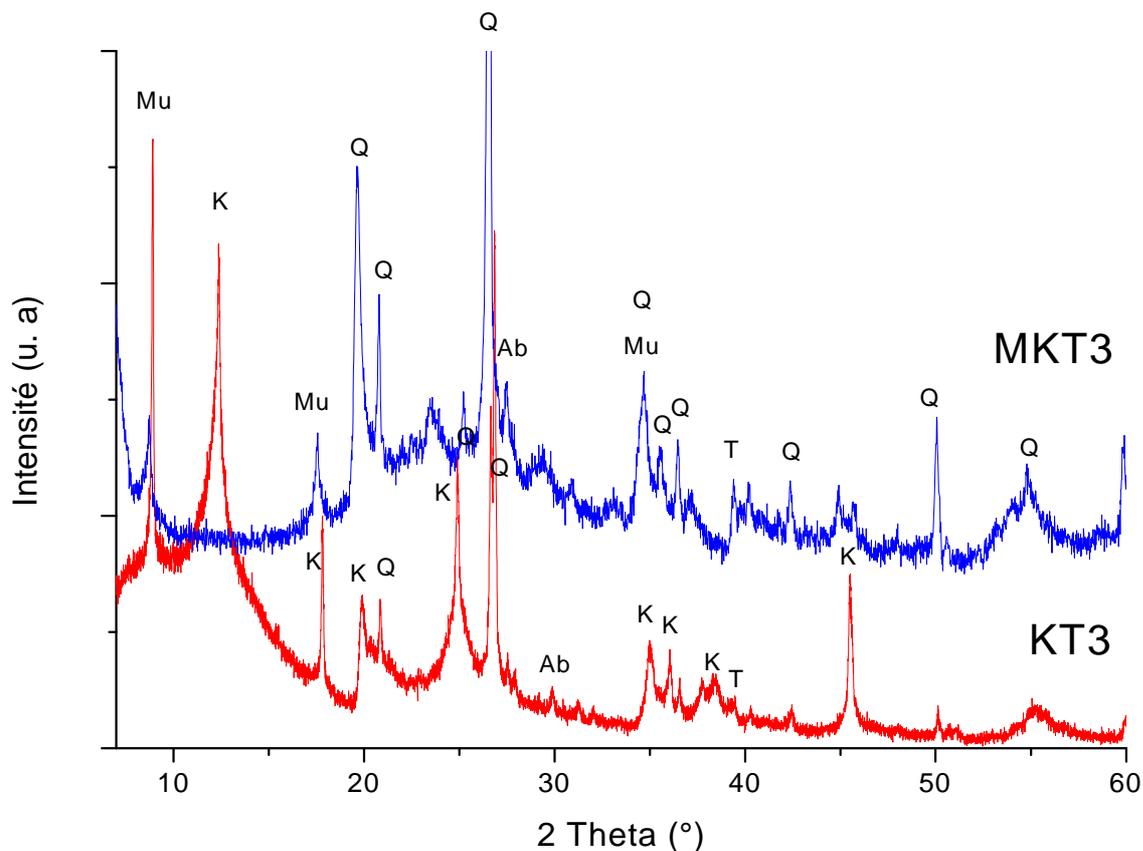


Figure IV.1. Diagramme de diffraction des rayons X de KT3 et MKT3, KT3 :Kaolin, MKT3 :Métakaolin

Pour les résultats de la diffraction des rayons X obtenus d'une façon qualitative, nous avons remarqué que la matière première contient plusieurs phases cristallines qui sont

- K : Kaolinite (00-001-0527)
- Q : Quartz (00-001-0649)
- Mv : Muscovite (00-002-0267)

- Gi : Gibbiste (00-003-0145)
- Ab : Albite (00-009-0466)
- T : Anorthite (00-041-1486)

Sur lediffractogramme du kaolin, on observe qu'il est majoré en quartz suivie du quartz et muscovite. Après calcination, on note la disparition des pics correspondant à la kaolinite ce qui prouve la déhydroxylation de la kaolinite en métakaolinite amorphe.

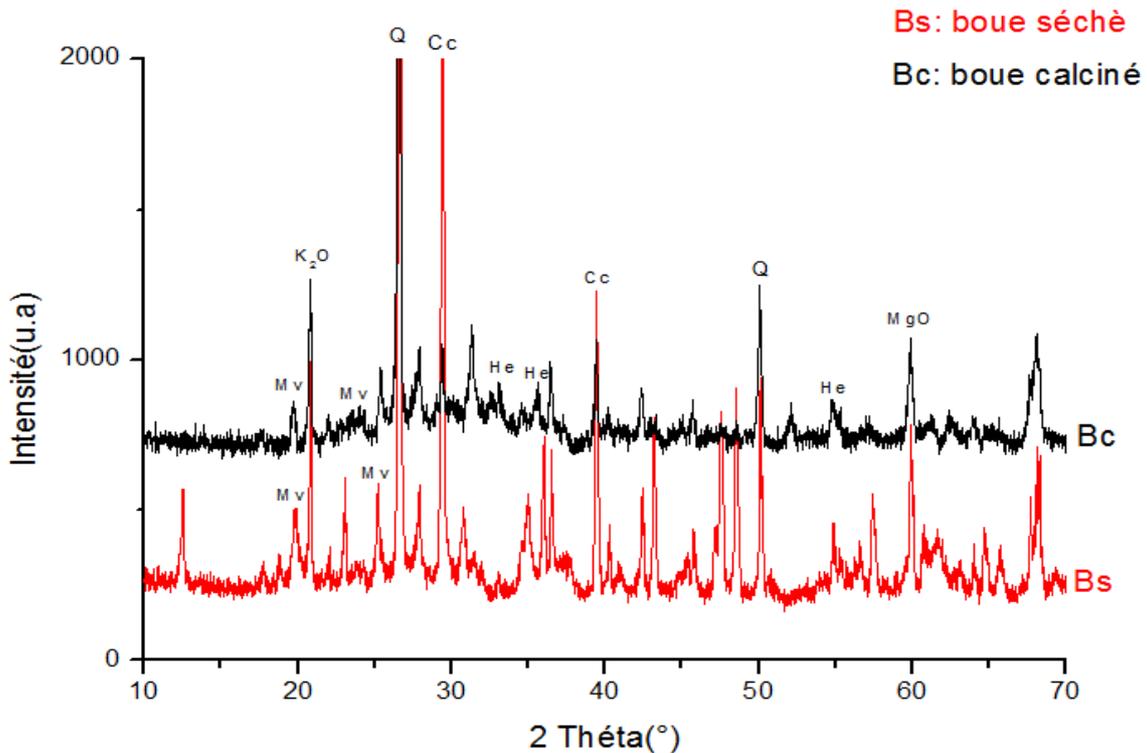


Figure IV.2 Diagramme de diffraction des rayons X de déchets

Bs : Boue séché, Bc : boue calciné

Dans le cas de déchets, les résultats obtenus montrent plusieurs pics correspondant à des espèces minérales qui sont généralement le quartz, la muscovite, l'hématite et la calcite, Après calcination on note la disparition des pics correspondant à la kaolinite et la formation d'un petit dôme de 20 à 37 ° θ , on note également la diminution de l'intensité des pics correspondant à la calcite.

IV.1.2 Analyse par spectroscopie Infra Rouge

Les longueurs d'onde sont dans une fourchette de 400 à 4000 cm^{-1} . Les spectres Infrarouges obtenus pour le kaolin et métakaolin sont représenté comme suit

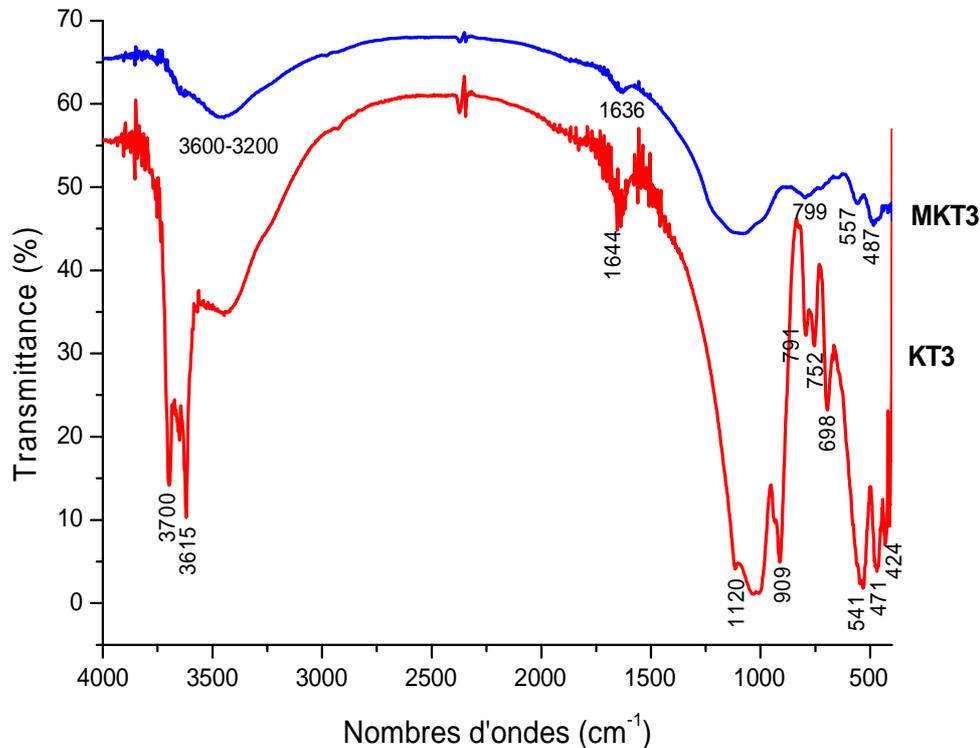


Figure IV.3 Spectre IR de KT3 et MKT3

En spectroscopie infrarouge, l'absorption résulte des phénomènes de vibration et rotation des liaisons moléculaires. Lorsqu'une molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans un matériau.

Interprétation des résultats

- Aux environs de 3615 cm^{-1} et 3700 sont les caractéristique de la variation de valence de groupement OH, après calcination le métakaolin présente seulement une seule et large bande aux environs de 3200 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} ce qui signifie la déshydroxylation, [96.97]
- A 1644 cm^{-1} la bande est attribuée à la liaison H-O-H de l'eau. [98]

- Aux environs de 1120cm^{-1} sont les caractéristiques de la variation d'élongation des liaisons entre le silicium et les oxygène (Si-O). [99]
- Aux environs de 909cm^{-1} sont les caractéristiques de la variation de déformation des hydroxyles internes de la couche alumineuse AL-OH. La disparition de cette bande dans le métakaolin indique la perte de cette liaison dus à la calcination. [100]
- Aux environs de 752cm^{-1} sont les caractéristiques de la variation d'élongation des liaisons Si-O-Al^{IV}. [101]
- Aux environs de 541cm^{-1} sont les caractéristiques de la variation de déformation de liaison Si-O-Al^{VI}. [102]
- Aux environs de 471cm^{-1} ont les caractéristiques de la variation de déformation de liaison Si-O. [99.96]

IV.1.3 Analyse par Spectrométrie Infrarouge a Transformé de Fourier

L'absorption du rayonnement infrarouge (IR) résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels de liaisons moléculaires. Elle permet de révéler la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales (Dean, 1995). Pour effectuer une analyse de spectrométrie infrarouge, on peut utiliser le mode ATR (Attenuated Total Reflectance) ou le mode transmittance. Le mode ATR est utilisé pour le suivi de la consolidation des matériaux. Cette expérience consiste à poser l'échantillon à analyser sur le cristal en diamant du module ATR. L'intérêt de cette technique est que l'échantillon peut se trouver sous forme liquide ou solide. [103]

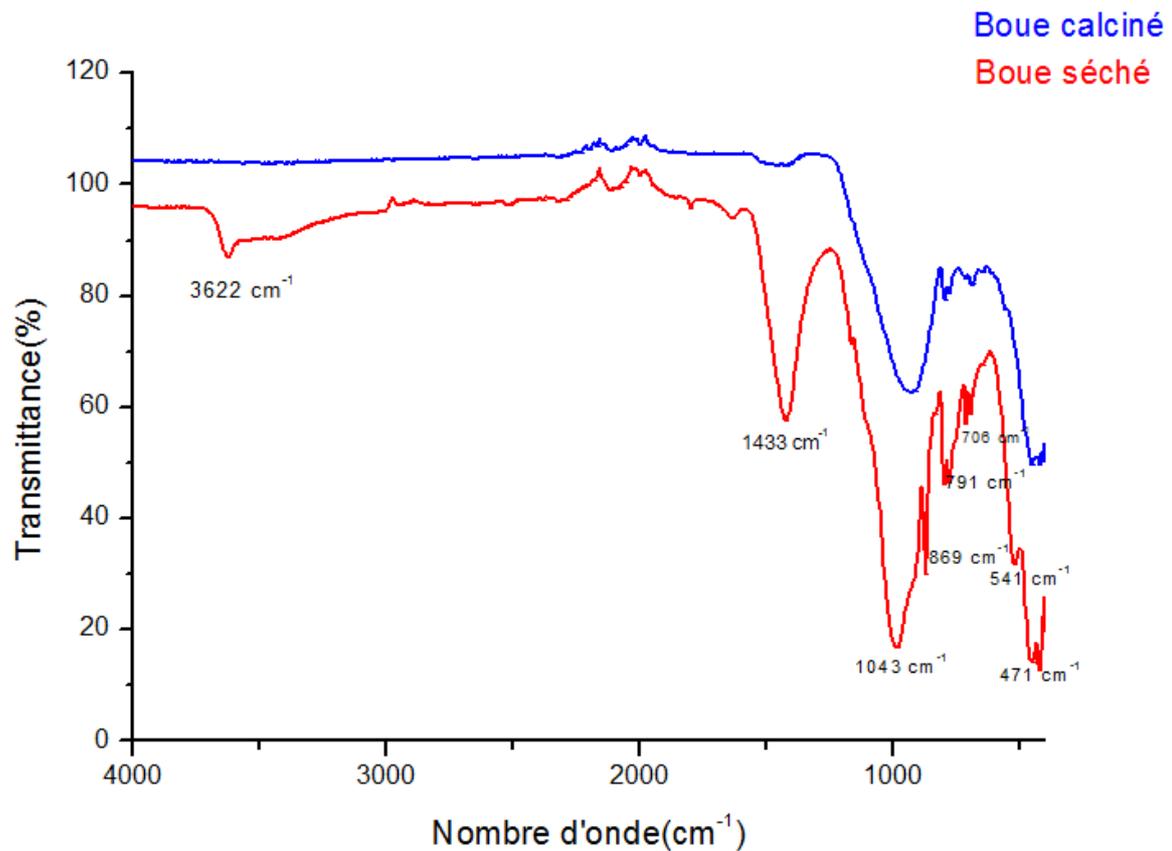


Figure IV.4 Spectre IR de déchet.

D'après la figure IV.4 nous remarquons que la poudre de déchet (la boue de forage) renferme des liaisons correspondantes

- La bande vers 3622 cm^{-1} correspond à l'élongation d'intensité variable et fine de valence de groupements OH. [96]
- La bande d'absorption située à 1433 cm^{-1} et 791 cm^{-1} correspondent à la vibration de la liaison C-O du carbonate $(\text{CO}_3)^{2-}$. [104]
- La bande à 1034 cm^{-1} est attribuée à la calcite CaCO_3 . [105]
- La bande à 471 cm^{-1} est attribuée aux vibrations Si-O-Al. [106]
- La bande à 541 cm^{-1} présente la vibration de déformation de la liaison Si-O-Al. [107]
- Les bandes à 706 cm^{-1} correspondent à la vibration de liaison Al-OH. [105]
- La bande à 869 cm^{-1} est attribuée à la vibration asymétrique de Si-O-Al. [108,109]

Après calcination, on note la disparition des bandes correspondantes à la valence de groupements OH et la liaison C-O du carbonate $(\text{CO}_3)^{2-}$.

IV.2. Caractérisation des géomatériaux

IV.2.1. Caractérisation structurale par Diffraction des rayons X

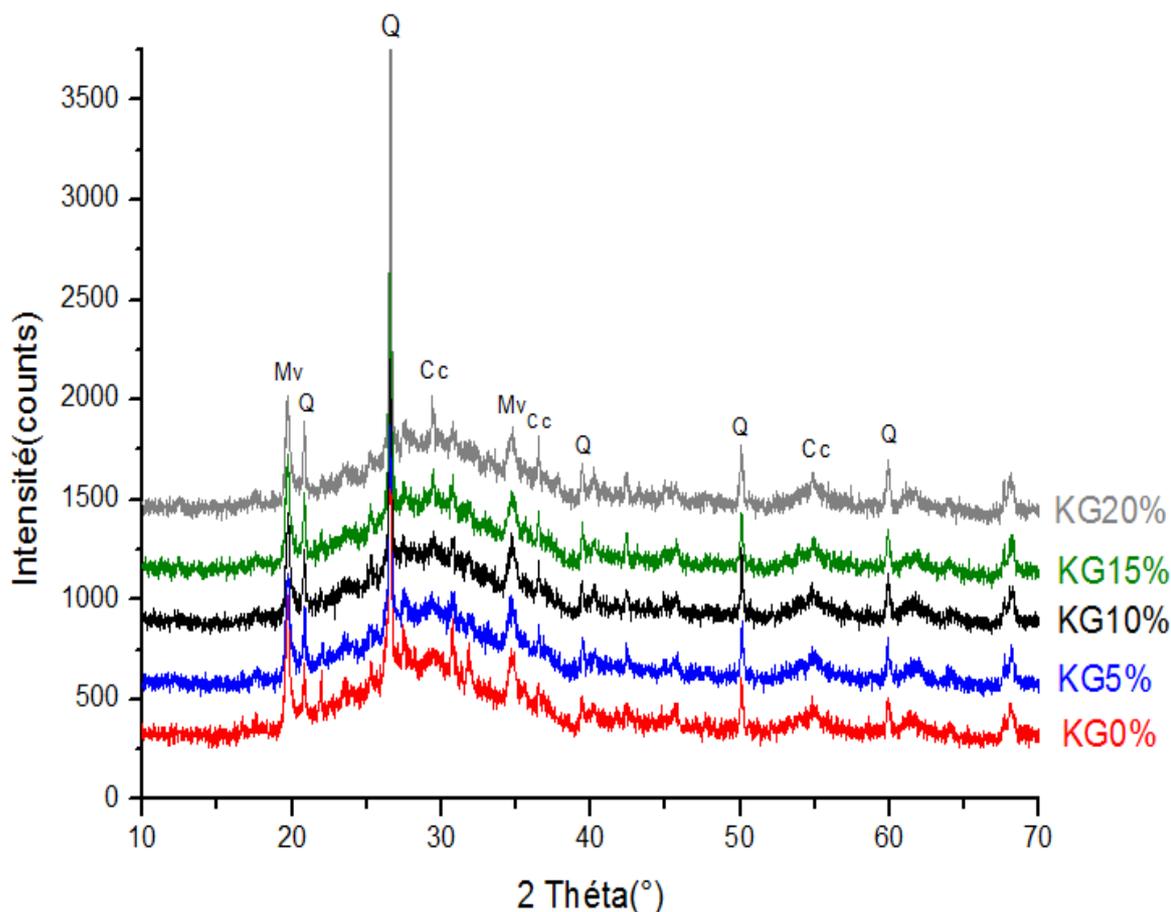


Figure IV.5 Diagramme de Diffraction des rayons X de différents matériaux élaboré de la boue séché

Les diffractogrammes à DRX des géomatériaux présentés sur les figures IV.5 et IV.6 montrent une structure semi-cristalline et quelques pics des matières premières sont toujours présents mais avec une intensité réduite qui est attribuée aux phases cristallines non réagi, tel que le quartz autour de $20^\circ 2\theta$ et de $26^\circ 2\theta$, la muscovite autour de $35^\circ 2\theta$ et la calcite à $30^\circ 2\theta$. En comparant les diffractogrammes des géomatériaux à base de boue séchés par rapport à ceux à base de boue calcinée on note qu'il y'a pas de différence.

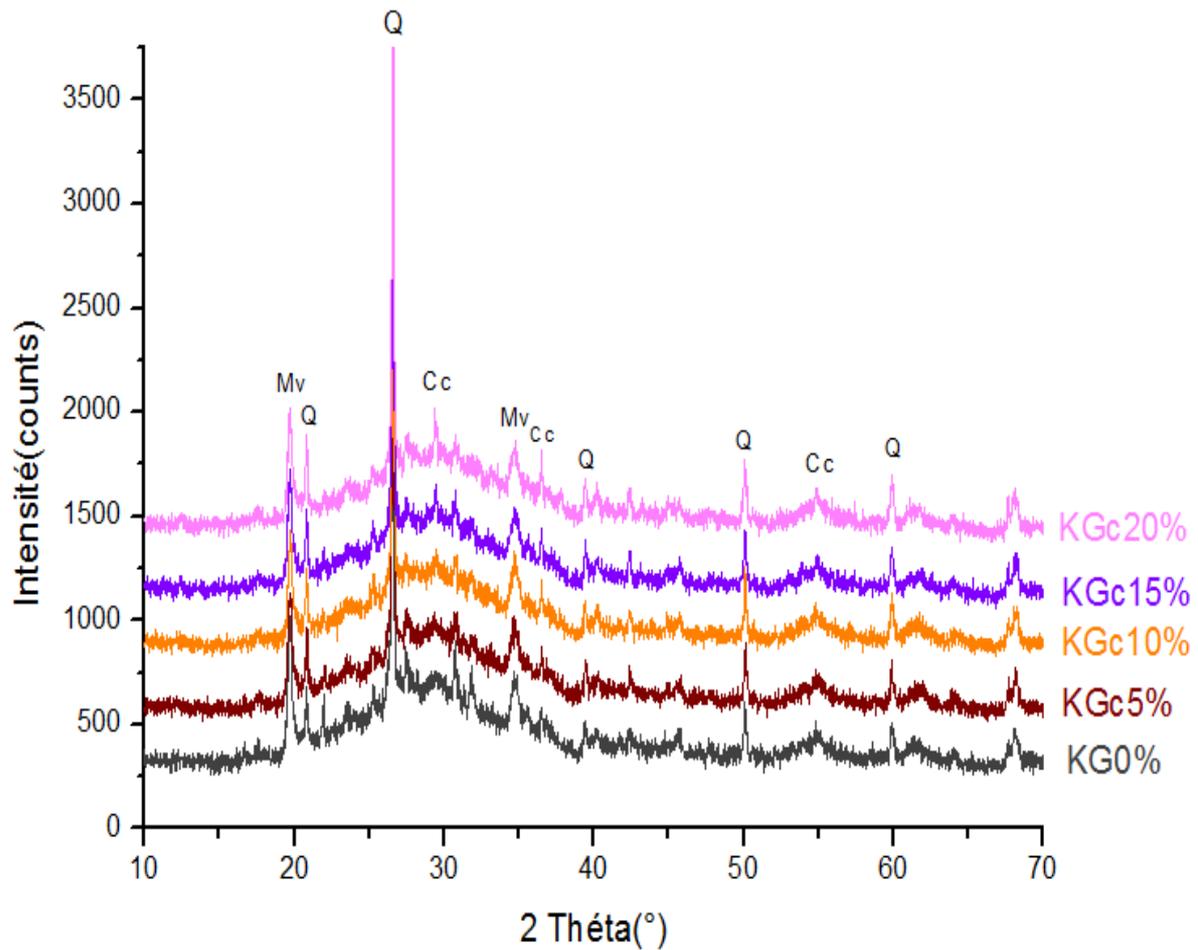


Figure IV.6 Diagramme de Diffraction des rayons X de différents matériaux élaboré de la boue calciné

IV.2.2 Aspect physique des échantillons témoins (couleur, homogénéité)

Les échantillons témoins sont laissés à température ambiante pendant 50 jours. Au cours de cette période on a suivi les changements physiques qu'ils subissent. Pour se faire des photos ont été prise à l'aide d'un appareil photo chaque semaine. Les résultats sont récapitulés dans les tableaux(IV.1) et (IV.2)

Tableau IV.1 Photos des échantillons témoins âgés de 50 jours à base de la boue de forage séché.

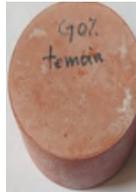
Echantillons NaGX %	Jours						
	7 Jrs	14 Jrs	21 Jrs	28 Jrs	35 Jrs	42 Jrs	50 Jrs
NaGs 0%							
NaGs 5%							
NaGs 10%							
NaGs 15%							
NaGs 20%							

Tableau IV.2 Photos des échantillons témoins âgés de 50 jours à base de la boue de forage calciné.

Echantillons NaGcX %	Jours						
	7 Jrs	14 Jrs	21 Jrs	28 Jrs	35 Jrs	42 Jrs	50 Jrs
NaG 0%							
NaGc 5%							
NaGc10%							
NaGc 15%							
NaGc 20%							

Des changements physiques sont observés au cours de cette période, sont récapituler si dessous

	NaGX%
7 jours	<p>Les échantillons sont de couleur moins homogène qui est le rouge brique sauf pour les NaGc20% et NaGc15% qui tombent vers du marron foncé.</p> <p>L'échantillon NaGc15%, montrent un gonflement légers contrairement aux NaGc20% et NaGs20% qui sont remarquables avec des cassures sur les contours, ce dernier est aussi remarquer sur le NaGc10%, NaGc15% et NaGc5%.</p>
14 jours	<p>La couleur de NaGc(10, 15, 20)% et NaGs(10, 15, 20)% sont devenu plus foncé (marron) alors que celle de NaG0% n'a pas changé, elle est toujours rouge brique avec une légère trace d'une poudre blanchâtre, cette dernière plus remarquable sur les échantillons NaGs15% et NaGs20% et surtout sur NaGc20%.</p>
21 jours	<p>Les échantillons ne semblent pas subir des changements de couleur avec le temps (du rouge brique vers marron foncé), par contre la poudre blanchâtre règne sur tous les échantillons surtout sur NaGs20%, NaGc15% et NaGc20%.</p> <p>Présences des légères fissurations sur le NaGc10%.</p>
28 jours	<p>La couleur des échantillons est devenue plus claire (marron claire à rouge brique)) et totalement plus homogènes avec le temps par rapport aux échantillons présidents.les échantillons NaGc10% , NaGc15% et NaGc20% présente des fissurations et cassures sur leur contour due au gonflement de leur surfaces inférieures , contrairement aNaG 0% qui n'a subie presque pas de changement physique.</p> <p>La poudre blanchâtre est toujours remarquable sur tous les échantillons.</p>
35 jours	<p>Les échantillons ne semblent pas subir des changements physiques (poudre, cassures et fissuration).</p>
42 jours	<p>Les échantillons NaGs% semble plus en plus homogènes que celle de NaGc% qui montrent des cassures. La poudre blanchâtre règne encore sur tout l'ensemble du lot.</p>
50 jours	<p>La poudre blanchâtre enrobe l'ensemble des échantillons d'une manière uniforme.</p>

Le changement de couleur est dû à la présence des impuretés colorantes telles que Fe_2O_3 et TiO_2 . L'état de valence de Fe^{2+} et Fe^{3+} accentue la couleur du beige à température ambiante au rouge brique après calcination [110]. Les autres matériaux présentent une légère couleur marron foncé est selon le % d'incorporation de la boue de forage calciné dus également à une légère présence d'impuretés tels que le Zinc et le Plomb.

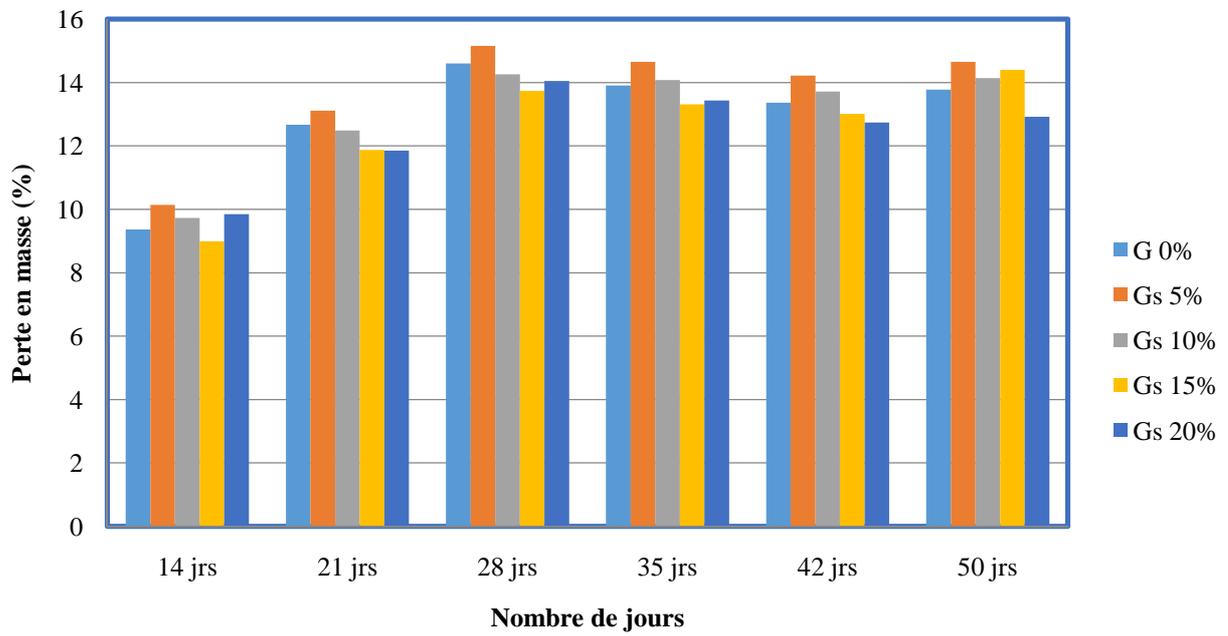
On observe à la surface de certains échantillons géopolymères une couche blanchâtre et sur d'autres quasiment rien. Cette couche blanche est caractéristique de l'efflorescence [110]. L'efflorescence est un dépôt de sels solubles qui apparaît généralement comme une poudre cristalline blanche sur la surface d'un mur lorsque s'évapore l'eau interne. Pour les géopolymères, ce phénomène a lieu avec les matériaux ayant un rapport molaire Na/Al élevé, et correspond à la réaction entre l'excès de sodium et n'ayant pas réagi au cours de la géopolymérisation avec le CO_2 de l'air. Ces sels n'ayant pas participé à la réaction diffusent à la surface du matériau au cours de séchage à travers les pores laissés par l'élimination de l'eau. [111]

Un gonflement important se produit après démoulage sur les éprouvettes obtenues avec les échantillons. Ceci s'explique par la présence de l'anhydrite qui réagit avec le complexe $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ obtenu pendant la dissolution pour former de l'étringite $[(\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O})]$ gonflant dans la matrice du géopolymère, d'où la fissuration du matériau. [112]

IV.2.3 Perte en masse des échantillons

Les pertes en masse des géomatériaux témoins de différents pourcentages de déchets sont enregistrées chaque semaine pendant 50 jours.

(A)



(B)

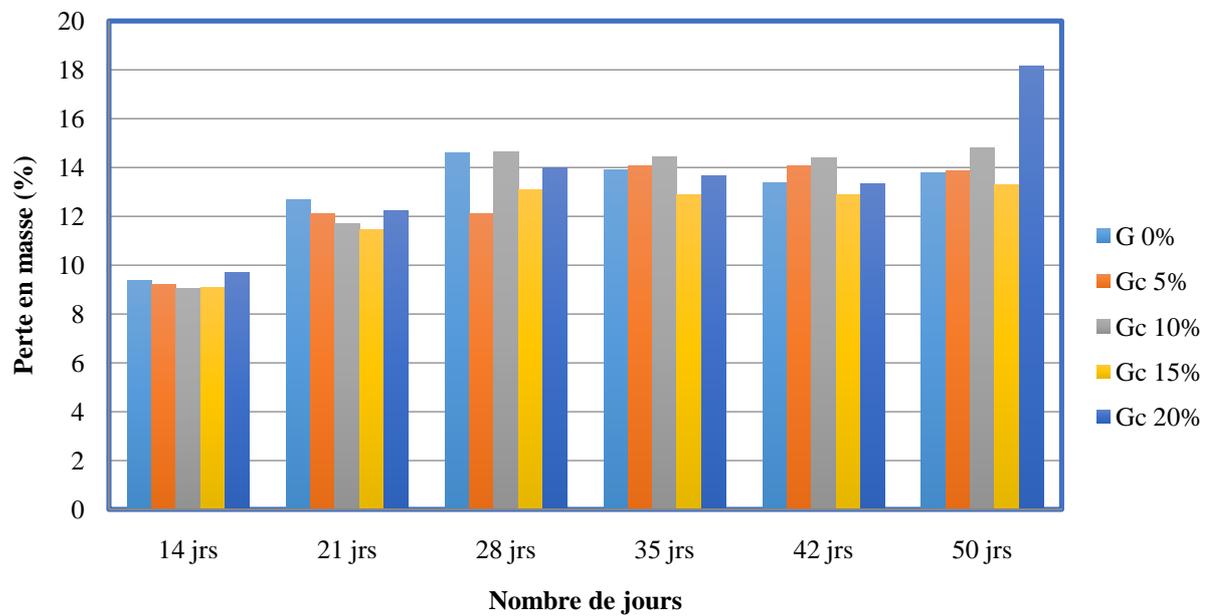


Figure IV.7 Pertes en masse des échantillons témoins avec : (A) à base de la boue de forage séché et, (B) à base de la boue de forage calciné.

Les géopolymères perdent leurs masses de plus en plus avec le temps, cela est dû à l'évaporation de l'eau de constitution que contiennent les géopolymères, car la solution de silicate de sodium contient quantité d'eau (64.2%) [114], sachant qu'on a utilisé les mêmes quantités de solutions alcalines pour toutes les formulations.

On remarque qu'au cours des premiers jours aux 28^{ème} jours d'élaboration, le pourcentage de la perte en masse des géomatériaux s'évolue pour les deux cas (à base de la boue de forage séchée et calciné) de 8.99 à 15.15% et de 9.05 à 14.63% respectivement. Par contre le géomatériaux NaGc15% montre une stabilisation en perte à partir du 14 aux 28^{ème} jours.

Au cours du 28 aux 42^{ème} jours, on note une augmentation de perte en masse des géomatériaux très légère de l'ordre de 1% surtout pour le NaGc10% et NaGc15% (0.25% – 0.17% respectivement), sauf pour le NaGc5% qui se stabilise à 14.05%.

A l'âge de 50 jours, le pourcentage de la perte en masse des géomatériaux s'est évoluer légèrement éteignent les 14.65% et 14.81% pour les géomatériaux à base de la boue de forage séchée et calcinée respectivement, surtout le NaGc20% qui a perdu une grande quantité de sa masse(18.15%) cours de ce temps.

Au cours des 50^{ème} jours depuis l'élaboration des matériaux, la petite mesure de la perte en masse mesuré est enregistrée pour le géomatériaux NaGc15% puis pour NaG0%, NaGc10% et NaGs15% par rapport aux autres.

IV.2. Absorption d'eau

L'absorption en eau reflète la capacité d'un matériau à capter de l'eau dans son réseau de pores par effet de capillarité. Cette caractéristique est à considérer pour les usages où les éléments en pierre sont susceptibles d'entrer en contact avec l'eau. C'est bien sûr le cas de toutes les applications extérieures, mais, pour celles-ci, il est important de ne pas établir de lien entre l'absorption d'eau et la durabilité. [114]

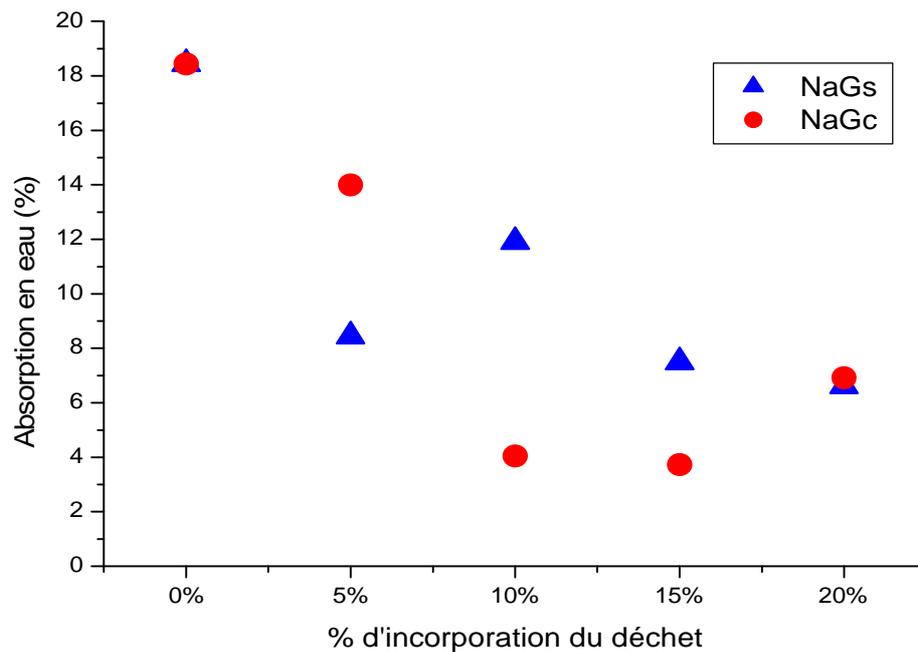


Figure IV. 8 Evaluation d'Absorption en eau des différents matériaux élaborés.

D'après les résultats de la figure IV.8 on note que l'absorption en eau évolue proportionnellement avec l'incorporation du pourcentage massique du déchet dans les échantillons et les valeurs les plus faibles sont enregistrées pour les géomatériaux NaGc15% et NaGc10% soit 3.73% - 4.05% respectivement et NaGs15% soit 7.5%. L'absorption augmente pour NaGs20%, NaGc20% de l'ordre de 6.62% et 6.92% respectivement.

Une mesure très élevée est enregistrée pour le NaG0% d'ordre 18.44 % et il apparaît que ce dernier présente une porosité plus élevée par rapport aux autres échantillons et en revanche NaGc15% est le moins poreux par rapport aux autres.

IV.2.5 Mesure du pH et lixiviation (Pb, Zn, Fe)

- **Suivie du pH :**

Des échantillons NaGs%, NaGc X% sont plongés dans un milieu neutre (l'eau distillée) dont le volume de la solution est égale à 10 fois la masse de l'échantillon, et laisser sous agitation magnétique pendant 24h. Les mesures du pH des solutions filtrées sont récapitulées dans la (figure IV.9)

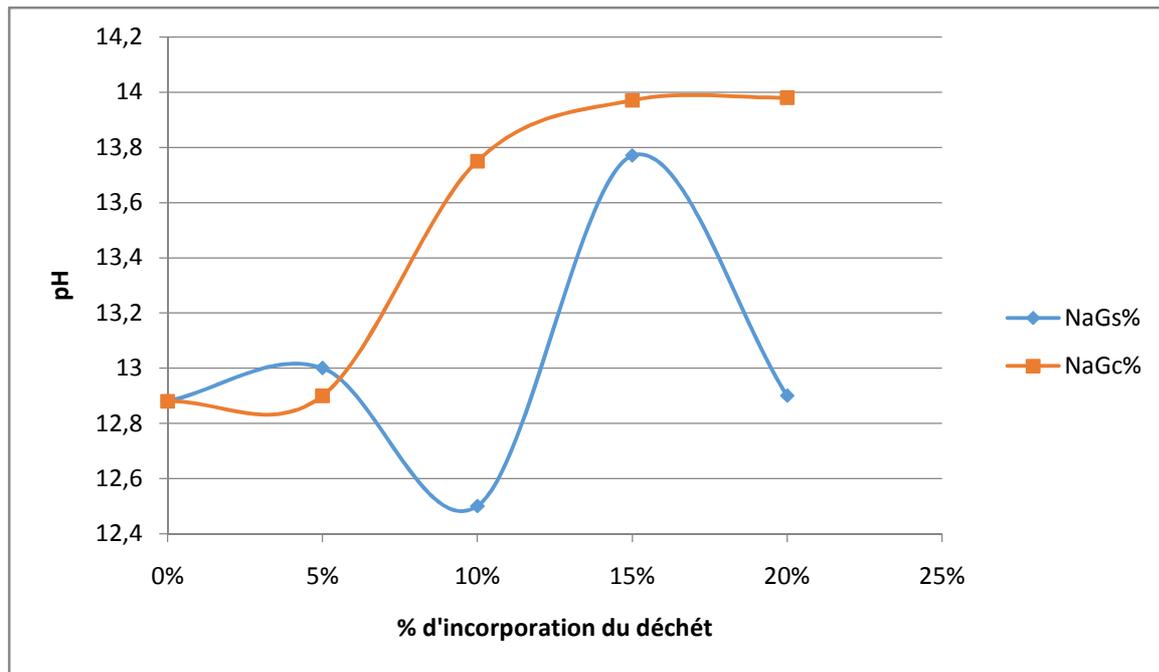


Figure IV.9 Mesure du pH des échantillons dans un milieu neutre

Dans le cas de l'eau distillé, le pH augmente et devient très basique soit 12 qui est le pH naturel des géopolymères.

D'après les résultats illustrés dans la figure ci-dessus, on constate que l'évolution du pH montre une nature alcaline obtenue après filtration des solutions contenant la poudre des géomatériaux synthétisés. Les résultats présentés dans la (figure IV.9) montrent un pH entre 12 et 14. Cette alcalinité est due au relâchement progressif et continu des espèces chimiques telles que le Na (présente dans les géomatériaux) et en grande quantité le K qui forment en présence d'eau des bases alcalines de NaOH et KOH respectivement. [99]

On conclut donc que les géomatériaux à base de la boue de forage calcinée à savoir le NaGc10%, NaGc15% et NaGc20% semblent plus basiques par rapport à ceux à base de la boue de forage séchée sauf le NaGs15%.

- **Le taux de lixiviation de Fer, Plomb et du zinc par (SAA)**

D'après les résultats de la spectroscopie d'absorption atomique de lixiviation de Fe, Pb et Zn provenant de la boue de forage calcinée présentés sur la figure IV.10, on remarque que ces métaux n'ont pas été détectés pour les lixiviats du géomatériau témoin (NaG0%) car il ne contient pas de déchet. Une augmentation remarquable pour NaGc5% soit (Fe :

0.0028%; Pb :0.0004%, Zn : 0.0007%) puis une diminution des valeurs sont notés dans le cas des échantillons NaGc 10%, NaGc15 % et NaGc20 % d'ordre de 0.0020% à 0.0003%.

Des valeurs de lixiviation du fer sont placer élevé attendant 0.004% et 0.003% pour les géomatériaux à base de la boue de forage calcinée et séchée respectivement, par rapport au zinc et plomb qui ne dépasse pas les 0.0015% pour les deux cas des matériaux.

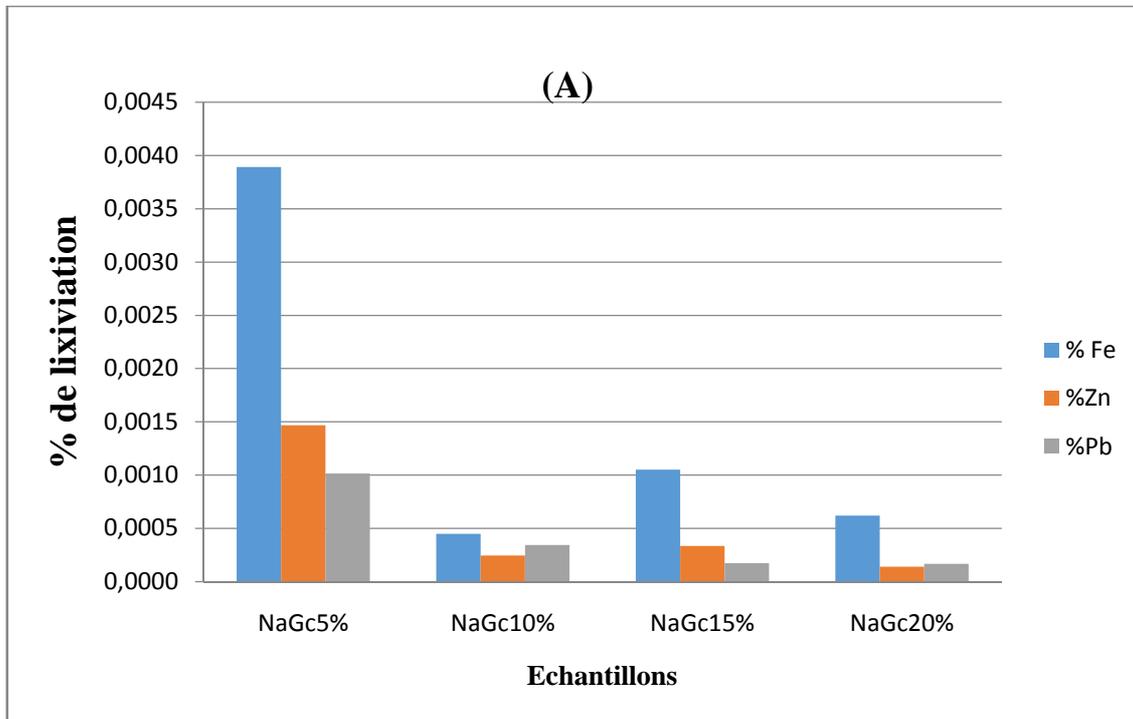


Figure IV.10 Evaluation de concentration des métaux lourds selon le % d'incorporation de déchet, (A) : la boue de forage calcinée.

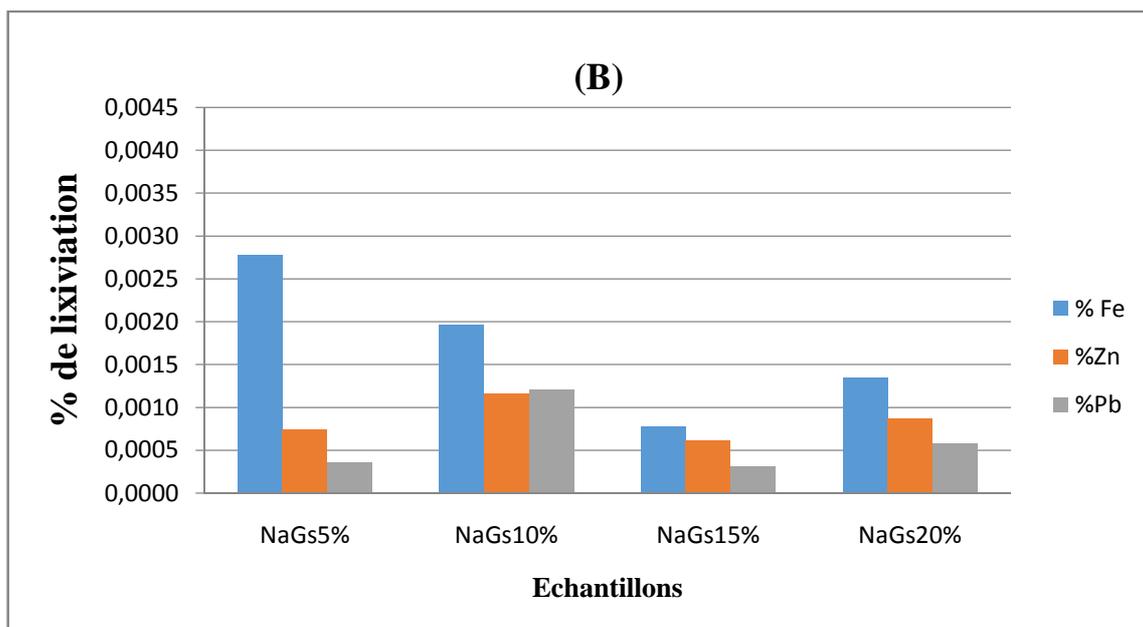


Figure IV.11 Evaluation de concentration des métaux lourds selon le % d'incorporation de déchet, (A) : la boue de forage séchée.

Les résultats illustrés dans la figure IV.11 montrent que les échantillons NaGs15% et NaGs20% ont retenus les métaux dosés, en tenant compte des faibles quantités relarguées par ces matériaux surtout pour le plomb d'ordre de 0.0003% et 0.0006% respectivement. Une augmentation de taux de métaux dégagés est enregistrée sur l'échantillon NaGs10% soit Fe : 0.0020% ; Pb/Zn : 0.0012%. Le NaGs5% montre une quantité importante du Fer d'ordre 0.0028%.

Sur ce postulat, on remarque que les matériaux élaborés diffusent plus de quantités de Fer que du Zinc surtout du Plomb. Aussi il apparaît que le passage des métaux lourds vers la solution est total présent en force dans l'échantillon NaGs5% et NaGc5% par rapport aux autres dus à sa grande porosité et son milieu moins alcalin. [99]

Il est noté que des très faibles traces sont enregistrées pour les géomatériaux à base de la boue de forage calcinée puis séchée, indiquant donc un taux de relargage des métaux lourds à savoir le fer, le zinc et le plomb par la matrice géomatériaux est très faible. Aussi le pourcentage des métaux lourds dans la solution diminue avec l'augmentation du % d'incorporation du déchet, ce qui indique que la boue de forage utilisée joue le rôle de renfort remplissant les pores retardant ainsi la diffusion des ions en solution.

En résumé, les résultats de lixiviation du Fer est en parfaite accord avec ceux de l'absorption en eau et le suivi du pH c-à-d le % de lixiviation est proportionnelle aux % de l'absorption en eau et au pH du milieu. [99]

La présence des métaux lourds, avec quantités relâchées remarquablement faibles, dans le déchet lui confère un caractère non dangereux du fait que ces métaux ne sont pas toxiques pour l'environnement et les êtres vivants.

IV.2.6 La durabilité chimique

Ce test est dû à une manipulation simple qui permet de mesurer la résistance à l'attaque chimique des produits. La solution est préparée à partir d'un acide chlorhydrique 0,1M. Les échantillons sont d'abord pesés, puis ils sont introduits dans des béchers contenant la solution HCL ($\text{pH} \leq 2$) et laissés sous agitation magnétique pendant une semaine (7 jours).

D'après le tableau ci-dessous, on remarque les différents changements physiques des échantillons et solutions d'immersions le premier et le septième jour.

Tableau IV.3 Photos et commentaires des échantillons subit un test HCL

Jours Echantillons	Premier jour dans HCl	Septième jour dans HCl
NaGs0%	Pas de fissure pas de cassures Couleur rouge brique Un échantillon dur et difficile à fracturé La solution est très claire et pur	 <p>L'échantillon est très fragile et facile à broyer.</p> <p>Changement de couleur de rouge brique vers le marron foncé.</p> <p>Pas de changement ce qui concerne la solution.</p>
NaGs5%	Pas de changement (solution homogène)	 <p>Echantillon fragile, facile à fracturer</p> <p>Solution HCl homogène</p>
NaGs10%	Pas de changement	 <p>Echantillon fragile, facile à fracturer</p> <p>Solution HCl homogène</p>

NaGs15%	Pas de changement	 <p>Echantillon fragile, facile à fracturé Liquide homogène</p>
NaGs20%	Pas de changement	Echantillon fragile, facile à fracturé Liquide homogène
NaGc5%	Pas de changement	Echantillon fragile, facile à fracturé Liquide homogène
NaGc10%	Pas de changement	Echantillon fragile, facile à fracturé Liquide homogène
NaGc15%	Pas de changement	Echantillon fragile, facile à fracturé Liquide homogène
NaGc20%	Pas de changement	Echantillon fragile, facile à fracturé Liquide homogène

- **Perte en masse**

D'après les résultats de la figure IV.9 on note que la perte en masse dans l'environnement acide (HCl) diminue avec l'augmentation du % massique du déchet dans les échantillons jusqu'aux plus faibles valeurs enregistrées pour les échantillons NaGs15%, NaGc15% soit 6.74% et 3.55% respectivement. Les échantillons NaGs20%, NaGc20% ainsi que l'échantillon témoins NaG0% perd une quantité élevée de leur masse initiale.

On a noté que le pourcentage de la perte en masse des matériaux élaboré à base de la boue de forage séchée est élevé par rapport à celle de la boue calcinée. Cette perte en masse ou détérioration s'effectue par dépolymérisation des aluminosilicates, en libérant dans le milieu de l'acide silicique et en remplaçant le sodium **Na** dans le réseau par des ions hydronium. Par ailleurs, les petits pores rendent la structure beaucoup plus résistante.[115]

En résumé, la perte en masse des échantillons après attaque acide est en parfaite accord avec ceux de l'absorption en eau c-à-d il apparaît que les échantillons NaG0% présente une porosité plus élevée et en revanche NaGc15% est le moins poreux par rapport aux autres, ce qui rend ce dernier plus résistant à l'attaque acide.

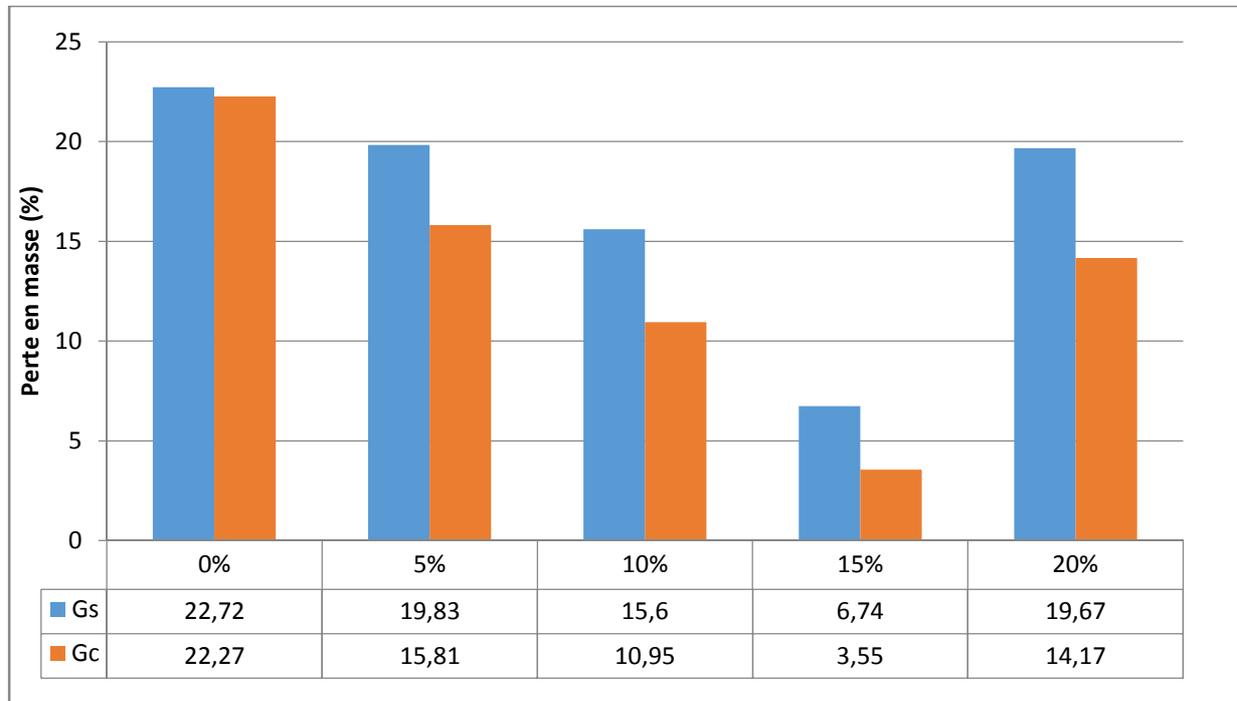


Figure IV.12 Pertes en masse des échantillons après attaque acide.

IV.2.7 Analyse par Diffraction à Rayon X des échantillons avant et après attaque chimique

Les résultats de la diffraction à rayon X des échantillons élaborés sont présentés sur les figures ci-dessous

Les phases détectées pour les échantillons NaG10%, NaG15%, NaGc10% et NaG15%, sont illustrées dans les figures IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16. D'après ces résultats on note que les espèces minérales sont les mêmes pour les quatre échantillons étudiés.

Les espèces majeures sont comme suit

- Q : Quartz
- Mv : Muscovite
- Cc : Calcite

Après attaque chimique, on ne note pas de changement dans les phases cristallines mais la diminution dans l'air du dôme (de 27 à $35^\circ 2\theta$) correspondant à la phase amorphe due probablement à la dissolution de celle-ci dans l'environnement acide.

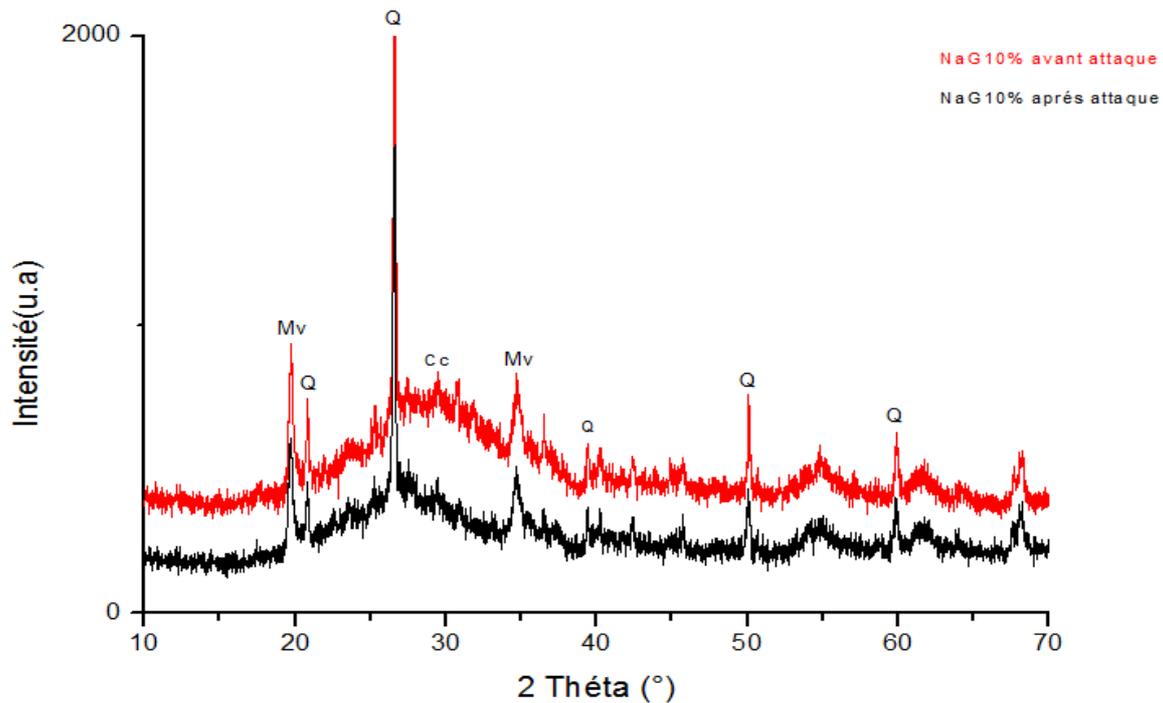


Figure IV.13 Diffractogramme des rayons X d'échantillon NaG10% avant et après attaque chimique

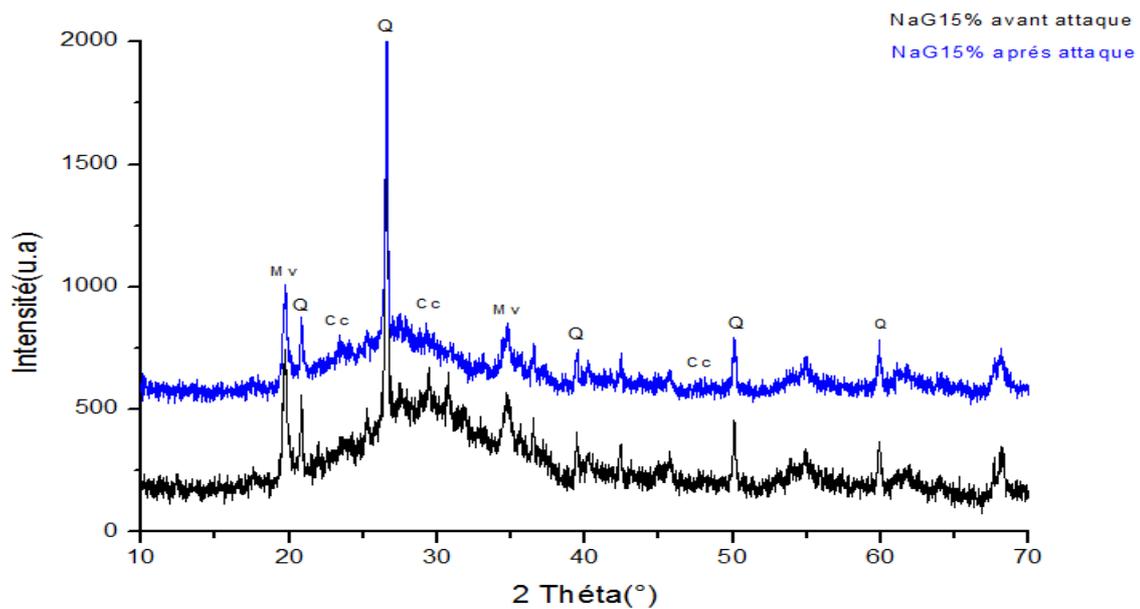


Figure IV.14 Diffractogramme des rayons X d'échantillon NaG15% avant et après attaque chimique

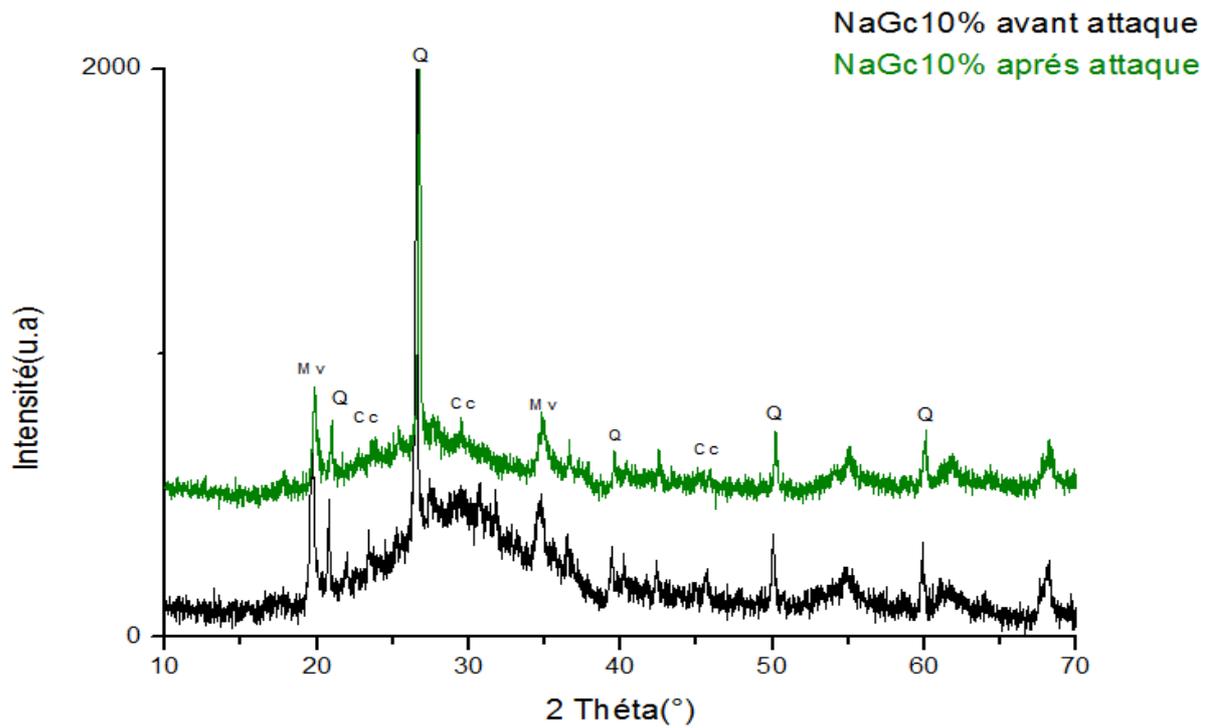


Figure IV.15 Diffractogramme des rayons X d'échantillon NaGc10% avant et après attaque chimique

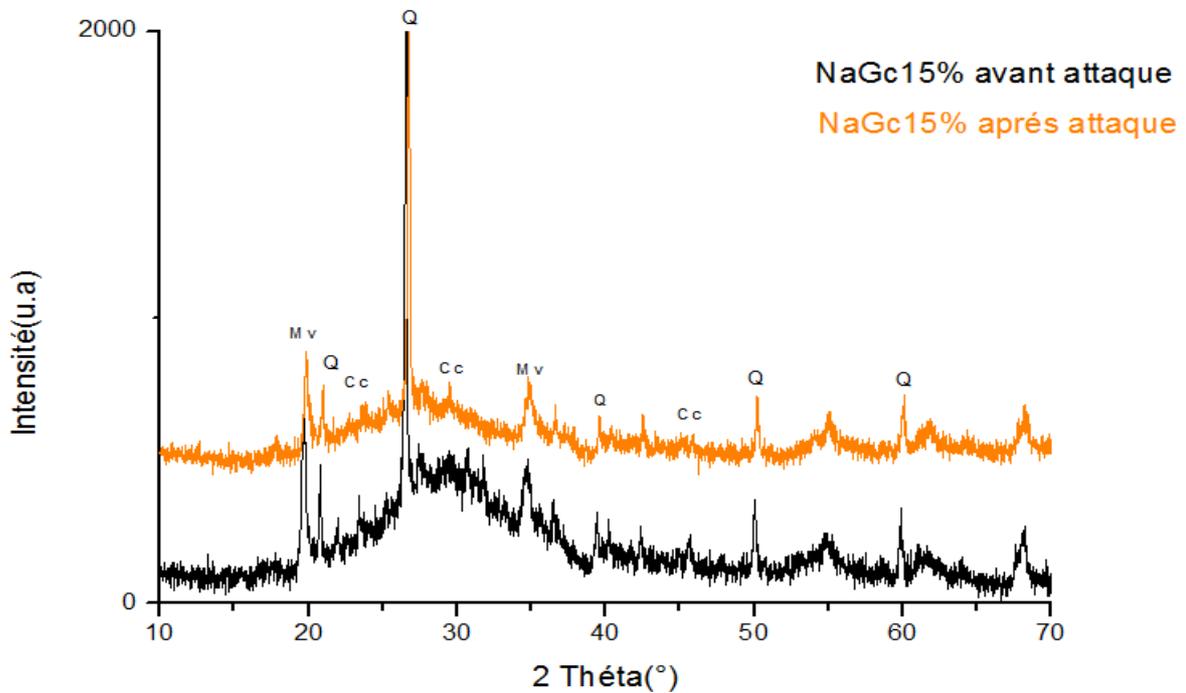


Figure IV.16 Diffractogramme des rayons X d'échantillon NaGc15% avant et après attaque chimique

- Analyse par Spectrométrie Infrarouge a Transformé de Fourier avant et après attaque chimique

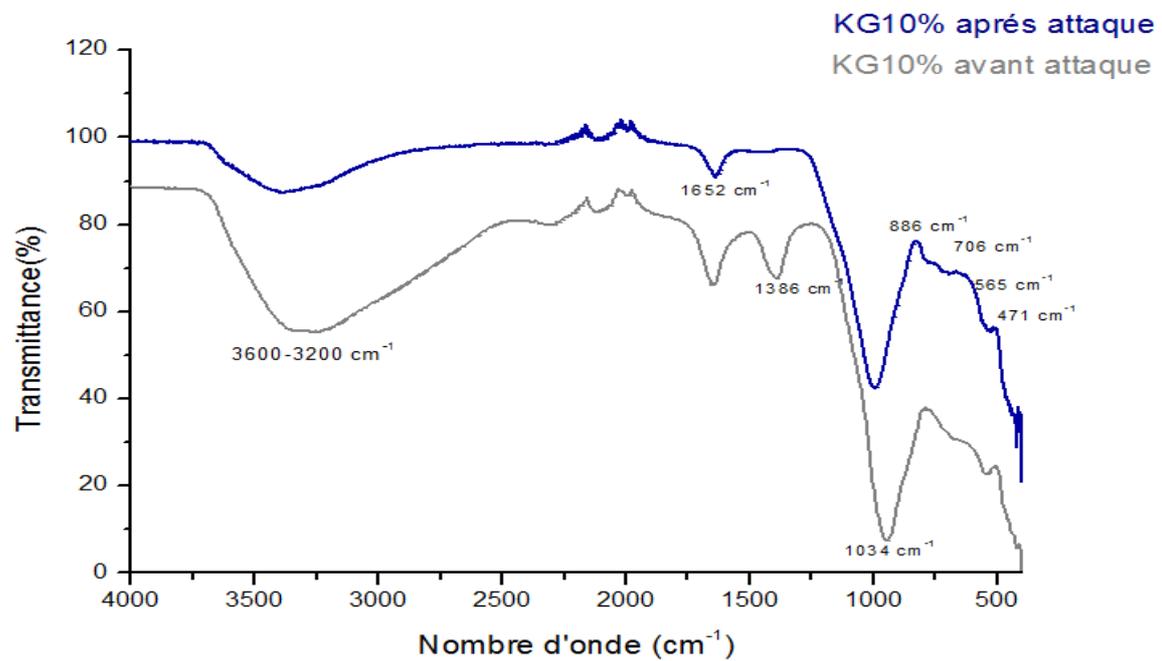


Figure IV.17 Spectre IFTR d'échantillon KG10% avant et après l'attaque HCL

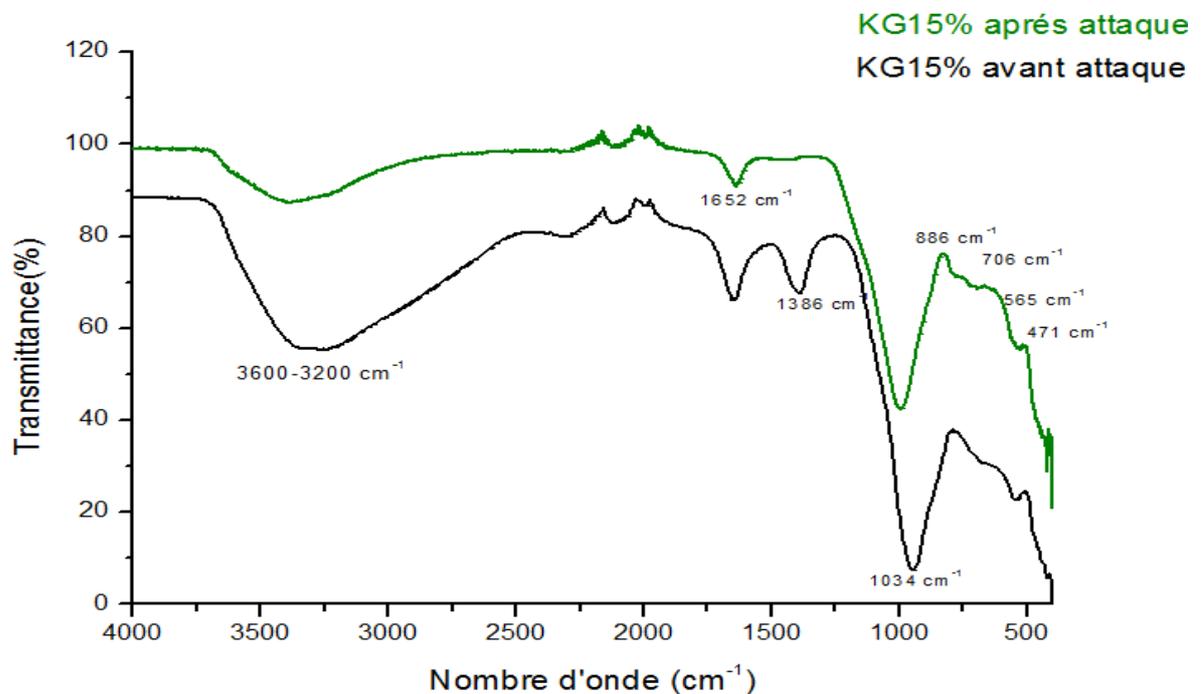


Figure IV.18 Spectre IFTR d'échantillon KG15% avant et après l'attaque HCL

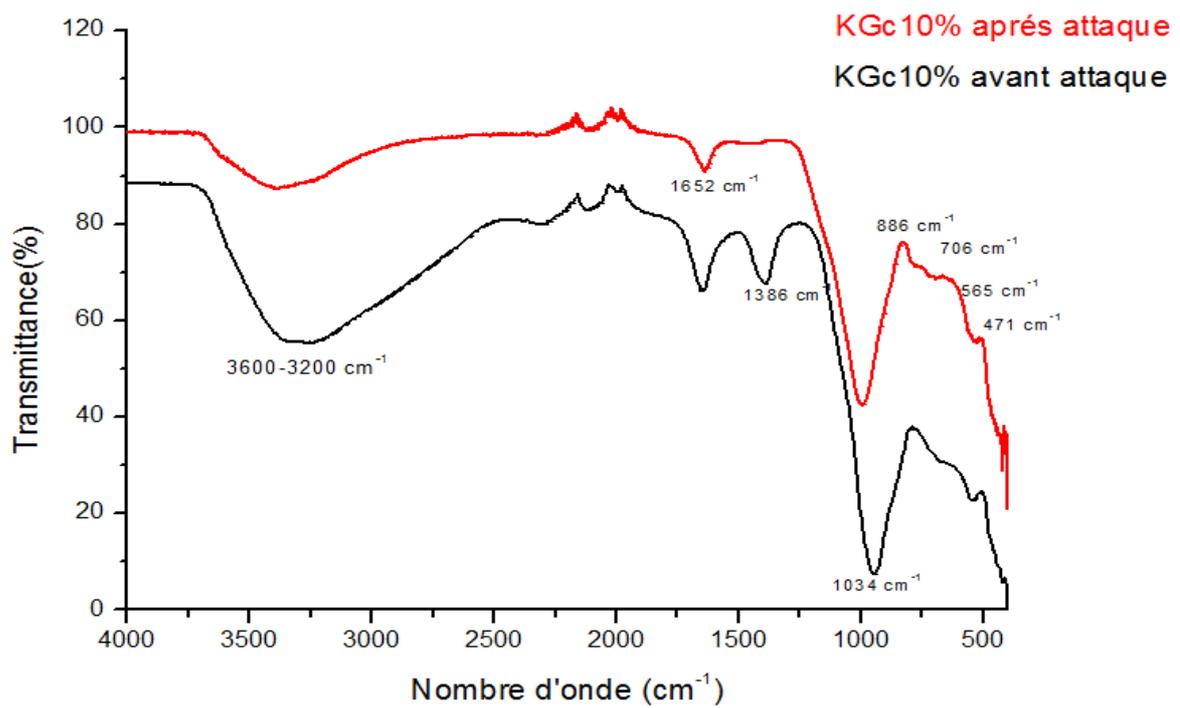


Figure IV.19 Spectre IFTR d'échantillon KGc10% avant et après l'attaque HCL

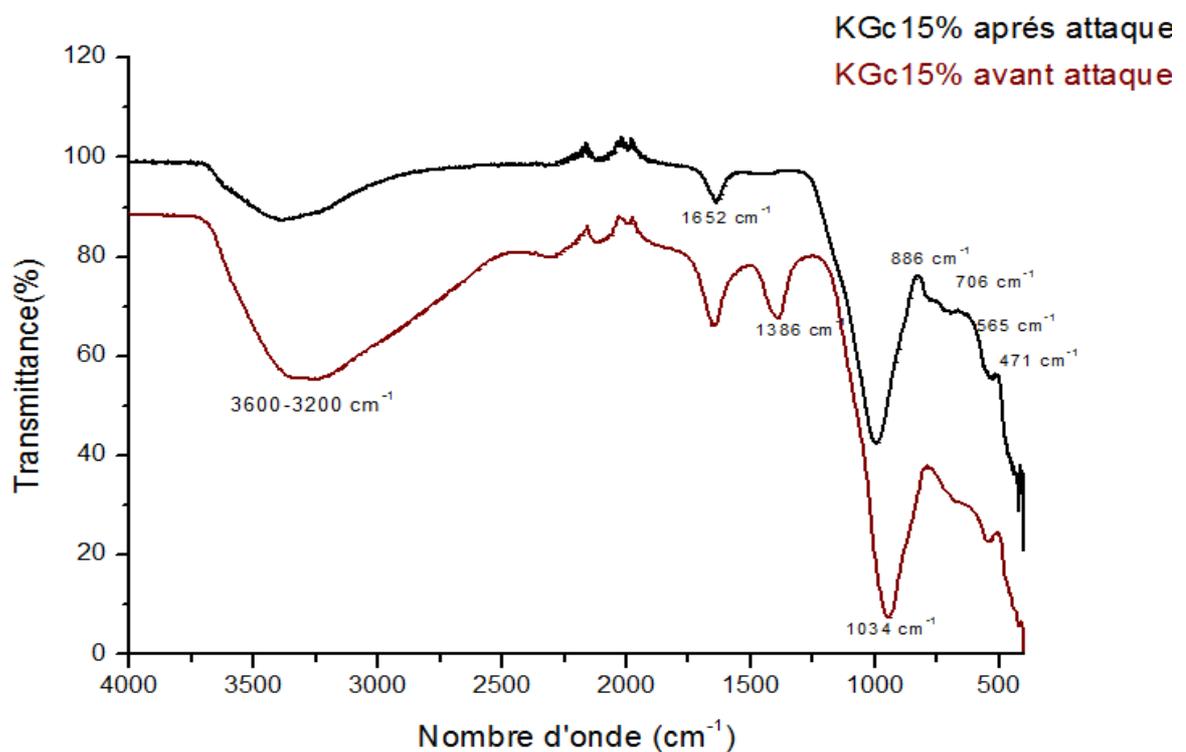


Figure IV.120 Spectre IFTR d'échantillon KGc15% avant et après l'attaque HCL

Les analyses par spectrométrie infrarouge présentés sur les figures IV.17, 18, 19 et 20 permettent d'identifier les différentes liaisons chimiques existantes. Après observation des spectres IFTR des matériaux avant et après immersion dans la solution HCl les principales bandes de transmittance correspondent à

- Les bandes situées vers $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des vibrations de liaisons -OH . [96]
- La bande localisée à 1652 cm^{-1} correspond déformation des liaisons H-O-H des molécules d'eau. [97]
- La bande située à 1386 cm^{-1} est attribuée à la présence de CO_3^{2-} [111] sous forme de Na_2CO_3 . [116]
- Les bandes à 1018 cm^{-1} et 1034 cm^{-1} sur le spectre IR des géomatériaux expriment la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-M ($\text{M} : \text{Si}, \text{Al}, \text{Na}$) caractéristique de la géopolymérisation. [117]
- Les bandes à environ 878 cm^{-1} , 784 cm^{-1} et 706 cm^{-1} sont attribuées à la vibration asymétrique de Si-O-Al . [118]
- Les bandes localisées à 565 cm^{-1} et 557 cm^{-1} expriment les vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al . [117]
- La bande à environ 471 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O . [106,113]

En comparant les résultats de la spectroscopie IFTR des échantillons avant et après attaque acide on constate que dans tous les cas la bande localisé à 1386 cm^{-1} correspondant à la présence de Na_2CO_3 est disparus dus à la dissolution de ces espèces dans l'environnement acide.

IV.2.8 Résistance à la compression

L'essai consiste à placer chaque échantillon âgé de 21 jours au centre du plateau de la machine à $\pm 0.5\text{ mm}$ près et longitudinalement de façon que la surface de l'échantillon soit en porte-à-faux par rapport aux plateaux d'environ 5 mm . Augmenter la charge avec une vitesse providence durant toute l'application de la charge jusqu'à la rupture avec une vitesse d'allongement fixe à 0.1 mm/s .

Les résultats obtenus sont récapitulé sur la figure IV.21 ci-dessous

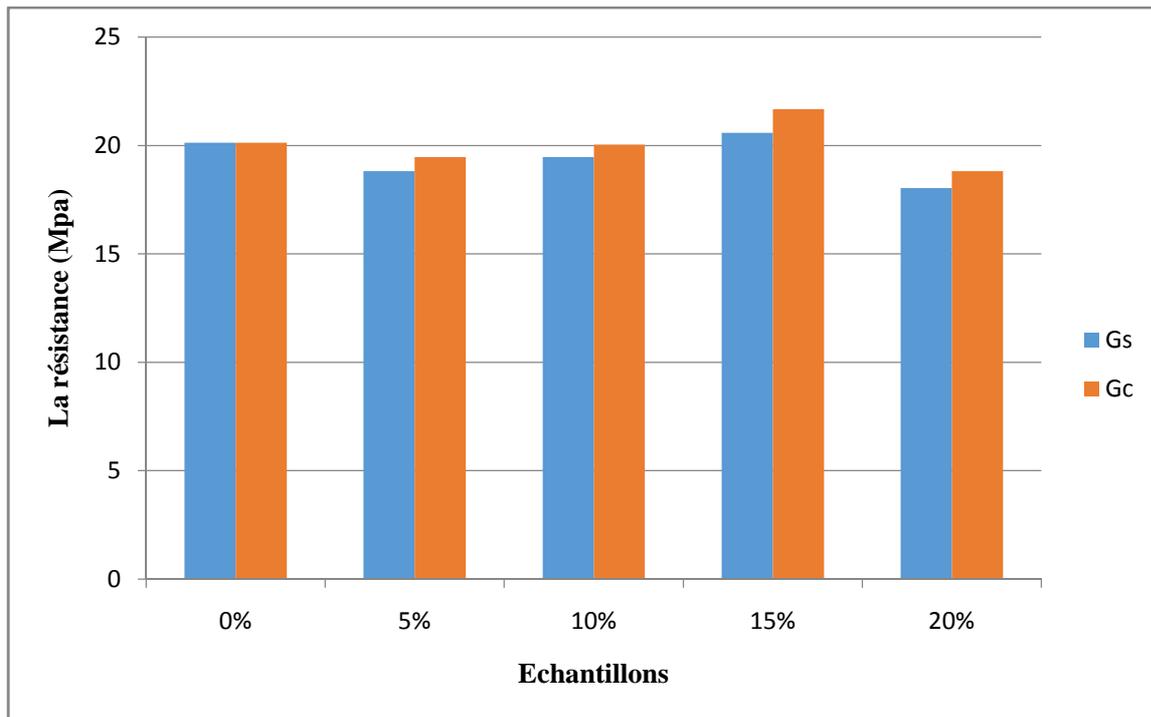


Figure IV.21 Résultats de la compression sur les différents matériaux consolidés

D'après les résultats illustrés, on a noté que les plus grandes résistances à la compression sont enregistrés pour l'échantillon témoin NaG0%, NaGs15% et NaGc15 soient (20.12MPa, 20.58MPa et 21.67 MPa) respectivement. On remarque que l'ajout progressif du déchet à la pâte de géomatériaux modifie légèrement la résistance à la compression de ces derniers jusqu'à 15 %. Puis on note la diminution de celle-ci pour l'échantillon non 20% de déchet soit 18.04 MPa.

Le déchet ajouté à savoir : la boue de forage calcinée e séchée aux formulations, contient des faible traces des métaux lourds essentiellement le Fer, le plomb et le Zinc, plusieurs études ont montré que l'ajout des métaux lourds modifie les résistances des matrices géopolymère [119,120]. Notamment, on constate que les géomatériaux élaboré à base de la boue de forage calcinée montre une bonne résistance à la compression mécanique par rapport aux ceux à base de la boue séchée.

En résumé, les formulations du géomatériaux contenant un pourcentage du 15% de la boue calcinée présentent les meilleures résistances à la compression, soit 21.67MPa enregistré pour NaGc15%, qui est en parfait accord avec son pourcentage d'absorption en eau (un matériau moins poreux), le taux des métaux contenant dans sa matrice et sa durabilité chimique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le sujet de cette étude, tel qu'il était posé initialement, concernait la valorisation de la boue de forage pétrolier en vue de son utilisation dans le domaine des géomatériaux. Dans le cadre de minimiser le risque d'impact environnementaux générés par les industries pétrolières et de développer le stockage géologique du CO₂, envisager pour limiter l'incidence des émissions anthropiques de gaz à effets de serre sur le changement climatique, il est nécessaire de posséder des matériaux de cimentation ne s'altérant pas en milieu agressif et qui peuvent jouer le rôle des recyclages de déchets industriels.

L'étude réalisée est à l'échelle laboratoire nous a permis de définir certains points notés :

- ✓ L'analyse élémentaire des matériaux étudiés à savoir la DRX et IFTR permet de faire des bilans de matière afin de vérifier la composition minéralogique, structurale des matériaux élaborés à partir des matières premières utilisées.
- ✓ L'introduction du déchet dans les formulations des géomatériaux avec différents pourcentages visent à choisir les meilleurs échantillons qui présentent de bonnes résistances à la compression.
- ✓ L'estimation de la capacité d'absorption en eau permet de justifier la réduction de la surface d'échange déchet-lixiviant pendant la lixiviation.
- ✓ Le suivi des pertes en masses permet une estimation de la composition de l'eau des pores.
- ✓ Le test chimique permet de justifier la durabilité des géomatériaux dans un milieu acide et le comportement de ces matériaux à long terme.
- ✓ Les flux des espèces relarguées par les matériaux consolidés, sur le test de lixiviation réalisé dans un milieu neutre, nous renseignent sur les mécanismes de relargage des polluants contenus dans le déchet.

L'exploitation des résultats des tests de caractérisation appliqués sur les matériaux obtenus par l'ajout du déchet, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats de la DRX des matières premières montrent que la kaolinite est la phase majoritaire pour le Kaolin KT3, puis la Muscovite et Quartz. Après calcination, la kaolinite se transforme en métakaolinite amorphe ce qui est prouvé par les résultats de la spectroscopie IRTF par contre la Calcite et la Muscovite sont les phases

minéralogiques principales de la boue de forage séchée. Après calcination la calcite diminue.

- Le suivi des changements physiques et perte en masse à température ambiante pendant 50 jours des échantillons témoins montrent que les matériaux avec un % d'incorporation du déchet faible présentent peu de changement par rapport aux NaG 20% à base de la boue calcinée et séchée.
- Les résultats d'absorption en eau montrent que les géomatériaux à base de la boue de forage calcinée sont moins poreux notamment le NaGc15%, que à base de la boue séchée.
- Les résultats de la durabilité chimique montrent que l'échantillon NaGc15% ne présente pas de changement au niveau de la bande principale localisé à 1034 cm^{-1} après attaque acide ce qui prouve que sa structure de base n'a pas été affecté par l'acide chlorhydrique.
- Le dosage des métaux lourds dans les solutions de lixiviation par SAA montre que de très faibles traces sont enregistrées pour les géomatériaux à base de la boue de forage calcinée puis séchée notamment le NaGc15% et NaGc20%, indiquant donc un taux très faible de relargage des métaux lourds à savoir le fer, le zinc et le plomb par la matrice de géomatériaux ce qui est en accord avec les mesure du pH des matériaux.
- Il ressort que la formulation qui présente de meilleures performances de point de vue mécanique est celle des matériaux consolidés à base de la boue de forage calcinée et un pourcentage d'incorporation du déchet de l'ordre de 15%.

Perspectives

En perspectives de ce travail, nous aimerions suivre ce travail par l'étude:

- ✓ La porosité avec la BET (Brunauer, Emmett et Teller).
- ✓ La morphologie des différentes formulations géopolymères après le test TCLP en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB).
- ✓ Détermination de la concentration en Si, Al, Na et K en solution.
- ✓ Changer la concentration de l'acide utilisé.
- ✓ Procéder à la mesure de la conductivité électrique et le suivie du pH juste après l'élaboration du matériau.
- ✓ Compléter les analyses précédentes par un test de flexion mécanique.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] **Davidovits J.** Global warming impact on the cement and aggregates industries. World Resources Review 6 (1994), 263-278 p.
- [2] **Filskow P.** "Gestion des déchets", CRC Press, Boca Raton FL, (1996).
- [3] **Ademe** La collecte des déchets par le service public en France, Département des Observatoires des Coûts et de la Planification des Déchets, Direction Déchets et Sols, Angers (2005).
- [4] **Bertolini.G** Le marché des ordures. Edition : L'harmattan, Paris,(1990).
- [5] **J.Sotamenou,** Efficacité de la collecte des déchets ménagers et agriculture urbaine et périurbaine dans la ville de Yaoundé. Mémoire de D.E.A, Université de YaoundéII, Cameroun, (2005) ,100 p.
- [6] **Nignikam,** Deux propositions pour une gestion optimisée des ordures ménagères dans la ville de Yaoundé : le compostage et la station de transit. Mémoire d'ingénieur à l'ENSP Yaoundé, (1992).
- [7] **Leroy. Jb,** Les déchets et leurs traitement : les déchets solides industriels et ménagers. Edition : Presse Universitaires de France, Paris, 3ème édit, (1997), 127 p.
- [8] **Damien. A,** Guide du traitement des déchets. 4ème édition, Dunod, Paris. P 3-16, (2006), 279-293.
- [9] **Ademe** , La collecte des déchets par le service public en France. Résultats année 2007, Département des Observatoires, des Coûts et de la Planification des Déchets, Direction Déchets et Sols, Angers,(2009).
- [10] **C.Garcia Et P.Parigot,** Boues de forage, Ecole National Supérieur du Pétrole et de des Moteurs, centre d'étude supérieur de forage et d'exploitation des gisements, (1968).
- [11] **C. Garcia. Et P. Parigot,** Boues de Forage. Institut Français du Pétrole (I.F.P), société des éditions Technip, (1968).
- [12] **A. Slimani Et M. Daddou,** Forage et fluide de forage. Module M1. Division forage département formation SONATRACH, (2004),168p
- [13] **Jean-Louis Bordes,** Ingénieur de l'École Centrale de Paris Expert, Coyne et Bellier.

- [14] **ENSPM**, (Ecole Nationale Supérieure du pétrole et de moteurs), formation industrie gisement forage, initiation au forage pétrolier, (1994).
- [15] **G. De Lamballerie**, « Boue à base d'huile ». Collection colloque et séminaires. VOL.9, pp 71, I.F.P, Edition Technip, (1968).
- [16] **N.Midoux**, « mécanique et rhéologie des fluides en génie chimie », Lavoisier 3^{ème} édition.
- [17] **Nguyen J.P**, « Fluide de forage », technique d'exploitation pétrolière, Le forage Techno, (1993).
- [18] **Khodja, Mohamed**, « Les fluides de forages : Etude des performances et considérations environnementales », thèse de doctorat. Toulouse, France : Institut national polytechnique de Toulouse, Février (2008).
- [19] **K. Cherif Et S. Hamitouche**, « Caractérisation et essai de fabrication d'une boue à l'eau de silicates de sodium ». Mémoire de fin d'études DEUA en chimie industrielle Bejaia : Université A.MIRA, (2008/2009), 89p.
- [20] **A.BELHABIB, F.BALLA, A.tama**, « les fluides de forage à base d'huile, impacts sur l'environnement et techniques de traitement » Edition (2012/2013).
- [21] **P. Duxson, A. Fernandez Jimenez, J.L. Provis, G.C. Luckey, A. Palomo and J.S.J. van Deventer**, Geopolymer technology: the current state of the art, J Mater Sci 42 (9) (2007), p. 2917–2933.
- [22] **Duxson, J.L. Provis and G.C. Lukey**, The role of inorganic polymer technology in the development of green concrete, Cem. Concr. Res. 37 (12) (2007), p. 1590–1597.
- [23] **H. Xu and J.S.J. Van Deventer**, Geopolymerisation of multiple minerals, Miner Eng 15 (12) (2002), p. 1131–1139.
- [24] **Davidovits, J. et Cordi S.A**, Synthesis of New High-Temperature Geo-Polymers for Reinforced Plastics/Composites. Annu. Pac. Tech. Conf. Tech. Disp 4, (1979), p. 151-154
- [25] **Phair, J.W. et van Deventer, J.S.J**, Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, (2002), p.4242-4251.
- [26] **Van Jaarsveld, J.G.S et van Deventer, J.S.J**, Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. Industrial & Engineering Chemistry Research 38, (1999), p.3932-3941

- [27] **Weng,L. et Sagoe-Crentsil,K**, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science* 42, (2007) , p. 2997-3006
- [28] **Xu,H. et van Deventer,J.S.J**, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* 59, (2000), p . 247-266
- [29] **Davidovits,J. Geopolymers**, Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, (1991), p .1633-1656
- [30] **Xu,H**, Geopolymerisation of aluminosilicate minerals. PhD Thesis, University of Melbourne, Australia (2002).
- [31] **Palomo,A, Grutzeck,M.W, &Blanco,M.T**, Alkali-activated fly ashes a cement for the future. *CCR* 29, (1999), p. 1323-1329
- [32] **Shi, C., Jiménez, A. F. &Palomo**, A New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 41, (2011) p .750- 763
- [33] **Zhao, R. &Sanjayan, J, G** Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire. *Magazine of Concrete Research*, 63. (2011), p. 163-173
- [34] **Perera, d. S., Blackford, m. G., Vance, e. R., hanna, j. V., finnie, k. S. &nicholson, c. L**, geopolymers for the immobilization of radioactive waste. In hanchar, j. M., stroesgascoyne, s. ET browning, l. (eds) *Scientific basis for nuclear waste management xxviii*. Warrendale, materialsresearch society,(2004).
- [35] **Bourlon**, Physico-chimie et rhéologie de géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers. *Physique et Chimie des matériaux*. Université Pierre et Marie Curie, (2010).
- [36] **Djoboyankwa Jean Noël**, « Effets de l'incorporation d'adjuvants minéraux sur les propriétés de ciments géopolymères a base de scories volcaniques ». Mémoire de magister. Université de Yaoundi I. (2013).
- [37] **P.rovnanik**, « Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer». *Construction and Building Materials*, 24, (2010), p. 1176-1183.
- [38] **Engelhardt,G**, et al. High resolution ^{29}Si n.m.r of dealuminated and ultrastable Y-zeolites. *Zeolites* 2, (1982) , p.59-62.

- [39] **Barbosa, V.F.F., MacKenzie, K.J.D.** et **Thaumaturgo, C.** Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica : sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2,(2000) , p. 309-317
- [40] **Rowles, M.R., et al.**, Si-29, Al-27, H-1 and Na-23 MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers. *Applied Magnetic Resonance*, (2007) p. 663-689
- [41] **K.E. Atchloli, E. Padayodi, J.C. Sagot, T. Beda, O. Samah, J. Vantomme**, «Thermomechanical behavior of the structures of tropical clays from Togo (wesr Africa) fired at 500 °C, 850 °C and 1060 °C», *Construction and building Materials*, vol. 27, (2012) p. 141-148
- [42] **S. Wild, J.M. Khatib, O. Farrell**, «Sulphate resistance of mortar containing ground brick calcined at different temperatures», *Cement and Concrete Research*, vol. 27, (1997). p. 697-709.
- [43] **J. Davidovits**, First international conference of alkaline cements and concretes: «Properties of geopolymer cements». Kiev (Ukraine), (1994), p. 131-149.
- [44] **A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados, J. Sanz**, «The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes». *Micropor. Mesopor. Mater.*, 91 (1-3), (2006) , p. 111-119
- [45] **Provis, J.L., G.C. Lukey**, and J.S.J. van Deventer, Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites A reexamination of existing results. *Chemistry of Materials*, 2005. 17(12): p. 3075-3085
- [46] **J.L. provis, p. Duxson, j.s.j. Van deventer, G.C. Lukey**, «The role of mathematical modelling and gel chemistry in advancing geopolymer technology». *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 83 (7A), (2005) , p. 853-860
- [47] **J.S.J. Van Deventer, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey**, «Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products» *J. Hazard. Mater.*, vol. 139 (3), (2006) , p. 506-513
- [48] **T.W. Swaddle, j. Salerno, P.A. Tregloan**, «Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 23 (5), , (1994), p. 319-325
- [49] **T.W. Swaddle**, «Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems». *Coord. Chem. Rev.*, vol. 219, (2001) , p. 221–665

- [50] **Duxson,P.** The structure and thermal evolution of metakaolingeopolymers Department of Chemical and Biomolecular Engineering - The University of Melbourne (2006).
- [51] **Provis,J.L.** Modelling the formation of Geopolymers. Department of Chemical and Biomolecular Engineering - The University of Melbourne (2006).
- [52] **Provis, J.L.** et al. Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44, (2005) , p. 8899-8908
- [53] **Sindhunata, van Deventer,J.S.J., Lukey,G.C. &Xu,H.** Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, (2006), p. 3559-3568.
- [54] **Alonso,S. &Palomo,A.** Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio. *Materials Letters* 47, (2001), p. 55-62
- [55] **Alonso,S. &Palomo,A.** Calorimetric study of alkaline activation of calcium hydroxide-metakaolin solid mixtures. *CCR* 31, (2001), p . 25-30
- [56] **Van Jaarsveld,J.G.S., Van Deventer,J.S.J. &Lukey,G.C.** The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. *Chemical Engineering Journal* 89, (2002) , p. 63-73
- [57] **Duxson,P., Lukey,G.C. & van Deventer,J.S.J.** Physical evolution of Nageopolymer derived from metakaolin up to 1000 degrees C. *Journal of Materials Science* 42, (2007), p. 3044-3054
- [58] **Cheng T.W., Lee M.L., Ko M.S., Ueng T.H., Yang S.F.** The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* 56 (2012), p.90-96.
- [59] **Yao X., Zhang Z., Zhu H., Chen Y.** Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *ThermochemicaActa* 493 (2009) , p. 49–54.
- [60] **TchakouteKouamo H., Elimbi A., DikkoKenne B.B., Mbey J.A., Njopwouo D.** Synthesis of geopolymers from volcanic ash via the alkaline fusion method: Effect of Al_2O_3/Na_2O molar ratio of soda–volcanic ash. *Ceramics International* 39 (2013), p. 269-276.
- [61] **Barbosa V.F.F., Mackenzie K.J.D.,Thaumaturgo C.** Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymeric of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* 2 (2005), p . 309-317.

- [62] **Pacheco-Torgal F., Castro-Gomes J., Jalali S.** Alkali-activated binder: A review. About materials and binders manufacture. *Construction and Building Materials* 22 (2008), p. 1315-1322.
- [63] **N. Granizo, A. Palomo, A. Fernandez-Jiménez,** Effect of temperature and alkaline concentration on metakaolin leaching kinetic. *Ceramics International*, 40 (2014), p. 8975-8985.
- [64] **M. Pentrak, J. Madejova, P. Komadel,** Acid and alkali treatment of kaolins. *Clay Minerals*, 44 (2009), p. 511-523.
- [65] **TchakouteKouamo Hervé,** « Elaboration et caractérisation de ciments géopolymères à base de scories volcaniques ». Thèse de doctorat. Université de Yaoundé I (2013).
- [66] **S. Selmani, N. Essaidi, F. Gouny, S. Bouaziz, E. Joussein, A. Driss, A. Sdiri,S.Rossignol,** Physical–chemical characterization of Tunisian clays for the synthesis of geopolymers materials, *J. Afr. Earth. Sci.* 103 (2015),p. 113-120.
- [67] **M. Murat, M.E.M. Chbihi, D. Mathurin.** Heat of solution of different kaolinites and metakaolinites in hydrofluoric acid. Effect of crystal-chemical characteristics. *Ind. Ceram. (Paris)* 822 (1976) , p. 799-801.
- [68] **M. Perronet,** Réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2005), p. 282
- [69] **C. Ruiz-Santaquiteria, A. Fernández-Jiménez, J. Skibsted, A. Palomo.** Clay reactivity: Production of alkali activated cements. *Appl. Clay Sci.*73 (2013), p. 11-16.
- [70] **N.S.Soro,** « Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite ». Thèse de doctorat de l'université de Limoges, (2003).
- [71] **J.Yvon, P.Garin, J.F. Delon and J.M. Cases,** Beneficiation of kaolinitic clays from charentes in natural-rubber. *Bulletin de Minéralogie*, vol. 105(5) (1982) , p. 535-541
- [72] **A.Boukhimis,** « Le gisement de Djebel-Debbagh, Etude stratigraphique de la région», Institut des sciences de la terre, Paris (1980).
- [73] **H.Belkacem,** «Caractérisation et valorisation du kaolin de Tamazert », thèse de Doctorat, Université A. Mira de Béjaia, (2007).
- [74] **M.W.Lertwimolnun,** « Réalisation de nanocompositespolypropylène/argile par extrusion baxis », Thèse doctorat, Ecole des Mines de Paris, F. H. Norton, ed. Robert E. Krieger, USA, (2006).

- [75] **A. Bauer, G. Berger**, «Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 °C and 80 °C», *Applied Geochemistry*, vol. 13, (1998). p. 905-916.
- [76] **J. A. Neyroud**, «Formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinitique». Thèse de l'université de l'école Polytechnique Fédérale, Zurich, (1972).
- [77] **Touileb Farida**, « Décoloration par absorption des eaux résiduelles textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales ». Mémoire de magister université de Boumerdes. (2007).
- [78] **Mustapha Chikh- Zouaoui**, « contribution à l'étude de la cinétique d'hydratation au jeune âge des bétons à hautes résistances ». Université de Costantine (2008).
- [79] **V. M. S.Muniz, R. A.Manzano, B. S. Sampieri, G-T. J. Ramon, A. J. L.Reyes, Perez-B. J. J. Apatiga L. M. Zildivar-C. A. and B. V. AMIGO** «The effect of temperature on the geopolymerizaion process of a metakaolin-based geopolymer». *Materials Letters*, vol. 65, p. 995-998, (2011).
- [80] **F.Zibouche** « phénomène physico-chimiques liés aux transformations des kaolins». Thèse de doctorat de l'université de boumerdes, 08/02/2009.
- [81] **Xu H. et J.S.J. Van Deventer** «Geopolymerisation of multiple minerals» *Minerals Engineering*, vol. 15, no 12, p. 1131-1139, 2000.
- [82] **Pouliot N. et al** « Comportement de fondations stabilisées au ciment et au bitume dans un climat de grand froid » Congrès annuel de l'Association des Transports du Canada, Québec 2004 .
- [83] **J. Davidovits** « First international conference of alkaline cements and concretes Properties of geopolymer cements». Kiev (Ukraine), p. 131-149, (1994).
- [84] **D. Wetshondo Osomba** « Caractérisation et valorisation des matériaux argileux de la Province de Kinshasa (RD Congo) » Thèse de Doctorat, university of Liege, 2012.
- [85] **S.Srivastava, R. Chaudhary et D. Khale** «Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash» *Hazardous Materials*, 2008, vol. 153, p. 1103-1109.
- [86] **S.Jeila**. «Caractérisation et valorisation des rejets issus du traitement du minerai Pb/Zn (mine d'Amizour)».mémoire de magister de l'université de Béjaia (2011-2012)
- [87] **J. W. Jeffry**, *Method In X-R Cristallography Et Radiographie*, 2000.

- [88] **L.Y. Maystre et al**, Déchets urbains, nature et caractérisation, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 1994. 220 p.
- [89] **Christian Mun**, « Etude du comportement du produit de fission ruthénium dans l'enceinte de confinement d'un réacteur nucléaire, en cas d'accident grave ». Thèse de doctorat. Université de Paris-Xi -U.F.R. Scientifique D'orsay.2007.
- [90] **Sari Hassiba**, « Contribution à l'étude de la qualité physico-chimique et bactériologique de l'eau de la source Attar –Tlemcen ». Mémoire de magister. Université de Tlemcen. 2014.
- [91] **Anne-Line Auzende**. « Techniques Analytiques en Sciences de la Terre. Quelques techniques de la Minéralogie ». Institut de Minéralogie Physique Matière Condensée.
- [92] **Mecheri Fatima**, « Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO₂ Effets des conditions préparatoires ». Mémoire de magister. Université de Ouargla . 2014.
- [93] **T.cherifi, K.Harbi** « Analyses physico-chimiques des sous-produits du kaolin GW1 et GW2 du complexe d'El Milia ».Mémoire de fin d'étude de l'université de Béjaia, 2005/2006.
- [94] **Medfouni Samir**, « Adoucissement des eaux géothermales de l'oued r'hir. Etude comparative de deux types de chaux (CaO et Ca (OH)₂) ». Mémoire de magister. Université de Ouargla . 2007.
- [95] **R.R.Lloyd, J.L.Provis, J.S.J.Van Deventer** « Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate » Materials and Structures, in press, DOI 10.1617/s11527- 011-9744-7, 2011.
- [96] **T. Léonel** « Géopolymères obtenus a partir d'une argile kaolinite » mémoire de master en chimie, Université de youndé I, 2011-2012.
- [97] **P. Steins, A. Poulesquen, F. Frizon, O. Diat, J. Jestin, J. Cause, D. Lambertin and S. Rossignol**, «Effect of aging and alkali activator on the porous structure of a geopolymer». J of ApplCryst, vol. 47. P. 316–324, (2014).
- [98] **R.R.LLOYD, J.L.Provis, J.S.J.Van Deventer**, « Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate » Materials and Structures, in press, DOI 10.1617/s11527-011-9744-7, 2011.
- [99] **X.X Michaud, E. Joussein, S. Rossignol. Gao, P**, «Behavior of metakaolin-based potassium geopolymers in acidic solutions» Journal of Non-Crystalline Solids 380 (2013) 95–102.

- [100] **F. Zibouche**, « phénomène physico-chimiques liés aux transformations des kaolins »
Thèse de doctorat de l'université de boumerdes, 08/02/2009
- [101] **M. Zhang, T. El-Korchi, G. Zhang, J. Liang, M. Tao**, «Synthesis factors affecting mechanical properties. Microstructure and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers» *Fuel*. Vol. 134, (2014), p.315–325.
- [102] **S.Srivastava, R. Chaudhary et D. Khale** «Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash» *Hazardous Materials*,(2008), vol. 153, p. 1103-1109.
- [103] **Tchakoute Kouamo Hervé**, «Elaboration et caractérisation de ciments géopolymères à base de scories volcaniques »thèse de doctorat :université de YAOUNDEI (mai 2015)
- [104] **L. Mahtout**, « Influence de la consommation des réactifs de flottation sur la sélectivité des métaux Pb/Zn (MINE AMIZOUR) » thèse de doctorat, Université de Béjaia, (2009).
- [105] **S.Jeila**, «Caractérisation et valorisation des rejets issus du traitement du minerai Pb/Zn (mine d'Amizour)» mémoire de magister de l'université de béjaia (2011-2012).
- [106] **Diaz E.I, Allouche E.N, Klund S**, « Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers» *Fuel*: 89 (2010) 992–996.
- [107] **R.R.Lloyd, J.L.Provis, J.S.J.Van Deventer**, « Acid resistance of inorganic polymer binders. 1. Corrosion rate » *Materials and Structures*, in press, DOI 10.1617/s11527-011-9744-7, 201
- [108] **T. N Leonel**, «Comportement thermique des géopolymère obtenus a partir d'une argile kaolinite» Thèse de master de l'université de Yaoundé I (2013).
- [109] **O. Castellein** « Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'unKaolin, application au frittage rapide» Thèse de l'Université de Limoges n° 60, (2000).
- [110] **N. Bouzidi, S. Aissou, N. Concha-Lozano, P. Gaudon, G. Janin, L. Mahtout, D. Merabet**, *Research Color and Application* Volume (39) issue (5) pp 499-505 Octobre (2014).
- [111] **B. Innocent, D. Pasquier, F. Ropital, F. Hahn, J.M. Léger, K.B. Kokoh**, « FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium, *Appl. Catal. B Environ* » ,(2012),p 94.

- [112] **Aubert J.E**, Utilisation de déchets dans les bétons: exemple des cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères. XXI^{ème} rencontres universitaires de génie civil-prix RenéHoupert ,(2003), 11-20p.
- [113] **A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquein, G. Gasgnier, S. Pronier, S. Rossignol**, Influence of metakaolin purities for the potassium geopolymer formulation : the existence of several networks, *Journal of Colloid and Interface Science*.
- [114] **M. Zhang, T. El-Korchi, G. Zhang, J. Liang, M. Tao**, «Synthesis factors affecting mechanical properties. Microstructure and chemical composition of red mud–fly ash based geopolymers» *Fuel*. Vol. 134, p. 315–325, 2014.
- [115] **C.Y. Heah , H. Kamarudin , A.M. Mustafa AL Bakri , M. Bnhussain , M. Luqman ,I. KhairulNizar , C.M. Ruzaidi , Y.M. Liew**, "Study on solid-to-liquid and alkaline activator on kaolin-based geopolymers ". *Construction and Building Materials*. Vol. 35, p. 912–922, 2012.
- [116] **A. Allahverdi, F. Skavara**« Nitric acid attack on hardened paste of geopolymeric cements» part 1, *Ceram.-Silik*. 45 (2001) 81–88.
- [117] **C.A. Ress, J.L. Provis, G.C. Luckey, J.S.J. Van Deventer**« In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation» *Langmuir*, (2007), vol. 23, p. 9076-9082.
- [118] **E. Prud'homme, A. Autef, N. Essaidi, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, V S.Rossignol**,«Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties,*Applied Clay Science*» vol. 73, (2012) p. 26-34.
- [119] **R. Barna Et D. Blanc**, « Stabilisation-solidification des déchets », Edition techniques de l'ingénieur, (2006).
- [120] **Q. Y. Chen, M. Tyrer, C.D. Hills, X.M. Yang Et P. Cary**, « I Immobilisation of heavy metal in cement-based solidification/stabilisation », *sciences direct, Waste Management* 29, (2009), p390–403.

ANNEXES

ANNEXE A

Courbes d'étalonnages

Les différentes techniques utilisées (SAA) pour d'analyse des différentes espèces étudiées se basent sur les données expérimentales présentées dans les tableaux 1, 2 et 3 et elles sont illustrées dans les figures 1, 2 et 3.

Tableau 1 Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Fer

Echantillons	Absorbance $\lambda=766,5$ nm	concentration (ppm)
NaG5%	0,012	0,7167
NaG10%	0,007	0,3787
NaG15%	0,008	0,3994
NaG20%	0,009	0,4429
NaGc5%	0,014	0,7786
NaGc10%	0,005	0,2323
NaGc15%	0,01	0,5407
NaGc20%	0,01	0,5391

Tableau 2 Données expérimentales de la courbe d'étalonnage du Zinc.

Echantillons	Absorbance $\lambda=766,5$ nm	Concentration (ppm)
NaG5%	0,023	0,1904
NaG10%	0,027	0,2234
NaG15%	0,036	0,3128
NaG20%	0,033	0,2849
NaGc5%	0,034	0,2934
NaGc10%	0,016	0,127
NaGc15%	0,022	0,1723
NaGc20%	0,017	0,1215

Tableau 3 Données expérimentales de la courbe d'étalonnage de Plomb.

Echantillons	Absorbance $\lambda=766,5$ nm	Concentration (ppm)
NaG5%	0,001	0,0912
NaG10%	0,001	0,2326
NaG15%	0,001	0,1572
NaG20%	0,001	0,1893
NaGc5%	0,001	0,2032
NaGc10%	0,001	0,1779
NaGc15%	0,001	0,0897
NaGc20%	0,001	0,1465

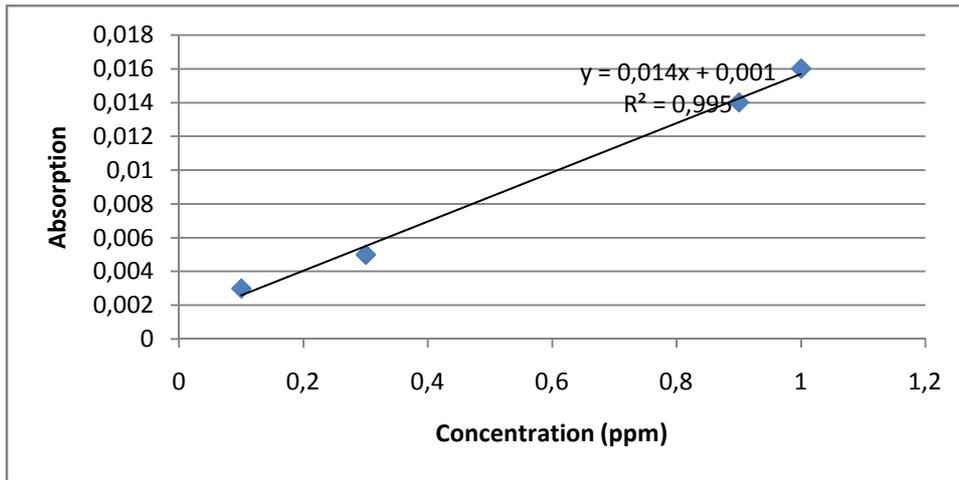


Figure 1 la courbe d'étalonnage du Fer.

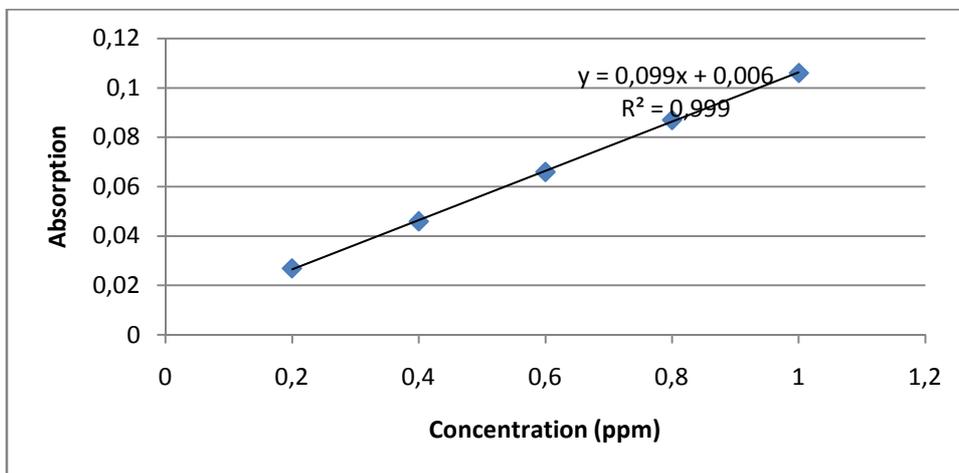


Figure 2 la courbe d'étalonnage du Zinc.

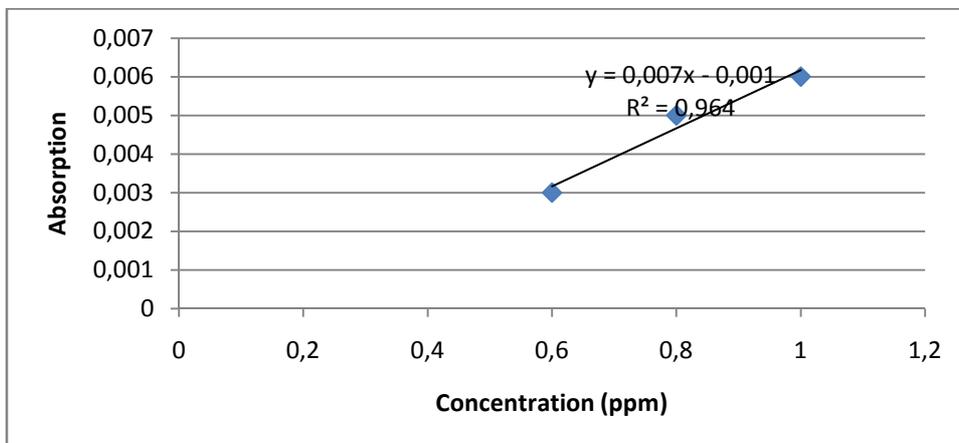


Figure 3 la courbe d'étalonnage du Plomb.

ANNEXE B

Tableau 4 Evolution de la résistance mécanique des matériaux élaboré.

Echantillons	NaGs (KN)	NaGc (KN)
0%	28,43	28,43
5%	26,58	27,51
10%	27,51	28,33
15%	29,09	30,62
20%	26,01	26,58

Tableau 5 Évolution du pH en fonction du % d'incorporation du déchet.

Echantillons	NaGs%	NaGc%
0%	12,88	12,88
5%	13,47	12,9
10%	12,5	13,75
15%	13,77	13,97
20%	13,3	13,98

Tableau 6 Pertes en masse des échantillons témoins à base de la boue de forage calcinée.

Echantillons	14 jrs	21 jrs	28 jrs	35 jrs	42 jrs	50 jrs
NaG 0%	9,36	12,67	14,6	13,91	13,36	13,77
NaGc 5%	9,22	12,12	12,12	14,05	14,05	13,88
NaGc 10%	9,05	11,71	14,63	14,45	14,38	14,81
NaGc 15%	9,08	11,45	13,07	12,9	12,9	13,31
NaGc 20%	9,69	12,23	13,98	13,66	13,33	18,15

Tableau 7 Pertes en masse des échantillons témoins à base de la boue de forage séchée.

Echantillons	14 jrs	21 jrs	28 jrs	35 jrs	42 jrs	50 jrs
NaG 0%	9,36	12,67	14,6	13,91	13,36	13,77
NaGc 5%	10,14	13,11	15,15	14,65	14,22	14,65
NaGc 10%	9,73	12,49	14,26	14,08	13,71	14,14
NaGc 15%	8,99	11,87	13,73	13,31	13,01	14,4
NaGc 20%	9,85	11,85	14,05	13,43	12,74	12,92

Tableau 8 mesure du pourcentage d'absorption en eau des échantillons.

Echantillons	NaGs	NaGc
0%	18,44	18,44
5%	8,45	14
10%	11,92	4,05
15%	7,5	3,73
20%	6,62	6,92

Résumé

Le but du travail est la valorisation de déchet de la boue de forage dans le domaine des "géomatériaux" qui sont souvent classés comme des ciments verts. Pour se faire différents pourcentages massiques soient : 0%, 5%, 10%, 15% et 20% de la boue calcinée et séchée sont introduit à la pâte de géomatériaux à base de métakaolin MKT3 de Tamazert (Algérie). La synthèse des échantillons a été faite selon une procédure bien déterminée. L'étude des changements physique pendant 50 jours montre que les échantillons à faible % du déchet sont stables. Les résultats de la durabilité chimique montrent que l'échantillon NaGc15% ne présente pas de changement après attaque acide ce qui prouve que sa structure de base n'a pas été affecté par l'acide chlorhydrique ce qui est prouvé par l'analyse IRFT. L'étude des propriétés mécanique après 21 jours d'élaboration montre que NaGc15% a la grande contrainte mécanique, ce qui est en parfait accord avec celle de l'absorption en eau et le relargage des métaux lourds par le SAA.

Mot clés : Géomatériaux, métakaolin, boue de forage calcinée et séchée, valorisation, DRX, IRTF, SAA, perte en masse et durabilité.

Abstract

The purpose of the work is the recovery of waste from drilling mud in the field of "geomaterials" which are often classified as green cements. To achieve different mass percentages are: 0%, 5%, 10%, 15% and 20% of the calcined sludge and dried are introduced to the geomaterial paste based metakaolin MKT3 Tamazert (Algeria). The synthesis of the samples was done according to a well-defined procedure. The study of physical changes for 50 days shows that the samples at low% of the waste are stable. The results of the chemical durability show that the NaGc15% sample shows no change after acid attack, which proves that its basic structure has not been affected by hydrochloric acid, which is proved by the IRFT analysis. The study of the mechanical properties after 21 days of elaboration shows that NaGc15% has great mechanical stress, which is in perfect agreement with that of the water absorption and the salting out of heavy metals by the SAA.

Key words: Geomaterials, metakaolin, calcined and dried drilling mud, recovery, DRX, FTIR, SAA, mass loss and durability.