



Evolution de la structure des minéraux argileux lors de leurs interactions avec des tensioactifs anioniques

Ariane Suzzoni

► To cite this version:

Ariane Suzzoni. Evolution de la structure des minéraux argileux lors de leurs interactions avec des tensioactifs anioniques. Minéralogie. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS464 . tel-03139828

HAL Id: tel-03139828

<https://theses.hal.science/tel-03139828>

Submitted on 12 Feb 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 388 Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Laboratoire Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX)

IFP Energies nouvelles / Département Physique et Analyse

Evolution de la structure des minéraux argileux lors de leurs interactions avec des tensioactifs anioniques

Par Ariane SUZZONI

Thèse de doctorat de Physique chimie

Dirigée par Laurent MICHOT

Présentée et soutenue publiquement le 26 février 2019

Devant un jury composé de :

Maguy JABER	Professeur Sorbonne Université	Présidente du jury
Emmanuelle MONTARGÈS-PELLETIER	Directrice de recherche CNRS	Rapporteur
Renaud DENOYEL	Directeur de recherche CNRS	Rapporteur
Isabelle GRILLO	Ingénieure de recherche ILL	Examineur
Nicolas WARTENBERG	Ingénieur de recherche SOLVAY	Examineur
Laurent MICHOT	Directeur de recherche CNRS	Directeur de thèse
Éric KOHLER	Ingénieur de recherche IFPEN	Promoteur
Pierre LEVITZ	Directeur de recherche CNRS	Invité
Loïc BARRE	Ingénieur de recherche IFPEN	Invité

Remerciements

Un travail de thèse ne se fait pas seul et de nombreuses personnes y contribuent, je souhaite ici remercier l'ensemble de ces personnes.

Tout d'abord, je souhaite remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail et d'avoir pris le temps d'évaluer les résultats. Je remercie Emmanuelle Montargès-Pelletier, directrice de recherche à l'Université de Lorraine, pour ses remarques pertinentes sur les minéraux argileux et Renaud Denoyel, directeur de recherche à l'université d'Aix-Marseille, pour son expertise sur les phénomènes d'adsorption. Un grand merci à Isabelle Grillo, ingénieure de recherche à l'institut Laue Langevin, pour les échanges constructifs au sujet de la diffusion de rayonnements et à Nicolas Wartenberg, ingénieur de recherche à Solvay, dont le point de vue appliqué permet de voir ces travaux sous un autre angle. Enfin, je remercie Maguy Jaber, professeur à Sorbonne université, pour avoir présidé le jury lors de la soutenance.

Les travaux de cette thèse ont été réalisés à IFP Energies nouvelles, au sein du département Physique et Analyse, à Rueil Malmaison. Je souhaite remercier la directrice de la direction Physique et Analyse Nathalie Schildknecht et la directrice du département Anne Fafet pour m'avoir accueilli et intégré au sein de leurs équipes.

Ensuite, je souhaite exprimer toute ma gratitude envers mes encadrants : Laurent Michot, Pierre Levitz, Loïc Barre et Eric Kohler. Ce travail n'aurait certainement pas été le même sans vous, vous avez toujours su me guider dans les bonnes directions et je vous en remercie. J'ai appris énormément au cours de ces trois années grâce à vous. Laurent, tu es un directeur de thèse extrêmement présent, j'ai toujours pu compter sur toi dans les périodes de doutes ou d'interrogations. A ton professionnalisme et ta passion pour ce métier et les sciences, j'ajouterai ton honnêteté et ta franchise qui sont des qualités qui te caractérisent parfaitement et qui ont été des moteurs pour moi. Tu as su me guider dans mes travaux scientifiques grâce à tes nombreuses connaissances mais également, d'un point de vue plus personnel, notamment sur mon avenir et je t'en serai toujours reconnaissante. Pierre tes grandes connaissances dans de nombreux domaines scientifiques m'ont toujours impressionnée, et même intimidée, mais tu es également une personne extrêmement humble qui souhaite transmettre son savoir. Laurent et Pierre vos connaissances très étendues et votre regard extérieur nous ont permis d'améliorer sans cesse notre réflexion à chacune de nos rencontres. Ces réunions étaient souvent très enrichissantes et une grande source de motivation dans mon travail. Loïc, je te suis très reconnaissante d'avoir pris le temps de m'enseigner

tes connaissances sur les techniques de rayonnements. Tu étais l'un des seuls à oser franchir la porte de notre bureau durant la période de rédaction, souvent simplement pour nous demander si tout allait bien. Ce sont des attentions qui reflètent tes grandes qualités humaines qui font de toi une personne avec qui il est très agréable de travailler au quotidien, ce à quoi s'ajoutent tes grandes qualités de scientifique. Vous avez également su me transmettre votre virus pour les grands instruments. Ces moments passés sur Swing ou AnatomX sont des expériences inoubliables et très enrichissantes à de nombreux points de vue. Enfin, je remercie également Eric Kohler de m'avoir transmis ses grandes connaissances sur les minéraux argileux et pris le temps régulièrement de discuter de mes résultats et surtout merci de m'avoir proposé cette formidable aventure !

Je remercie Thomas Bizien de m'avoir permis de réaliser des expériences sur la ligne Swing du Synchrotron Soleil, à Saclay, qui a été pour moi une expérience extrêmement enrichissante et également pour sa disponibilité lors de la phase fastidieuse du traitement des données.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des personnes du département Physique et Analyse de Rueil Malmaison que j'ai eu le plaisir de côtoyer au cours de ces trois années. Elisabeth Rosenberg pour sa bonne humeur, son sourire quotidien et son rire communicatif que je n'oublierai pas. Un grand merci à Joel Lopes De Azevedo, Fanny Lutz, Morgane Enos, Julien Labaume, Pascal Hayrault, Johanna Saudrais, Antony Vanheghe pour l'aide que vous m'avez apportée et tous vos conseils. Céline Bouvry, Marc Legentil et Valérie Poiteau, je vous remercie pour votre aide sur les centrifugeuses qui m'ont fait quelques frayeurs ! Je remercie également nos collègues de Solaize de microscopie électronique qui m'ont réservé un accueil très chaleureux et un grand merci à Véronique Lefebvre et Anne Lise Taleb qui m'ont permis d'observer mes particules d'argiles, ce qui n'était pas chose facile ! Un grand merci à la pro de la chromato Perrine Cologon pour tous ces bons moments passés ensemble au café Leffe ou à l'IFP. Je remercie également Jalel M'Hamdi pour m'avoir formé sur le SAXS du laboratoire et aidé maintes et maintes fois. Si mes comptes sont exacts, je te dois 158 pâtisseries à ce jour. Marie-Claude Lynch, merci pour tes paroles rassurantes et tes encouragements perpétuels, j'espère que tu profites bien de ta retraite méritée désormais. Un grand merci à Cédric Robert qui a sacrifié de son précieux temps pour m'aider dans le dosage des solutions de tensioactifs et tous ces bons moments passés à Claude Bonnier. Ah ces isothermes ce n'était pas si simple qu'il n'y paraît à réaliser ! Thibaud Chevalier, je te suis reconnaissante pour tes précieux conseils notamment avant ma première présentation en congrès, avant laquelle je n'étais pas très sereine, ta vision très claire et pertinente m'a beaucoup aidé. Tu as toujours su trouver les mots justes pour me motiver et me détresser notamment la veille de ma soutenance, pour cela et tous les bons moments passés ensemble, je t'adresse un grand MERCI !

Docteur Gouze, je te remercie pour ton aide précieuse au cours de ces trois années notamment avec Foxtrot qui m'a donné du fil à retordre, et également pour tous les moments que nous avons partagés. Je savais que je pouvais toujours compter sur toi pour avoir des conseils ou poser des questions naïves, ce soutien a été indispensable ! Je te souhaite le meilleur pour la suite dans le Nord !

Je souhaite remercier également le duo Eric Lecolier et Nathalie Palazzo qui m'a permis de réaliser les mesures de rhéologie et m'ont aiguillé dans l'interprétation des résultats qui n'était pas toujours évidente.

Merci également à toutes les personnes des autres départements de IFP Energies nouvelles que j'ai eu l'opportunité de rencontrer et de côtoyer au cours de ces trois années dont notamment Christine Dalmazzone, Aurélie Mouret, Corinne Burnichon, Brigitte Betro, Nicolas Rivet, Claire Marlière, Theodorus De Bruin, Aline Delbos, Joëlle Behot, Didier Frot et bien d'autres, merci infiniment pour vos conseils et votre bonne humeur !

Je remercie également mes collègues et amis thésards avec qui j'ai pu partager mes joies et mes peines. Julie Wolanin, ma coéquipière de dosage hyamine, toujours de bons conseils et de bonne humeur ! Tellement de bons moments partagés qu'il serait difficile de tous les citer, je suis ravie d'avoir pu travailler avec toi de notre belle amitié qui s'est créée. Tu as une volonté de fer et je suis sûre que tu réussiras tout ce que tu entreprendras. Un grand merci également à mon co-bureau, Chakib Ouali, sans qui les footings auraient été beaucoup moins sympas. Merci également à Estelle André, Marion Drougard, Claire Lix, Virginie Le Gal, Mona Jaber, Emilie Bordes pour ces précieux moments passés ensemble et je vous souhaite le meilleur pour la suite. Je souhaite également un bon courage à Imane Yalaoui et Gael Cherfallot qui assurent la relève désormais.

Je tiens également à remercier les personnes qui m'ont guidé vers cette voie de la recherche et sans qui je n'aurais certainement pas choisi de réaliser une thèse. Je remercie mon maître de stage de fin d'études Malick Cissokho mais également Edmond Poyol, Ludwig Monmusson, Duc Thaï, Nicolaine Agofack, Pierre Barlet et Atef Onaisi.

Je remercie également mes amis dont le soutien a été primordial : Carla qui a su me déstresser le jour de la soutenance en m'annonçant une merveilleuse nouvelle. Je vous souhaite tout le bonheur du monde à toi, Franck et futur bébé ! Merci à ma Betty toujours partante pour aller boire un verre et me faire oublier la thèse avec toutes tes histoires les plus rocambolesques les unes que les autres. Merci au groupe des copines qui malgré la distance m'ont toujours soutenu et spécial dédicace aux

copines parisiennes Alice et Claire ! Et merci au Terter dont certains membres étaient même présents le jour de la soutenance pour fêter cet événement.

Enfin, ces remerciements sont l'opportunité de remercier ma famille au grand complet. Mon père qui malgré la distance m'a toujours soutenu, mon frère dont je suis extrêmement fière et ma sœur qui je l'espère me fera de supers madeleines désormais ! Je remercie également Philippe qui m'a toujours encouragé et soutenu. Je remercie du fond du cœur ma mère qui est mon exemple, mon modèle et ma force au quotidien. Enfin, merci à Guillaume qui a toujours su trouver les mots pour me remotiver au cours de ces années, toujours présent dans les bons comme dans les mauvais moments. Cette aventure est enfin terminée et j'espère en vivre bien d'autres à tes côtés !

Table des matières

REMERCIEMENTS	3
TABLE DES MATIERES	8
INTRODUCTION.....	14
Chapitre I : Etat de l'art.....	19
I. Les argiles	20
1. Structure	20
1.1. Le feuillet	21
1.1.1. La couche tétraédrique	21
1.1.2. La couche octaédrique	21
1.1.3. L'espace interfoliaire.....	22
1.2. La charge.....	23
1.3. Classification.....	23
2. Propriétés de surface	24
2.1. La surface spécifique.....	25
2.2. La capacité d'échange cationique	25
2.3. Le point isoélectrique ou point de charge nulle	26
3. Les interactions au sein de dispersions colloïdales	26
3.1.1. Les forces attractives	27
3.1.2. Les forces répulsives	27
3.1.3. L'énergie d'interaction totale	28
3.1.4. Autres interactions au sein des dispersions colloïdales.....	30
4. Les dispersions colloïdales de minéraux argileux	31
4.1. L'anisotropie des particules	31
4.2. Les propriétés de cristaux liquides.....	32
4.3. L'agrégation	33
II. Les molécules organiques	35
1. Structure et propriétés des molécules	36
2. Agrégats en solution.....	37
III. Les interactions entre les molécules organiques et les argiles	40
1. Adsorption	41
2. Agrégation	43
Conclusion.....	44
Chapitre II : Caractérisation du système.....	46
I. Préparation et caractérisation des argiles étudiées	47
1. Les argiles étudiées	47
1.1. Propriétés générales	47
1.1.1. La kaolinite.....	47
1.1.2. L'illite.....	47
1.2. Propriétés de surfaces.....	48
1.2.1. La kaolinite.....	48

1.2.2. L'illite	51
2. Purification des argiles naturelles.....	52
2.1. Echange cationique	52
2.2. Lavage : dialyse.....	53
2.3. Sédimentation.....	53
3. Caractérisation des argiles étudiées.....	54
3.1. Minéralogie des argiles	54
3.1.1. Spectroscopie Infrarouge – réflectance totale atténuée (IR-ATR).....	54
3.1.2. La Diffraction des rayons X (DRX)	55
3.1.3. La kaolinite : KGa-2	57
3.1.4. L'Illite du Puy	57
3.2. Morphologie et tailles des particules	59
3.2.1. Microscopie électronique	59
3.2.2. Conditions expérimentales	59
3.2.3. Résultats	60
II. Caractérisation des molécules organiques	62
1. Les molécules organiques étudiées	62
2. Diagrammes de phases des molécules organiques	63
2. Détermination de la CMC	65
2.1. Mesure de la tension interfaciale.....	65
2.2. Résultats	66
2.2.1. AOT.....	66
2.2.2. SDBS	68
3. Caractérisation des objets présents dans les solutions de tensioactifs.....	70
3.1. La diffusion de rayons X aux petits angles	70
3.2. Caractérisation des micelles d'AOT par SAXS	72
3.2.1. Conditions expérimentales	72
3.2.2. Influence du pH	73
3.2.3. Caractérisation des micelles d'AOT.....	74
Conclusion.....	78
Chapitre III : Etude de l'adsorption des tensioactifs anioniques sur les minéraux argileux	80
I. Généralités sur l'adsorption	81
1. Forces d'interaction	81
2. Modèle d'adsorption des tensioactifs à la surface de solide.....	82
2.1. Modèle de la condensation bidimensionnelle	83
2.2. Théorie des hemimicelles ou admicelles	85
3. Cinétique d'adsorption	86
II. Les isothermes de rétention	87
1. La méthode des restes.....	87
2. Rétention de l'AOT sur la kaolinite	90
2.1. Isothermes de rétention de l'AOT sur la kaolinite	90
2.2. Expériences de partition.....	93
3. Rétention de l'AOT sur l'illite	96
3.1. Isothermes de rétention de l'AOT sur l'illite	96
3.2. Expériences de partition.....	98
4. Isothermes de rétention du SDBS sur la kaolinite.....	100
5. Isothermes de rétention du SDBS sur l'illite.....	102
Conclusion.....	104

Chapitre IV : Etude de la sédimentation des particules et de la stabilisation des suspensions

.....	106
I. Matériel et méthodes	107
1. Mesures rhéologiques.....	107
1.1. Généralités.....	107
1.2. Protocole expérimental.....	108
1.3. Traitements des données	108
2. Etude de la stabilité des suspensions	109
3. Etude par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)	110
3.1. Préparation des échantillons.....	110
3.2. Conditions expérimentales sur la ligne Swing, Synchrotron Soleil.....	110
3.3. Traitement des données.....	111
3.3.1. Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde	111
3.3.2. Intensité diffusée en fonction de l'angle azimutal.....	112
II. Résultats.....	118
1. Kaolinite	118
1.1. Kaolinite en présence d'AOT en milieu basique	118
1.1.1. Rhéologie des suspensions	118
1.1.2. Stabilité des suspensions	119
1.1.3. Orientation des particules dans le sédiment	120
1.1.4. Tailles et formes des objets diffusants	123
1.2. Kaolinite en présence d'AOT en milieu neutre.....	128
1.2.1. Rhéologie des suspensions	128
1.2.2. Stabilité des suspensions	129
1.3. Kaolinite en présence d'AOT en milieu acide	130
1.3.1. Rhéologie des suspensions	130
1.3.2. Stabilité des suspensions	133
1.3.3. Orientation des particules dans le sédiment	134
1.3.4. Tailles et formes des objets diffusants	136
1.4. Influence de la concentration en kaolinite	139
1.4.1. Stabilité des suspensions	139
1.4.2. Orientation des particules dans le sédiment	142
2. Illite	148
2.1. Illite en présence d'AOT en milieu basique.....	148
2.1.1. Rhéologie des suspensions	148
2.1.2. Stabilité des suspensions	151
2.1.3. Orientation des particules dans le sédiment	152
2.2. Illite en présence d'AOT en milieu acide	154
2.2.1. Rhéologie des suspensions	154
2.2.2. Stabilité des suspensions	155
2.2.3. Orientation des particules dans le sédiment	157
III. Synthèse et discussion.....	159
1. Influence du pH	159
1.1. Kaolinite.....	159
1.2. Illite	164
2. Influence du tensioactif	165
2.1. Kaolinite.....	165
2.2. Illite	168
3. Influence de l'argile.....	171
	10

Conclusion..... 174

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES..... 176

Annexes

Annexe 1 Calcul de la capacité d'échange des faces latérales	181
Annexe 2 Diffractogrammes et spectres IR de la kaolinite	183
Annexe 3 Calcul de l'aire occupée par tête polaire de tensioactif à partir de l'équation de Gibbs [173].....	187
Annexe 4 Facteur de forme d'un modèle ellipsoïdal cœur couronne	189
Annexe 5 Dosage des tensioactifs	190
Annexe 6 Analyse des culots après centrifugation par spectroscopie IR-ATR	193
Annexe 7 Courbes de rhéologie.....	212
Annexe 8 Détermination de l'épaisseur des capillaires et des fractions volumiques lors des expériences SAXS.....	219
Annexe 9 Courbes de SAXS représentant l'évolution de l'intensité en fonction du vecteur d'onde des suspensions	221
Annexe 10 Influence du tensioactif, expérience de sédimentation avec le SDBS	231
Annexe 11 Expériences de Cryo-MEB	234
Annexe 12 Suspension de kaolinite dans du glycérol.....	237
Annexe 13 Effet de bords des capillaires sur l'orientation des particules	239

REFERENCES	242
-------------------------	------------

TABLE DES ILLUSTRATIONS	250
--------------------------------------	------------

TABLE DES TABLEAUX	261
---------------------------------	------------

Introduction

La récupération moyenne d'un gisement pétrolier est estimée à 35 % (données IFP Energies nouvelles). En augmentant ce taux de 1 %, il est possible d'alimenter la consommation mondiale durant une à deux années supplémentaires. C'est pourquoi, les compagnies pétrolières cherchent sans cesse à augmenter le rendement des réservoirs pétroliers par différentes techniques, depuis plusieurs décennies.

Les fluides d'un réservoir pétrolier (eau, huile ou gaz) sont contenus dans une roche réservoir poreuse. La récupération du pétrole peut s'avérer complexe en raison du piégeage des fluides par les forces de capillarité au sein du réseau poreux. La première phase de récupération du pétrole permet de récupérer en moyenne 5 % de l'huile en place par éruption naturelle. La récupération secondaire qui consiste à injecter de l'eau ou du gaz par des puits injecteurs permet de mobiliser 10 à 15 % de pétrole supplémentaire [1]. Cependant, l'huile piégée dans les pores par capillarité n'est pas délogée. Il est alors nécessaire d'employer une méthode de récupération assistée du pétrole (en anglais *Enhanced Oil Recovery*, EOR) au cours de laquelle l'injection de tensioactifs et de polymères permet de récupérer jusqu'à 50 % du pétrole présent [2]. Le tensioactif est utilisé afin de réduire la tension interfaciale entre l'huile et l'eau et extraire ainsi l'huile piégée dans les pores. Les surfactants entrent également dans la composition de microémulsions permettant d'absorber l'huile. Les tensioactifs utilisés sont généralement des tensioactifs anioniques car ils sont faiblement adsorbés sur les roches réservoirs, ils permettent de réduire efficacement la tension interfaciale et ils sont plus abordables financièrement que d'autres tensioactifs, notamment les cationiques [3]. Plus particulièrement, les sulfonates sont employés en raison de leur stabilité en température [4]. Au cours de l'injection, les propriétés du tensioactif sont dégradées par dilution, dispersion ou adsorption sur les roches. Son efficacité n'est alors plus assurée. L'estimation de **la perte de tensioactif par rétention sur la roche réservoir** est alors une des préoccupations des producteurs de pétrole.

De plus, lors de l'exploitation d'un champ pétrolier, la phase d'exploration et de développement n'est pas à négliger comme le montre la Figure 1 schématisant les principales phases de la vie d'un champ pétrolier. Durant cette première phase, une fois l'emplacement du réservoir déterminé, des modèles sont établis à partir des données cumulées venant des diagraphies, des études sismiques ou des échantillons carottés. Ces modélisations permettent de décrire au mieux le gisement afin d'estimer les investissements et les risques potentiels. En phase de production, les simulations sont également utilisées afin d'évaluer les stratégies de récupération assistée et de déterminer les

meilleurs schémas de production au cours de l'exploitation. **Une bonne connaissance de la géométrie du réseau poreux, de ses propriétés pétrophysiques (porosité, perméabilité...) et de son évolution au cours de la production** est indispensable.

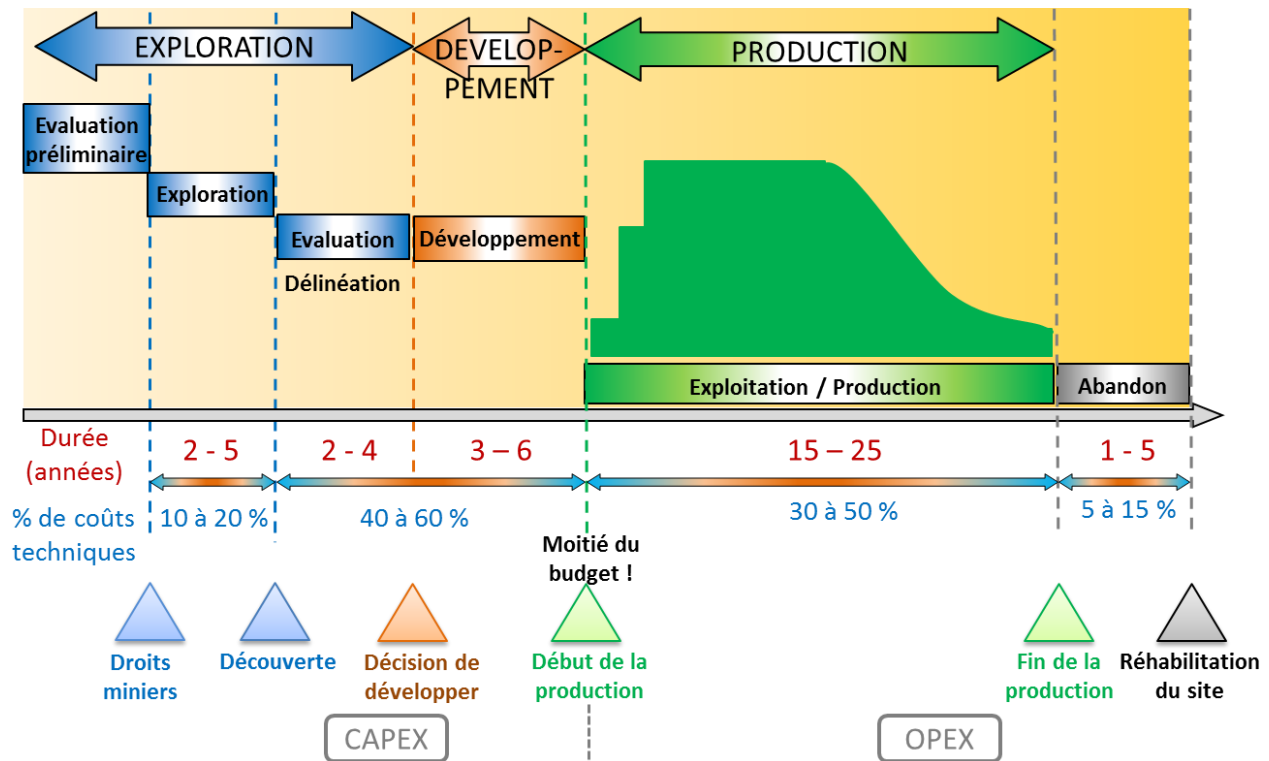


Figure 1. Principales phases de la vie d'un champ pétrolier (données IFP Training, « Hunting For Oil » 2016).

Les minéraux argileux font partie de la minéralogie des roches réservoirs [5–7]. Ces particules anisotropes, de l'ordre de la centaine de nanomètres à quelques micromètres, possèdent une grande surface spécifique. Par conséquent, elles offrent une grande surface d'échange avec le milieu environnant. Les molécules chimiques injectées au sein du réservoir lors de la récupération assistée peuvent donc interagir avec les particules argileuses. De plus, les roches riches en minéraux argileux jouent un rôle essentiel dans le transport des fluides au sein du milieu poreux et peuvent donc avoir une influence sur les écoulements [8–10]. On peut alors s'interroger sur l'impact de l'injection de solution de tensioactifs sur les minéraux argileux présents et les conséquences que cela peut engendrer sur la structure du milieu poreux et le contrôle des écoulements.

L'objectif principal de cette thèse est d'améliorer la compréhension des réactions pouvant se produire entre les minéraux argileux et les tensioactifs anioniques.

Dans le cadre de cette étude, le milieu étudié est constitué de suspensions de particules argileuses. Les minéraux argileux sélectionnés ici sont une kaolinite et une illite en raison de leur abondance au

sein des réservoirs pétroliers. Un milieu poreux représentatif d'un réservoir pétrolier complexifie les phénomènes et ne permet pas d'isoler clairement les interactions avec les minéraux argileux. Les tensioactifs anioniques choisis dans cette étude sont des molécules modèles, l'AOT et le SDBS, souvent étudiés dans la littérature. L'emploi de formulations de tensioactifs utilisées dans le domaine pétrolier complexifie l'identification des interactions intervenant dans le système. C'est pourquoi, l'étude de ce système a été simplifiée en sélectionnant des suspensions de particules argileuses et des tensioactifs anioniques modèles.

Cette étude permettra d'apporter des informations sur les réactions pouvant se produire au sein du réservoir ainsi que sur les écoulements. D'un point de vue fondamental, les interactions dans les suspensions colloïdales sont des mécanismes très étudiés et qui peuvent être étendues à d'autres systèmes [11].

La stratégie mise en place afin de répondre à cette problématique peut se décliner en quatre étapes.

Dans un premier temps, un état de l'art expose quelques rappels sur la structure et les propriétés des minéraux argileux et des tensioactifs anioniques. Les forces d'interaction pouvant intervenir dans de tels systèmes colloïdaux sont également détaillées. Enfin, une revue non exhaustive des connaissances établies sur les phénomènes pouvant être rencontrés dans de tels systèmes est présentée.

Ensuite, le second chapitre décrit la purification et la caractérisation de minéraux argileux, ainsi que la caractérisation des solutions de tensioactifs. L'influence du pH sur la CMC des tensioactifs est étudiée et les solutions micellaires sont caractérisées par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption des tensioactifs à la surface des minéraux argileux par la méthode des restes. L'influence du pH est alors abordée. Cette étude estime les quantités de molécules organiques retenues par les minéraux et renseigne également sur les interactions pouvant intervenir au sein de ce système.

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit porte sur l'influence du tensioactif sur la stabilité des suspensions. Pour ce faire, des expériences macroscopiques de sédimentation des particules et des expériences de rhéologie sont couplées. Enfin, l'orientation des particules dans le sédiment et son évolution selon la teneur en tensioactif et la porosité du sédiment est également étudiée par SAXS.

Après la caractérisation du système d'étude, deux grands axes d'étude se dégagent :

- L'étude de l'adsorption des tensioactifs à la surface des minéraux dans le but d'améliorer la compréhension des interactions au sein du système et d'estimer la perte des tensioactifs à la surface des minéraux argileux. Ce premier point apportera des informations pour palier à la baisse d'efficacité des tensioactifs.
- L'étude de la stabilité des suspensions et de la sédimentation des particules donnera des informations sur l'impact de l'injection du tensioactif sur la géométrie du milieu poreux et sur l'écoulement des fluides.

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique permettant tout d'abord de décrire les minéraux argileux, leurs structures, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques. Nous détaillerons également les interactions pouvant intervenir au sein des suspensions colloïdales. Ensuite, les propriétés des tensioactifs anioniques rencontrés en contexte pétrolier seront détaillées. Enfin, les études déjà réalisées sur les interactions entre les minéraux argileux et les tensioactifs seront synthétisées.

I. LES ARGILES

Les argiles appartiennent à la famille des phyllosilicates. Etymologiquement cela signifie feuillets de silices (du grec « phullon » signifiant feuille, et du latin « silis », signifiant silex). Ces minéraux présentent des propriétés physico-chimiques très intéressantes qui justifient leurs applications dans de nombreux domaines comme la cosmétologie, la céramique, le ciment, le domaine pharmaceutique ou le domaine pétrolier [12]. Plusieurs définitions et propriétés sur les minéraux argileux sont exposées dans les paragraphes ci-dessous mais si le lecteur souhaite davantage de détails, il peut se référer aux ouvrages [13,14]

1. STRUCTURE

La structure des phyllosilicates repose sur un même schéma : les particules, de l'ordre de la centaine de nanomètre, sont constituées par un empilement de feuillets. Ces derniers, mesurant environ 1 nm d'épaisseur, sont composés de couches tétraédriques et octaédriques. Un agglomérat de ces particules forme un agrégat de particules, dont les tailles sont variables comprises entre environ une centaine de nanomètre et plusieurs microns. Il est ainsi possible de caractériser les minéraux argileux à différentes échelles : du feuillet, de la particule ou de l'agrégat. Pour une meilleure compréhension des échelles observées dans le cadre des minéraux argileux, la Figure 2 fait l'analogie entre les échelles des objets étudiés dans le cas d'une argile, une montmorillonite sodique, et dans le cas de la biologie. Ces échelles particulièrement petites font appel à des techniques d'analyses rayonnement-matière afin d'étudier ces objets.

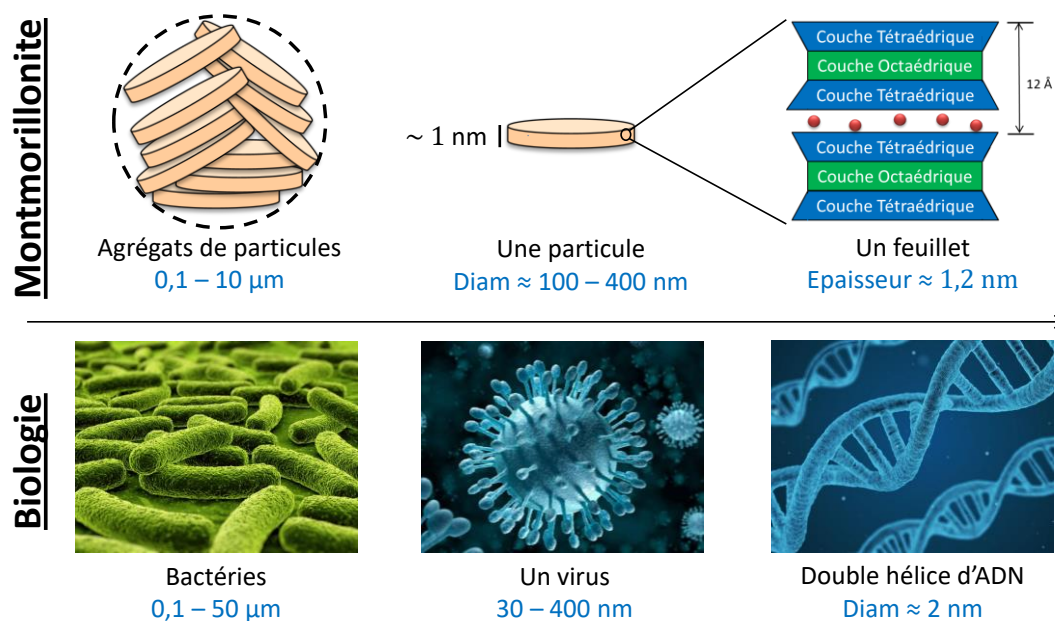


Figure 2. Analogie entre les tailles de bactéries, virus et ADN rencontrés dans le domaine de la biologie et les tailles des agrégats, d'une particule et d'un feuillet d'une montmorillonite sodique.

1.1. Le feuillet

1.1.1. La couche tétraédrique

La couche tétraédrique est composée de tétraèdres au sein desquels se situe un cation, généralement du silicium, de l'aluminium ou du fer. Ce cation est situé au sein de la cavité et est entouré par quatre atomes d'oxygène situés à chaque sommet du tétraèdre. Chaque tétraèdre est lié à son voisin par les trois atomes d'oxygène formant la base du tétraèdre, appelés les oxygènes basaux. Leurs liaisons forment ainsi un maillage hexagonal. Sur le dernier sommet se situe l'oxygène apical qui lie les tétraèdres à la couche inférieure, la couche octaédrique.

1.1.2. La couche octaédrique

Les octaèdres sont couchés sur une face triangulaire et sont liés entre eux par six de leurs sommets. Au sein des cavités des octaèdres se trouvent des cations tels que le magnésium, le fer ou bien l'aluminium mais, on peut également identifier d'autres cations tels que le lithium, le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le vanadium, le chrome ou le titane.

Deux types de structures de couches octaédriques sont définis. Les minéraux dont deux sites sur trois de la couche octaédrique sont occupés sont appelés **dioctaédriques** et ceux dont tous les sites octaédriques sont occupés, sont appelés **trioctaédriques**. Ces deux structures sont représentées sur la Figure 3.

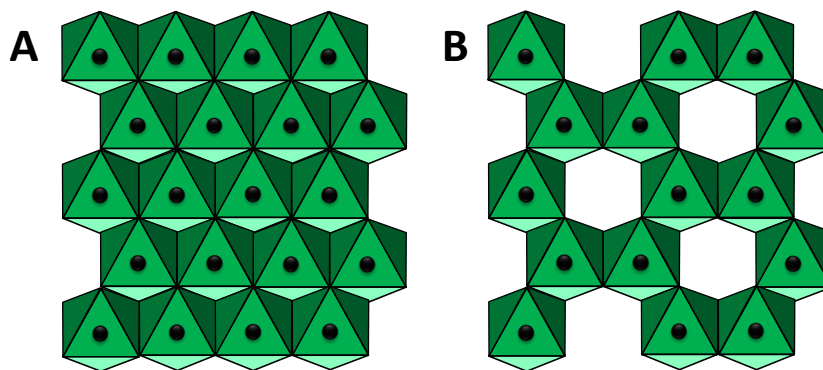


Figure 3. Schéma d'une structure trioctaédrique (A) et d'une structure dioctaédrique (B).

Les couches tétraédriques et octaédriques peuvent s'assembler selon trois types :

- **Type 1 :1 (ou T0)** : association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. D'un côté du feuillet se trouvent les oxygènes basaux appartenant à la couche tétraédrique, et de l'autre, les groupements OH des octaèdres.

- **Type 2 : 1 (ou TOT)** : deux couches tétraédriques encadrent une couche octaédrique. De chaque côté de ce type de feuillet se trouvent les oxygènes basaux des couches tétraédriques.
- **Type 2 : 1 : 1 (ou TOT O)** : incorporation d'une couche octaédrique supplémentaire dans l'interfoliaire.

La schématisation des structures de types 1 : 1 (TO) et 2 : 1 (TOT) est représentée sur la Figure 4.

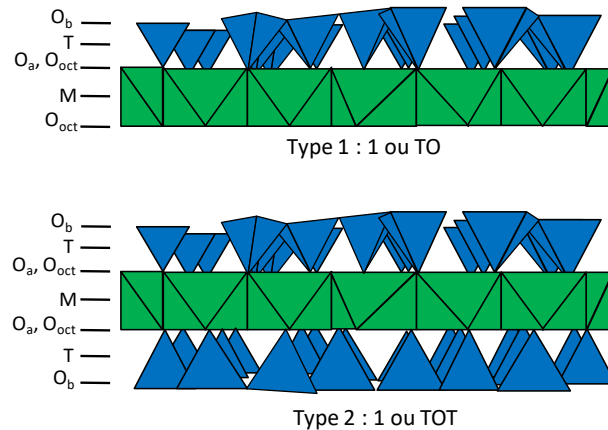


Figure 4. Schéma des structures de types 1 :1 et 2 :1, O_a , O_b et O_{oct} font références respectivement, aux oxygènes apicaux, aux oxygènes basaux, et la position des anions octaédriques ; M et T indiquent respectivement la place des cations octaédriques et tétraédriques.

Lors de l'assemblage des couches octaédriques et tétraédriques, il peut se produire des substitutions isomorphiques au sein des couches, lorsque les cations sont de tailles et de charges voisines. Ces substitutions sont à l'origine d'une charge négative permanente portée par les minéraux argileux.

1.1.3. L'espace interfoliaire

La présence d'un cation situé dans l'espace interfoliaire entre les feuillets compense la charge négative permanente. La présence du cation interfoliaire assure ainsi une certaine stabilité électrostatique de l'ensemble.

De plus, les cations interfoliaires ont la capacité de capter des molécules d'eau : on parle alors « d'argiles gonflantes ». Ce type d'argile peut insérer dans l'espace interfoliaire une certaine quantité d'eau qui varie en fonction de divers paramètres dont notamment : la nature et la charge du cation interfoliaire, la salinité de l'eau, la température, la densité et la localisation des charges dans les feuillets [15,16].

Ainsi, les minéraux argileux ont une structure en feuillets dans laquelle les substitutions cationiques engendrent une charge négative permanente qui peut être compensée par la présence d'un cation interfoliaire. Toutefois, les charges portées par les minéraux argileux peuvent également être variables selon les conditions du milieu.

1.2. La charge

Les minéraux argileux portent deux types de charges : une **charge permanente** ayant pour origine les substitutions isomorphiques au sein des feuillets et **une charge variable** venant des sites amphotères sur les faces latérales des particules.

La charge permanente

La charge permanente est issue de la structure même du minéral. Les substitutions cationiques au sein des couches tétraédriques et octaédriques impliquent un déficit de charge [17]. Cette charge est compensée par la présence d'un cation dans l'espace interfoliaire dans le cas de certaines argiles comme les smectites, les vermiculites ou les illites. Il est possible de déterminer la densité de charge permanente de ces faces à partir des paramètres géométriques d'une maille :

$$\sigma_0 = \frac{\Delta q \cdot F}{2 \cdot N_a \cdot a \cdot b} \quad (I.1)$$

Avec Δq le déficit de charge pour une maille cristalline [charge par mole], F est la constante de Faraday [C/mol], N_a le nombre d'Avogadro [mol^{-1}] et a, b les paramètres de maille [m^2].

La charge variable

La charge variable varie en fonction du pH de la solution. Sur les faces latérales, les liaisons interatomiques peuvent être rompues et les atomes présents peuvent alors capter des ions H^+ ou $(\text{OH})^-$. Par exemple, à la limite de la couche tétraédrique les groupes silanols peuvent se dissocier en $\text{SiO}^- + \text{H}^+$ ou $\text{Si}^+ + (\text{OH})^-$. Il en est de même avec les groupes aluminols à la bordure des couches octaédriques.

L'ensemble des caractéristiques structurales des minéraux argileux conduisent à une classification de la grande variété des argiles existantes.

1.3. Classification

Divers classements des minéraux argileux existent. Le classement détaillé dans le Tableau 1 est établi selon les types d'empilement de feuillets, leurs charges, leur espace interfoliaire et la structure des couches octaédriques.

Caractéristiques	Minéraux dioctaédrique	Minéraux trioctaédriques
Type 1 : 1		
Charge du feuillet nulle TOT + E.I = 7 Å	KAOLINITE Kaolinite , dickite, nacrite	SERPENTINE Amesite, berthiérine, chrysotile, antigorite, lizardite
Type 2 : 1		
Charge du feuillet nulle TOT + E.I = 9 Å	PYROPHYLLITE	TALC
Charge du feuillet = 0.2 – 0.6 TOT + E.I = 10 Å → 18 Å	SMECTITES Al : Montmorillonite, beidellite Fe : Nontronite	SMECTITE Mg: saponite, stevensite, hectorite
Charge du feuillet = 0.6 – 0.9 TOT + E.I = 10 Å → 18 Å	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge du feuillet = 0.9 TOT + E.I = 10 Å	ILLITE , GLAUCONITE	
Charge du feuillet = 1 TOT + E.I = 10 Å	MICAS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg – Fe : biotite, phlogopite, lépidolite
Charge du feuillet = 2 TOT + E.I = 10 Å	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
Type 2 : 1 : 1		
Charge du feuillet : variable TOT + E.I = 14 Å	CHLORITES	
	DIOCTAEDRIQUES Donbassites	CHLORITES TRIOCTAEDRIQUES Dibantite, chamosite, clinochlore, ripidolite
	CHLORITES DI- TRIOCTAEDRIQUES Cookeite, sudoite	
Type 2 : 1 (structure fibreuse)		
		Sépiolite Palygorskite

Tableau 1. Classification des minéraux argileux [17]

E.I : Espace interfoliaire

La charge du feuillet représente le nombre de charges par unité de maille.

Ce tableau permet de situer les minéraux étudiés lors de cette étude dans la famille des phyllosilicates, la kaolinite et l'illite, notés en rouge. La kaolinite est une argile de type TO et la charge permanente est nulle, il n'y a pas de substitutions isomorphiques au sein du cristal. L'illite est une argile de type TOT portant une charge négative permanente et le cation interfoliaire est du potassium très faiblement échangeable.

2. PROPRIETES DE SURFACE

Les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques et la capacité d'échanger des cations à leurs surfaces.

2.1. La surface spécifique

La surface spécifique du minéral est le rapport entre la surface externe divisée par la masse du cristal.

$$S_p = \frac{S_0}{M} \quad (I.2)$$

Où S_0 est la surface externe du cristal [m^2], et M est la masse du cristal [g].

La surface spécifique contrôle les phénomènes de surface. Cette propriété peut être déterminée à l'aide de différentes méthodes dont notamment l'adsorption au bleu de méthylène, adaptée dans le cas des argiles gonflantes dont la surface accessible dépend de l'état d'hydratation. Pour ces dernières, il est également possible de déterminer la surface spécifique à partir des paramètres de maille et de la densité [13]. Les isothermes d'adsorption et désorption de gaz, par volumétrie point par point sont généralement utilisées pour déterminer la surface spécifique. Le calcul est effectué à l'aide de la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). De plus, l'adsorption de gaz est sensible aux différences d'énergie des sites de surface. Or, les sites de bordures ont une haute énergie, tandis que les sites des faces basales ont une énergie plus faible. Les mesures d'adsorption de gaz, à faibles pressions, permettent ainsi de déterminer la proportion de surface latérale et basale par rapport à la surface totale [18].

2.2. La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) représente la capacité de l'argile à échanger des ions à sa surface avec le milieu extérieur. Elle s'exprime en milliéquivalents par unité de masse, traditionnellement, en milliéquivalents par 100 g d'argiles calcinées, et est généralement mesurée à pH neutre. Elle représente la somme des charges permanentes et des charges variables. Concernant la kaolinite, les substitutions isomorphiques sont très faibles, la CEC est en grande partie liée aux charges latérales des particules. De nombreux facteurs peuvent influencer la valeur de ce paramètre, dont notamment, la température, le pH, la taille des particules ou la nature des cations échangeables [13].

Elle peut être déterminée expérimentalement par différentes méthodes se basant sur des échanges ioniques. Un procédé très régulièrement employé est l'échange avec l'ion cobaltihexamine et le dosage du complexe résiduel par colorimétrie [19]. Cependant, d'autres privilégient l'adsorption de cations organiques, tel que le bleu de méthylène [20], ou l'échange impliquant des ions ammonium. L'échange du complexe $[Cu(en)_2]^{2+}$ [21] et du complexe $[Cu(trien_3)]^{2+}$ [22] semblent être deux méthodes efficaces, simples, et rapides.

2.3. Le point isoélectrique ou point de charge nulle

Les minéraux argileux peuvent porter une charge variable dépendant du pH du milieu. Il est important de définir les deux termes suivants :

- Le **point isoélectrique** (PIE, IEP en anglais « *isoelectric point* ») correspond à la valeur de pH de la solution aqueuse à laquelle les charges positives et négatives se compensent.
- Le **point de charge nulle** (PCN, ou PZC en anglais « *point of zero charge* ») correspond à la valeur du pH à laquelle la charge superficielle est annulée par l'absence de charges positives ou négatives [23].

Suivant les minéraux et l'existence de charges, les propriétés des argiles diffèrent. Mais, de quelle manière se conduisent ces particules en milieu aqueux ?

Intéressons-nous tout d'abord au comportement général de particules nanométriques chargées en suspension dans un milieu.

3. LES INTERACTIONS AU SEIN DE DISPERSIONS COLLOÏDALES

Les dispersions colloïdales sont constituées de particules solides, de l'ordre du nanomètre à la centaine de nanomètres, en suspension dans une phase liquide. L'agitation thermique des colloïdes en solution a un effet dominant devant la gravité, en raison de la très faible taille des particules. Toutefois, à l'aide de moyens physico-chimiques, il est possible d'agir sur la stabilité des dispersions. Dans la nature, par exemple, au niveau des deltas, les particules colloïdales d'argiles sédimentent lorsqu'elles rencontrent les eaux salées des océans ou mers [24]. La force ionique a donc une influence sur la stabilité des particules colloïdales.

Nous présentons ici un bref rappel des forces d'interactions pouvant intervenir dans un système colloïdal mais pour une description plus détaillée le lecteur peut se référer aux ouvrages de J. P. Jolivet ou Lekkerkerker et Tuinier [23,25].

La compréhension des interactions au sein des dispersions colloïdales débute dans les années 1940 avec la théorie DLVO portant le nom de ses auteurs : Derjaguin et Landau [26] et Verwey et Overbeek [27]. Cette théorie explique la stabilisation de systèmes colloïdaux à partir du bilan des forces d'interaction qui agissent sur les particules : les interactions attractives, *i. e.* les forces de van der Waals et les interactions répulsives, venant de la double couche électrique. Cependant, dans certains cas ces interactions ne suffisent pas à expliquer la stabilité ou l'instabilité des systèmes colloïdaux. Les interactions liées à la stabilisation stérique ou aux interactions de déplétion sont alors évoquées.

3.1.1. Les forces attractives

Les forces attractives, appelées forces de van der Waals, dépendent uniquement de la nature des particules considérées. Elles représentent la somme des interactions attractives liées aux forces de Keesom, de Debye et de London et sont présentes entre tous les atomes et toutes les molécules [28] [11]. L'énergie potentielle d'interaction attractive, notée V_A , de signe négatif, dépend du milieu, de la taille des particules et de la distance qui les sépare. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2 \cdot a^2}{R^2 - 4 \cdot a^2} + \frac{2 \cdot a^2}{R^2} + \ln\left(\frac{R^2 - 4 \cdot a^2}{R^2}\right) \right] \quad (I.3)$$

Avec A la constante de Hamaker, a le rayon des particules, D la distance interparticulaire, et R la distance centre à centre ($R = 2 \cdot a + D$).

La constante de Hamaker dépend des particules et du milieu.

La dépendance du potentiel d'interaction attractif à la taille des particules explique pourquoi, pour des systèmes polydisperses, seule une partie du système flocule, et une autre partie reste stable. L'interaction de van der Waals est très forte à courte distance entre les particules. L'existence de répulsion entre les particules est nécessaire dans le but d'obtenir des dispersions stables.

3.1.2. Les forces répulsives

Les surfaces des particules sont perçues comme des faces portant une charge uniforme, modifiant ainsi la répartition des ions à proximité. Autour d'elles, des contre-ions de charges opposées compensent leurs charges de surfaces. Le potentiel électrique maintient les contre-ions autour de la particule créant ainsi une répulsion entre les particules. La **couche de Stern** est définie comme étant l'espace entre la surface et les ions adsorbés. Après celle-ci, se trouve la **couche diffuse**, également appelée **couche de Gouy-Chapman**, dont la répartition des ions dépend des forces électrostatiques et des mouvements thermiques aléatoires. Le modèle de la double couche électrique d'une particule chargée est schématisé sur la Figure 5.

La longueur d'écran κ^{-1} , appelée longueur de Debye, est définie dans le but de caractériser l'extension des couches ioniques dans une solution d'électrolyte et caractérise la portée des interactions électrostatiques.

$$\kappa^2 = \left[\sum z_j^2 \cdot C_j(\infty) \right] \cdot 4\pi \cdot L_B \quad (I.4)$$

Où $\sum z_j^2 \cdot C_j(\infty)$ est la force ionique de la solution, avec z_j la valence de l'ion j , C_j la concentration de l'ion j et L_B est la longueur de Bjerrum.

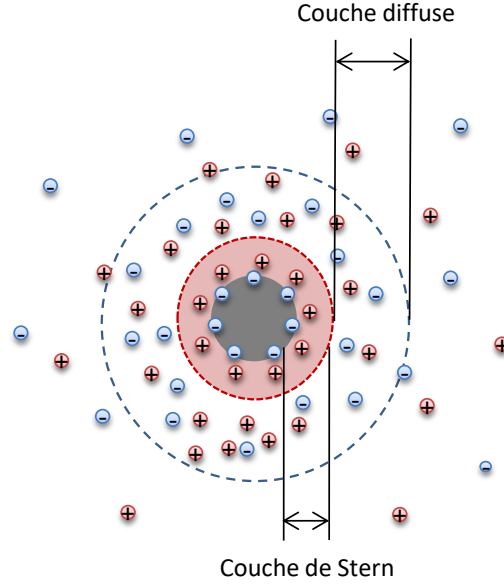


Figure 5. Modèle de la double couche électrique

Cette relation montre l'impact de la valence des ions dans les interactions électrostatiques. De plus, la force ionique de la solution joue également un rôle crucial dans les interactions électrostatiques. La longueur de Bjerrum représente la distance entre deux charges élémentaires dont les interactions sont égales à kT . Elle est définie à l'aide de l'équation suivante :

$$L_B = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k \cdot T} \quad (I.5)$$

Où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ($8.85 \cdot 10^{-12}$ F/m), ϵ_r est la constante diélectrique relative du milieu ($\epsilon_{r,eau} = 78$), et $k \cdot T$ est l'énergie d'agitation thermique.

Les forces répulsives ont pour origine les répulsions électrostatiques entre les double-couches des particules chargées suffisamment proches.

L'énergie potentielle de répulsion peut s'exprimer de la manière suivante :

$$V_R = 2\pi \cdot \epsilon \cdot a \cdot \psi_d^2 \cdot \ln(1 + e^{-\kappa D}) \quad (I.6)$$

Avec ϵ permittivité du milieu, a le rayon des particules, ψ_d potentiel au plan externe de Helmholtz, κ inverse de la longueur de Debye, D la distance interparticulaire.

3.1.3. L'énergie d'interaction totale

La théorie DLVO suppose que l'interaction totale dans le système est la somme des interactions de van der Waals et des interactions liées aux répulsions de la double couche électrique.

La Figure 6 représente l'évolution du potentiel d'interaction totale de la théorie DLVO en fonction de la distance h entre deux particules (Figure 6-A) et l'influence de la force ionique sur le potentiel d'interaction total (Figure 6-B).

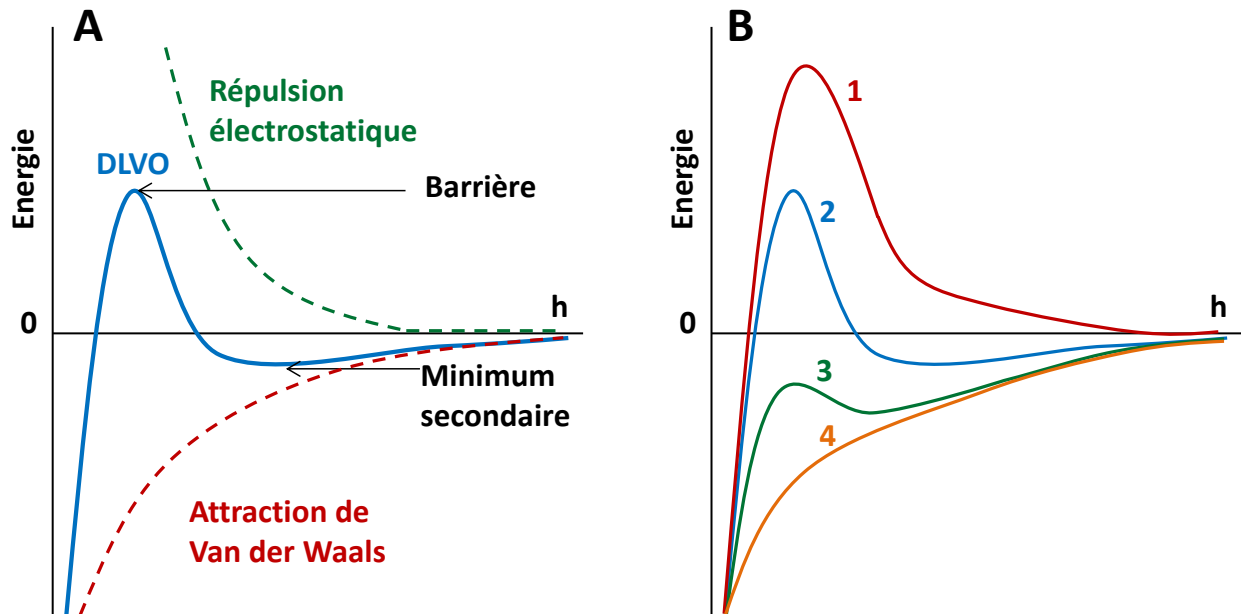


Figure 6. Représentation des potentiels d'interaction de la théorie DLVO (A) : évolution de l'énergie totale d'interaction (trait plein bleu) et les énergies d'attraction (trait en pointillés rouge) et de répulsion (trait en pointillés vert) en fonction de la distance séparant deux particules h . Influence de la force ionique sur les énergies totale d'interaction (B) : la force ionique est croissante avec les numéros des courbes. La courbe 1 correspond à une solution contenant peu de sel et la courbe 4 correspond à une solution très concentrée en sel.

La présence d'un minimum secondaire correspond à un état d'équilibre dans lequel la floculation est réversible. La hauteur de la barrière énergétique est primordiale dans la compréhension de la stabilité des dispersions. En effet, plus la barrière est haute et plus la dispersion est stable.

Influence de la force ionique

Lorsque la force ionique du milieu augmente, la longueur de Debye des particules diminue et les forces de répulsion entre les particules diminuent également. Dans une solution à faible force ionique (courbe 1 de la Figure 6-B) les répulsions de la double couche dominant, la dispersion est donc stable dans ces conditions. Ensuite, lorsque la force ionique augmente légèrement dans le milieu (courbe 2 de la Figure 6-B) la présence d'un maximum sur la courbe du potentiel d'interaction totale indique que la dispersion est toujours stable dans ces conditions. Enfin, l'ajout de fortes concentrations en sel (courbe 3 et 4 de la Figure 6-B) conduit à une agrégation irréversible des colloïdes. Dans ces conditions, les forces attractives de van der Waals dominant.

La théorie DLVO permet ainsi de décrire la stabilité des dispersions colloïdales en réalisant le bilan des interactions interparticulaires. Toutefois, l'application de ce modèle est limitée dans certains cas [29]. Certaines études évoquent alors d'autres interactions pour expliquer la stabilité de suspensions colloïdales.

3.1.4. Autres interactions au sein des dispersions colloïdales

Stabilisation stérique

La présence de polymères adsorbés à la surface de particules colloïdales peut empêcher les particules de s'agréger. En effet, la compétition entre les chaînes des polymères entraîne une interaction répulsive entre les particules et stabilise donc la dispersion [25].

Interactions de déplétion

Les interactions de déplétion interviennent généralement pour expliquer des phénomènes d'agrégation dans des systèmes composés de deux familles de colloïdes de tailles différentes. Les forces de déplétion ont été mises en évidence par les travaux d'Asakura et Oosawa dans les années 50, considérant des modèles de sphères dures [30]. Vrij (communication personnelle) qualifie cette interaction comme une interaction « attractive à travers la répulsion ». Afin de mieux comprendre cette expression Lekkerkerker et Tuinier [25] compare la solution colloïdale à une salle de restaurant. Dans le but de faire manger le plus de convives possible, la salle est organisée en buffet avec les tables sur les côtés et les invités debout dans la salle. Lorsque le nombre d'invités augmente les tables sont poussées contre les murs afin de gagner le plus de place possible : cette séparation de phase est uniquement entropique. L'attraction entre les tables vient des répulsions entre les invités qui ne souhaitent pas être trop proche les uns des autres.

Dans une dispersion constituée de particules colloïdales et de polymères non adsorbés, il faut considérer une couche de déplétion autour des particules colloïdales (symbolisée en pointillés sur la Figure 7). La Figure 7 schématise un système propice à l'apparition de la force de déplétion. Lorsque les couches de déplétion des particules colloïdales se superposent l'espace disponible pour les particules rouges est alors plus important. Lorsque les particules colloïdales sont proches les unes des autres, l'énergie libre des particules rouges est minimisée. Il existe alors une force attractive entre les particules colloïdales tout en maintenant des interactions colloïdes – colloïdes et colloïdes - particules rouges répulsives.

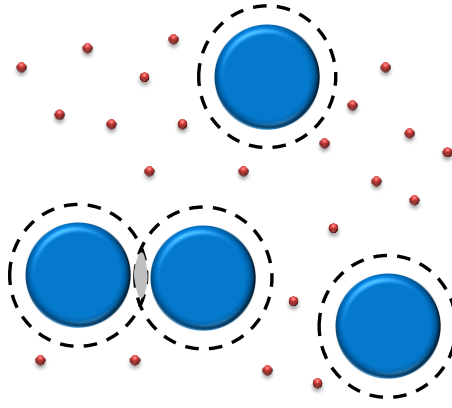


Figure 7. Schématisation d'un système de deux familles de colloïdes de tailles différentes dans lequel peut apparaître une force de déplétion.

Un grand nombre d'études évoque les phénomènes de déplétion comme étant à l'origine d'un mécanisme d'agrégation déstabilisant la suspension [25]. Toutefois, dans certains cas les forces de déplétion sont suggérées pour traduire la stabilisation du système [31–33]. Certains évoquent une phase dans laquelle les forces de déplétion provoqueraient une agrégation des particules dans un premier temps, puis à partir d'une certaine concentration, une stabilisation du système [34]. Les mécanismes d'interaction liés aux forces de déplétion sont complexes et font toujours débat actuellement [35].

4. LES DISPERSIONS COLLOÏDALES DE MINÉRAUX ARGILEUX

Le système étudié est constitué de particules colloïdales d'argiles, constituant la phase dispersée, dans une phase dispersante continue, la solution aqueuse. En raison de la taille et la forme des particules, les suspensions de minéraux argileux peuvent avoir des propriétés de cristaux liquides.

4.1. L'anisotropie des particules

Les minéraux argileux possèdent des faces basales très étendues par rapport aux faces latérales. Les particules d'argile présentent une forte anisotropie. Par exemple, le diamètre moyen d'une particule de montmorillonite est compris entre 50 nm et 1000 nm environ, rapporté à une épaisseur d'environ 1 nm [36]. Par conséquent, le rapport moyen d'anisotropie de la particule est compris entre 50 et 1000.

La morphologie des particules peut varier également, prenant la forme de longues lattes pour les nontronites ou des disques aux contours irréguliers pour d'autres smectites. L'étude de la taille et la forme des particules argileuses est généralement réalisée par microscopie électronique [37,38].

4.2. Les propriétés de cristaux liquides

Lorsque l'on évoque l'état de la matière, trois principaux états sont définis : gaz, liquide ou solide. En réalité, certaines substances présentent différentes transitions. Ces matériaux sont appelés **cristaux liquides** en raison de leurs caractéristiques qui tiennent à la fois du cristal et du liquide [39]. Dans ces états mésomorphes, un certain ordre partiel dans l'orientation et la position des particules permettent de définir des types distincts. Certains ordres interparticulaires des cristaux liquides sont schématisés sur la Figure 8. Un liquide dans lequel les molécules se placent aléatoirement dans l'espace qui leur est attribué est un liquide **isotrope** (Figure 8-A). Lorsque les molécules au sein de la matière présentent un ordre d'orientation uniquement, cet état est appelé **nématique** (Figure 8-B). Dans ce cas, il n'existe pas d'ordre de position, contrairement à l'état **smectique**, dans lequel les couches de particules se répètent les unes par rapport aux autres (Figure 8-C). Enfin, l'état **colonnaire** présente un ordre de position dans deux directions et un ordre d'orientation (Figure 8-D).

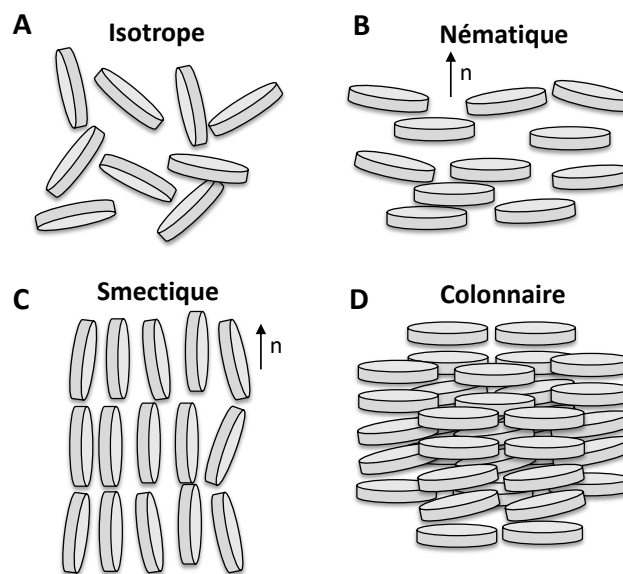


Figure 8. Exemples d'ordres d'orientation et de position des molécules dans les cristaux liquides.

L'orientation des particules au sein de suspensions colloïdales est mise en évidence par des observations en lumière polarisée [40–44]. Dans le cas des argiles, les ordres d'orientation des molécules considérés sont complexes, dus aux propriétés intrinsèques de ces minéraux naturels. Pour des teneurs en particules assez faibles les dispersions ont tendance à former des gels [45]. Selon les minéraux considérés, l'existence de transitions de phases, biphasique, par exemple, entre ces deux états peut apparaître ou non [46]. Les mésophases des suspensions argileuses sont répertoriées dans des diagrammes de phases dépendant de la fraction volumique en particules et de

la force ionique du milieu [36,47,48]. Ces propriétés témoignent d'une orientation possible des particules argileuses au sein des suspensions. Les interactions interparticulaires à l'origine de la formation des gels de smectites sont débattues depuis de nombreuses années. Norrish [15] attribue la formation des gels aux interactions répulsives entre les doubles couches des particules. Van Olphen [49] propose une autre théorie selon laquelle les interactions bords – faces entre les particules formeraient un réseau en « château de cartes » à l'origine des gels. Pons *et al.* [50] et Tessier [51] contredisent cette approche en mettant en évidence l'existence d'un réseau formé par des associations bords – bords [52]. Les interactions entre les particules d'argiles ne sont pas acquises est sont toujours le sujet de nombreuses études.

4.3. L'agrégation

Diverses théories sont avancées sur la structure des agrégats des particules argileuses. La variation des conditions du milieu comme le pH ou la force ionique permettent d'améliorer la compréhension des interactions interparticulaires pouvant intervenir.

Influence du pH

L'étude réalisée par Schofield et Samson [53] met en évidence deux types d'agrégation en fonction des conditions du milieu : en milieu acide ou dans une saumure. L'interprétation des résultats exposée par les auteurs est que les particules de kaolinite s'assembleraient bords – faces en milieu acide. Le modèle d'agrégation proposé par Van Olphen [54] repose sur le fait que les particules aient trois possibilités de s'assembler : bords – bords ; bords – faces ; faces – faces. Cette théorie a été reprise par la suite en évoquant une structure des agrégats en « château de cartes » dans le but de qualifier les interactions bords – faces. La Figure 9 illustre l'assemblage en châteaux de cartes des particules (faces/bords) et sous forme de ruban proposé par Lagaly *et al.* [55]. D'après cette étude les particules s'assemblent en château de cartes en conditions acides mais elles sont totalement dispersées en milieu basique.

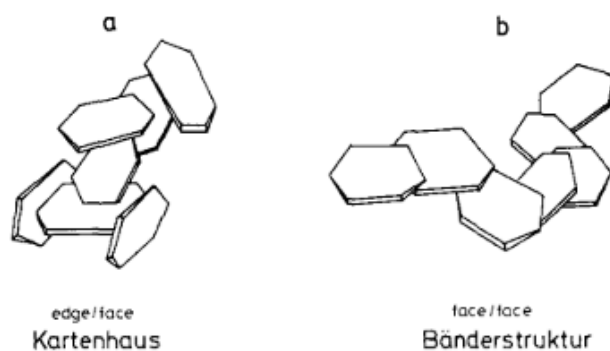


Figure 9. Assemblage des particules en château de cartes (a) ou sous forme de ruban (b) [55].

Se basant sur des mesures de rhéologie, plusieurs études évoquent une agrégation des particules de kaolinite par des associations bords – faces en conditions acides, puis bords – bords et enfin faces – faces lorsque le pH augmente [56–59]. Sur une autre argile, les smectites, l'effet du pH sur le comportement rhéologique des suspensions également été amplement étudié [52,60–64]. La structure des agrégats pouvant se former fait débat mais les théories évoquées rejoignent celles obtenues pour la structure des agrégats de kaolinite : des associations bords – faces, bords – bords ou faces – faces en fonction des conditions du milieu.

D'autres études se basant sur des observations de microscopie électronique montrent uniquement des associations faces – faces entre les particules [65]. Dans ce cas, les auteurs pensent que les associations entre les particules sont dépendantes à la fois des interactions entre les particules et des fréquences de collision. De plus, à partir de calculs des énergies d'interaction, Gupta *et al.* [66] montrent que les interactions dominantes à faible pH sont des interactions faces – faces entre les faces silicium et aluminium des feuillets. Lorsque le pH augmente, des associations bords – faces se créent. Ils se basent également sur des clichés de cryo-microscopie pour appuyer cette théorie.

Les structures des agrégats de particules argileuses ne sont pas clairement définies. Cependant, plusieurs études s'accordent sur le fait que les particules sont désagrégées et les suspensions stabilisées à pH élevé [56,66,67].

Influence de la force ionique

L'ajout d'électrolyte compresse la double couche électrique autour des particules et favoriserait alors l'agrégation des particules. Par exemple, on définit la concentration critique de coagulation comme étant la concentration en sel à partir de laquelle les particules flocculent [55]. A partir de cette concentration limite, l'épaisseur de la couche diffuse est si faible que les attractions de van der Waals sont dominantes devant les répulsions électrostatiques. Par conséquent, les particules s'agrègent. Selon l'évolution de l'acidité du milieu, différents modes de coagulation sont définis comme le schématisent la Figure 10 [67].

Les interactions interparticulaires de kaolinite dépendent du pH et également de la concentration en électrolytes du milieu [68]. Ndlovu *et al.* [69] précise que le comportement rhéologique des suspensions peut être également influencé par la cristallinité des particules.

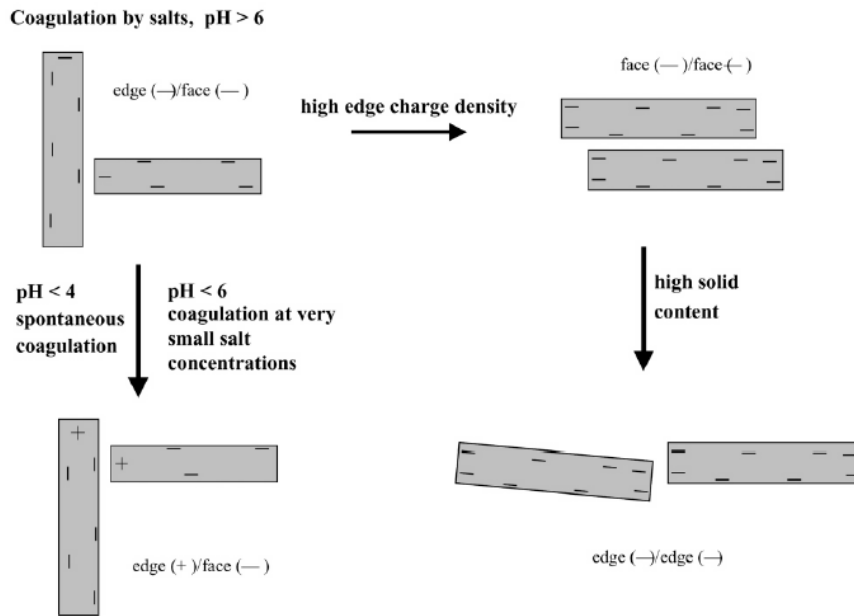


Figure 10. Différents modes de coagulation des particules d'argiles selon Lagaly et al. [67].

Malgré un grand nombre d'étude réalisée sur ce sujet, il est difficile de dégager une théorie claire de la structure des agrégats de particules argileuses.

En conclusion, il existe une grande variété de minéraux argileux. Les argiles portent une charge négative permanente et une charge variable dépendant des conditions d'acidité du milieu. Ces charges sont à l'origine de différentes interactions interparticulaires au sein des suspensions. En fonction des conditions du milieu, les particules en suspension peuvent s'orienter et peuvent alors présenter des propriétés de cristaux liquides, ou également, s'agréger. Les agrégats sont vus comme des assemblages bords - bords, bords - faces ou faces - faces en fonction des conditions mais, la structure de ces agrégats reste sujet à débat.

Lors de cette étude, le choix s'est porté sur deux argiles donnant la possibilité d'observer l'influence de la nature du minéral : l'illite, qui ne présente pas de propriété de gonflement, la kaolinite, qui porte une charge de feuillet nulle.

II. LES MOLECULES ORGANIQUES

Les molécules utilisées afin d'améliorer la récupération du pétrole sont des polymères ou des tensioactifs. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur les tensioactifs anioniques, très utilisés dans le domaine pétrolier notamment en raison de leur faible rétention sur les roches [3].

1. STRUCTURE ET PROPRIETES DES MOLECULES

Les tensioactifs, également appelés surfactants, sont des molécules amphiphiles composées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe. Cette structure particulière, schématisée sur la Figure 11, leur attribue des propriétés physico-chimiques caractéristiques dont notamment la capacité d'agir sur la tension de surface.

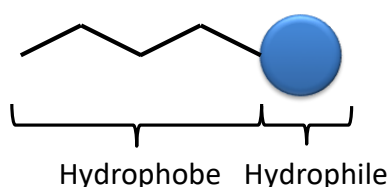


Figure 11. Schéma général de la structure d'une molécule amphiphile.

La nature de la tête hydrophile permet de classer les tensioactifs en deux grandes catégories :

- Les **tensioactifs ioniques** : les tensioactifs cationiques, anioniques et les tensioactifs zwitterioniques.
- Les **tensioactifs non-ioniques** : les différents types de tensioactifs sont répertoriés en fonction de la nature de la liaison entre les parties hydrophile et hydrophobe. Par exemple, on distingue les tensioactifs à liaison ester, à liaison éther et à liaison amide.

La **balance hydrophile-lipophile (HLB)** est définie afin d'estimer la tendance du tensioactif à être plus ou moins hydrophile ou bien lipophile [70]. La gamme du HLB est comprise entre 0 et 20. Lorsque la valeur du HLB d'un tensioactif est proche de zéro, il est lipophile. A l'inverse si sa valeur de HLB est proche de 20, il sera hydrophile.

Dans l'ouvrage de Cabane [28] sont décrites les principales applications dans lesquelles interviennent les tensioactifs et l'intérêt qu'elles apportent à chacune d'entre elles. En effet, les molécules amphiphiles entrent dans la composition de certains **détergents** afin d'éliminer les graisses. Les **émulsions** eau – huile peuvent être stabilisées à l'aide de tensioactifs qui empêchent les gouttes de fusionner entre elles. Basé sur le même principe, ces molécules permettent également la formation de **mousses**, et même leur stabilisation, en bloquant le drainage du liquide. Enfin, les tensioactifs sont également employés pour **maintenir des particules solides dispersées dans une phase liquide**, ou au contraire, pour **coaguler les particules solides**. Ce procédé est notamment utilisé en flottation et permet de séparer les particules solides du liquide.

Le comportement des tensioactifs dans une solution aqueuse peut varier en fonction de la concentration en tensioactif ou de la force ionique du milieu. Les tensioactifs s'agrègent en fonction des conditions du milieu et peuvent former différentes phases.

2. AGREGATS EN SOLUTION

La nature amphiphile des tensioactifs leur permet de s'agréger en solution. En effet, la partie hydrophobe de la molécule tend à s'éloigner de la solution aqueuse tandis que la partie hydrophile souhaite au contraire être au contact de celle-ci. Ces interactions antagonistes entraînent l'agrégation des monomères. Ces agrégats peuvent être multiples, leur nature dépend à la fois de la nature de la molécule amphiphile, de la concentration en tensioactif et également de la force ionique. Le **Critical Packing Parameter** (CPP), en français le « paramètre d'empilement critique », renseigne sur la forme des agrégats que peuvent former les molécules. Ce paramètre, sans dimension, est calculé de la manière suivante :

$$CPP = \frac{v_c}{A \cdot l_c} \quad (I.7)$$

Où A représente l'aire par tête de molécule, v_c est le volume de la partie hydrophobe, et l_c représente la longueur de la chaîne carbonée.

Ce paramètre dépend donc uniquement de la géométrie de la molécule, comme le montre la Figure 12.

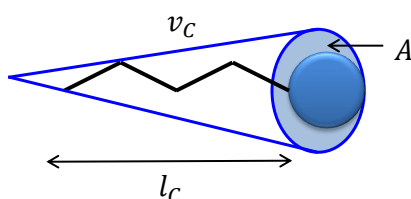


Figure 12. Schéma d'une molécule amphiphile et des paramètres nécessaires au calcul du CPP.

La Figure 13 schématise l'ensemble des formes susceptibles d'être créées par les tensioactifs en solution aqueuse en fonction de la valeur du paramètre d'empilement critique.

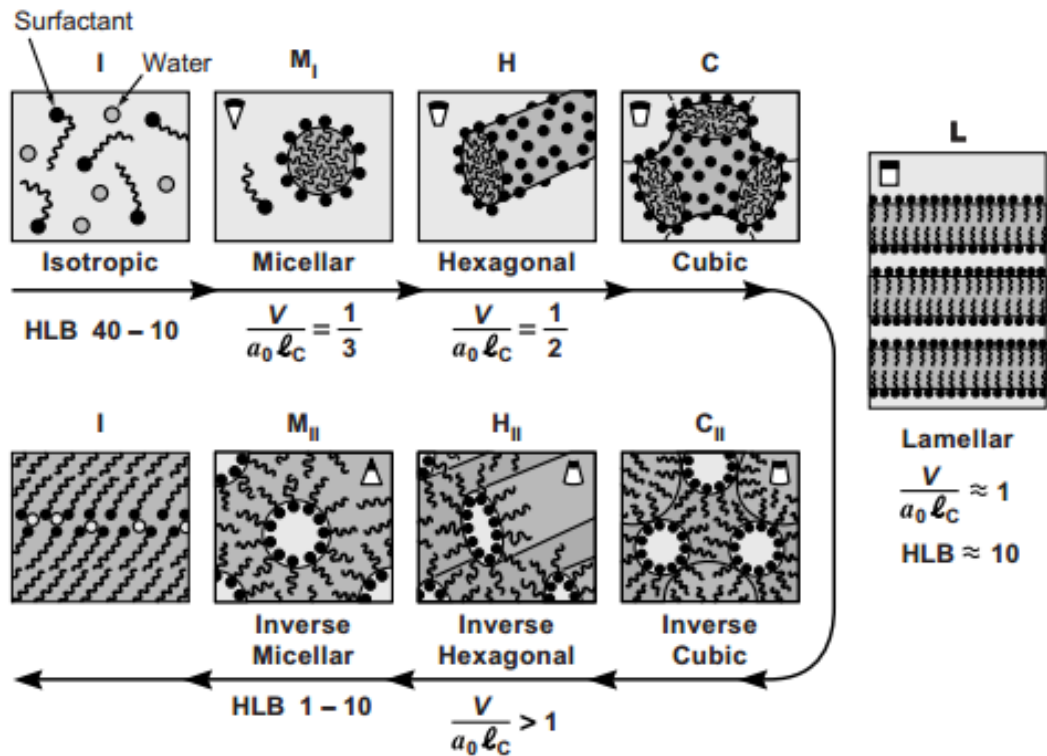


Figure 13. Ensemble des mésophases susceptibles d'être formées par les molécules amphiphiles en solution aqueuse [71].

La **Concentration Micellaire Critique (CMC)** est la concentration à partir de laquelle les micelles se créent spontanément en solution. Les micelles directes sont perçues comme des agrégats sphériques dans lesquels la partie hydrophobe de la molécule est à l'intérieur de la sphère et la partie hydrophile dirigée vers la solution aqueuse. En réalité, certaines études montrent que les micelles seraient de forme ellipsoïdales [72]. Ces agrégats formés en solution peuvent être étudiés par les méthodes de diffusion de rayonnement. Le domaine de vecteur d'onde en diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) permet, par exemple, de réaliser des observations sur les micelles de tensioactifs.

La Figure 14 représente l'intensité de diffusion en fonction du vecteur d'onde q pour une solution concentrée de SDS [73].

Ce spectre est riche d'informations. Il est possible d'en déduire le rayon d'une micelle ($R=1.84$ nm), ainsi que le nombre de molécules de tensioactifs par micelle (proche de 70 dans le cas du SDS), et également, le nombre de contre-ions qui ne sont pas condensés sur la surface de la micelle ($Z=28$).

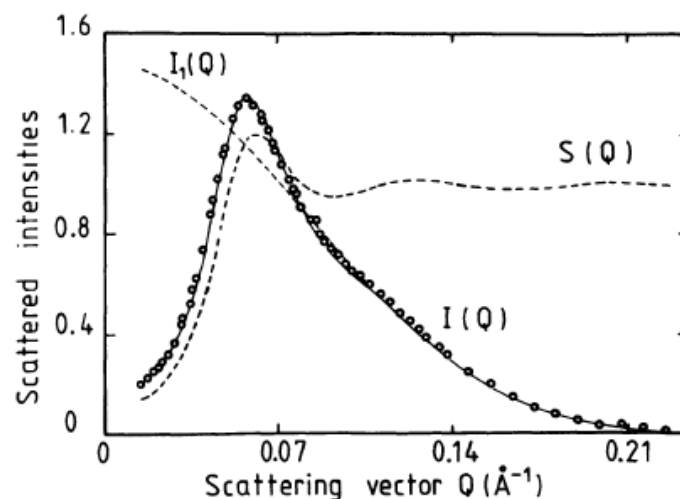


Figure 14. Figure de diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution concentrée (2% en masse) de dodécyl sulfate de sodium (SDS) dans l'eau lourde. Les symboles sont les points expérimentaux, $I(q)$ est la courbe représentant la modélisation d'une sphère chargée de concentration massique égale à 2 % et de volume moyen par sphère $V=25.9 \text{ nm}^3$. $I_1(q)$ est la fonction de diffusion des micelles indépendantes, et $S(q)$ est le facteur de structure qui tient compte des interactions entre micelles voisines. [73]

En fonction de la concentration en tensioactifs et de la nature de celui-ci, le système peut s'organiser sous différentes formes en solution, dont certaines sont représentées sur la Figure 15.

Température

La température est également un paramètre essentiel à considérer dans l'étude de ces molécules. On définit notamment la **température de Krafft** qui est la température à partir de laquelle le tensioactif est susceptible de former des micelles en solution. En deçà de cette température le tensioactif est sous forme de cristal hydraté.

Ajout d'électrolyte

L'ajout d'électrolyte peut modifier certaines propriétés dont notamment la CMC. En effet, la présence de sels écrante les charges et favorise l'agrégation des molécules. Par conséquent, lorsque la force ionique du milieu augmente, la valeur de la CMC diminue.

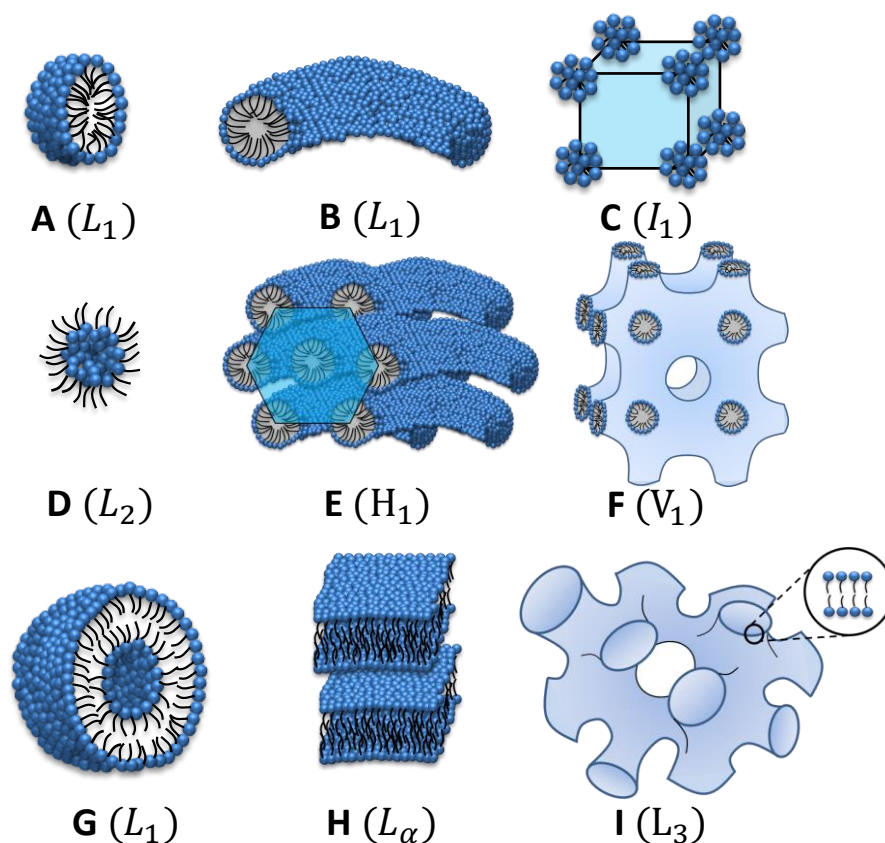


Figure 15. Structure des agrégats formés par les tensioactifs et phases lyotropes cristallines communément rencontrés dans les systèmes binaires tensioactifs/eau : **A** - micelle sphérique directe (L_1), **B** - micelle cylindrique (L_1), **C** - phase cubique (I_1), **D** - micelle inverse (L_2), **E** - phase hexagonale directe (H_1), **F** - structure bi continue cubique (V_1), **G** - vésicule, **H** - phase lamellaire (L_α), **I** - phase éponge symétrique (L_3).

Ainsi, les tensioactifs sont des molécules organiques chargées, pouvant s'agréger et dont les propriétés dépendent du milieu environnant, tout comme les minéraux argileux.

Intéressons-nous désormais à ce qu'il se produit lorsque les minéraux argileux et les tensioactifs entrent en contact.

III. LES INTERACTIONS ENTRE LES MOLECULES ORGANIQUES ET LES ARGILES

Différentes études se sont déjà portées sur les interactions des minéraux argileux et d'autres molécules organiques tels que les tensioactifs ou les polymères, en raison de leurs nombreuses applications. Les phénomènes principaux pouvant se produire sont l'adsorption des molécules amphiphiles à la surface des minéraux et l'influence sur la structure des agrégats de particules.

1. ADSORPTION

Dans le cadre de la récupération assistée du pétrole, différentes études ont été menées sur l'adsorption de tensioactifs anioniques sur les minéraux afin d'estimer les pertes possibles de l'amphiphile à la surface. La thèse de J-E Poirier [74] montre que dans les systèmes à interactions faibles la liaison adsorbat-adsorbant est assurée principalement par les cations saturant la charge de surface. La thèse de A. Shikh-Hamoud [75] évoque une adsorption du tensioactif en deux temps à la surface du minéral :

- Pour des concentrations inférieures à la CMC, la liaison normale adsorbat-adsorbant serait liée aux sites encore positifs à la surface ou au contre-ion.
- A partir de la CMC, les quantités adsorbées sont constantes ou diminuent légèrement. Cette phase serait liée à la micellisation des tensioactifs au voisinage de l'interface car les ions à l'interface sont différents de ceux dans la solution.

L'étude réalisée dans le cadre de la thèse de B. Mornard – Pochet [2] mentionne une adsorption du tensioactif sur les faces latérales des particules de kaolinite par l'intermédiaire des charges positives. Dans le domaine pétrolier, les travaux d'Amirianshoja *et al.* [76] montrent que l'adsorption du surfactant anionique (SDS) sur des échantillons composés majoritairement de quartz et d'argiles est négligeable par rapport à celle du surfactant non-ionique (TX-100).

Un autre modèle proposé par Sanchez-Martin *et al.* [77] est l'adsorption des tensioactifs sous forme de hemimicelles à la surface des argiles. L'adsorption tend à se stabiliser lorsque la concentration à l'équilibre est proche de la CMC. D'après cette étude, la kaolinite et la sépiolite sont les argiles adsorbant le plus le tensioactif anionique (SDS). L'adsorption semble dépendante de la nature de l'argile et du tensioactif.

Influence du pH

Différentes études observent l'influence du pH analysant ainsi l'impact des sites des faces latérales. Dans l'étude réalisée par Welzen *et al.* [78], l'adsorption du SDS sur la kaolinite est importante à faible pH car les bords des particules chargées positivement en milieu acide peuvent interagir avec les tensioactifs anioniques. De plus, ils remarquent que les suspensions qui étaient floculées deviennent défloculées, à partir de concentrations en tensioactifs supérieures à la CMC. D'après cette étude, l'adsorption du tensioactif sur la kaolinite est négligeable en milieu basique car la surface du minéral porte des charges négatives. De plus, les résultats de l'étude de Baviere *et al.* [79] sont en accord avec cette théorie car l'adsorption du 4-dodécylbenzène sulfonate de sodium (4-

DBSNa), sur un kaolin des Charentes est bien plus importante en milieu acide par rapport au milieu basique.

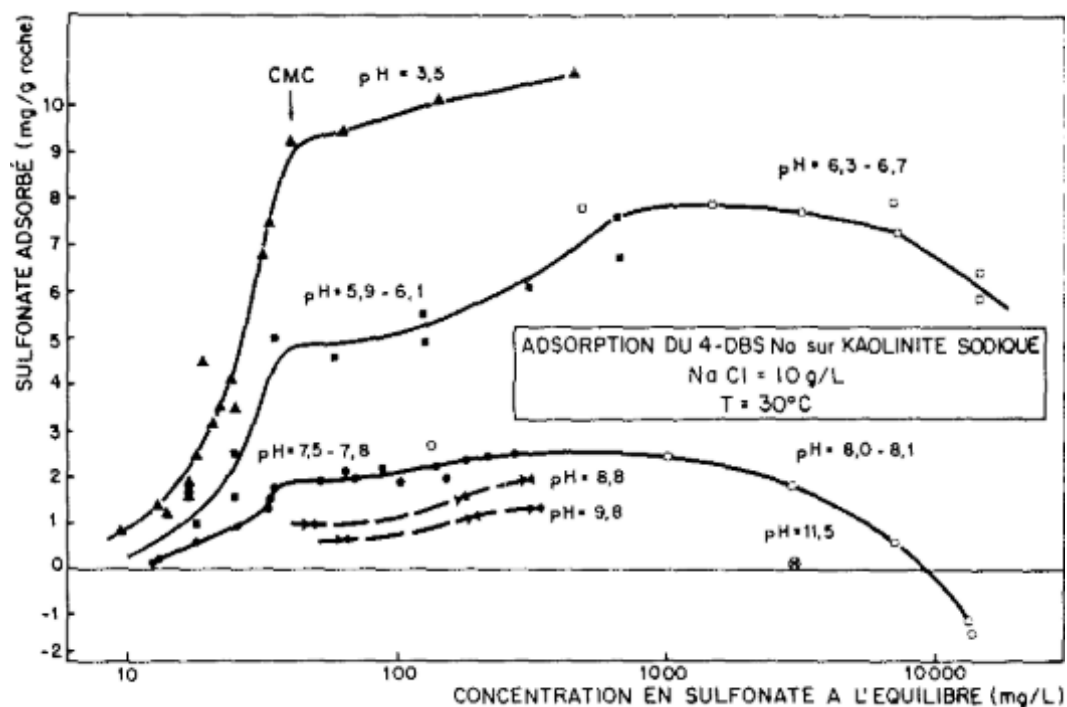


Figure 16. Influence du pH sur l'adsorption du 4-DBSNa sur une kaolinite sodique (Sol/liq= 0.05) [79].

D'après cette étude, deux phénomènes entrent en jeu dans le phénomène d'adsorption : l'adsorption des molécules libres et l'exclusion micellaire. L'adsorption négative à pH élevé serait due à l'exclusion micellaire.

Il est très difficile de comparer des isothermes d'adsorption car différents paramètres peuvent intervenir dont notamment la nature du minéral ou le broyage [74].

Ainsi, l'adsorption de surfactant sur les particules de kaolinite se ferait par l'intermédiaire du contre ion à la surface du minéral et également sur les sites des faces latérales en conditions acides. Les conditions du milieu environnant, telle que la concentration en électrolyte, jouent également un rôle important dans l'adsorption des molécules organiques car modifie l'épaisseur de la double couche électrique. On remarque que le tensioactif semble avoir un effet sur la stabilisation des suspensions [78].

Peu d'étude portent sur l'adsorption de tensioactif anionique sur l'illite. L'adsorption de tensioactif anionique sur l'illite serait liée à la présence d'ions divalents [80]. La présence d'ions divalents peut également être à l'origine de la formation de multicouches de tensioactifs adsorbés [81].

2. AGREGATION

Les théories sur les structures des agrégats s'appuient souvent sur des mesures rhéologiques.

Une interprétation possible du comportement rhéologique des suspensions en présence de tensioactif est la destruction des agrégats en château de cartes [55]. Ce phénomène est schématisé sur la Figure 17.

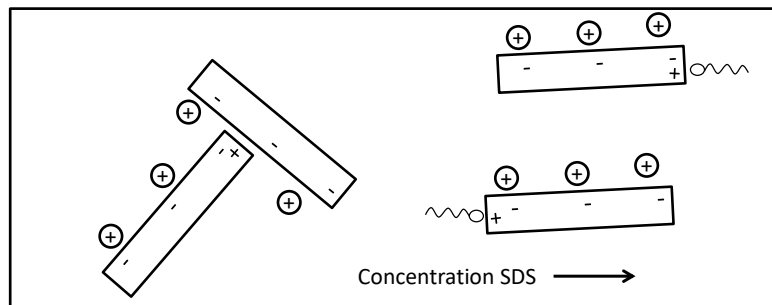


Figure 17. Adsorption du SDS sur des particules de kaolinite vue par [55].

La structure des agrégats peut également être étudiée par cryo-microscopie électronique. Dans l'étude de Zbik *et al.* [82], l'ajout d'un flocculant (un polyacrylamide anionique) n'a pas une grande influence sur la structure des agrégats de kaolinite.

Concernant un autre minéral argileux, la bentonite, des observations similaires ont été réalisées sur l'influence du tensioactif [83]. Le tensioactif anionique effondrerait la structure en châteaux de cartes formée par les particules d'argile en milieu acide. *A contrario* pour de faibles concentrations en tensioactifs, la structure est renforcée en présence de la molécule anionique.

Ainsi, la structure des agrégats formés peut être impactée par la présence du tensioactif.

Conclusion

Les minéraux argileux sont des particules anisotropes de l'ordre de la centaine de nanomètre. Ces particules peuvent porter une charge permanente et/ou une charge variable. Les interactions interparticulaires gouvernent la formation d'agrégats en solution qui peuvent être influencées par les conditions du milieu, dont notamment la force ionique ou le pH.

Les tensioactifs anioniques sont des molécules de l'ordre du nanomètre et portant également une charge. Ces molécules sont également susceptibles de former des agrégats en solution à partir de la concentration micellaire critique.

Certaines études ont déjà été consacrées aux mécanismes d'interactions entre les argiles et les tensioactifs. L'adsorption du tensioactif sur le minéral se ferait par l'intermédiaire de contre ion présent au voisinage de la surface du solide. Un grand nombre d'études s'accorde sur l'adsorption de tensioactifs anioniques sur les bords des particules de kaolinite, en milieu acide, par l'intermédiaire des sites chargés positivement. Les molécules organiques effondreraient alors la structure en château de cartes formée. Au contraire, en milieu basique, l'adsorption de ces molécules anioniques semblent négligeable en raison des interactions répulsives entre les argiles et les surfactants.

Toutefois, les études sur les interactions d'un tensioactif anionique avec une illite sont quasiment inexistantes. De plus, l'impact de la molécule amphiphile sur la stabilité des suspensions a très peu été exploré.

Un des objectifs principaux de cette thèse est d'étudier l'adsorption des tensioactifs à la surface de deux argiles naturelles, la kaolinite et l'illite, et d'analyser l'influence des sites de bords des particules. De plus, l'influence du tensioactif sur la structure des agrégats sera également observée notamment à l'aide de l'étude du comportement rhéologique des suspensions. Enfin, la stabilité des suspensions sera observée par des expériences de sédimentation macroscopiques.

Afin d'étudier les interactions entre les minéraux argileux et les tensioactifs, il est important, dans un premier temps, de caractériser ce système.

CHAPITRE II : CARACTERISATION DU SYSTEME

Afin d'étudier les interactions entre les minéraux argileux et les tensioactifs, il est primordial dans un premier temps de caractériser chacune de ces deux espèces séparément. Le système étudié est composé de deux argiles naturelles, la kaolinite et l'illite, et de deux tensioactifs anioniques, Bis (2-ethylhexyl sulfosuccinate) de sodium (AOT) et le Dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS).

La première partie de ce chapitre détaille la méthodologie de purification des argiles naturelles étudiées afin d'éliminer les minéraux accessoires présents initialement. Leur pureté minéralogique est analysée par diffraction des rayons X (DRX) et par spectroscopie infrarouge (IR). La taille et la morphologie des particules sont observées par microscopie électronique.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée aux propriétés physico-chimiques des tensioactifs étudiés dont notamment la variation de la concentration micellaire critique en fonction du pH. Enfin, une analyse des solutions d'AOT par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) permet de caractériser la taille et la forme des micelles en solution.

I. PREPARATION ET CARACTERISATION DES ARGILES ETUDIEES

1. LES ARGILES ETUDIEES

L'étude est réalisée sur une kaolinite et une illite principalement en raison de leur abondance au sein des réservoirs pétroliers mais, également car ces minéraux présentent des propriétés particulièrement importantes du point de vue des interactions. En effet, ces particules d'argiles possèdent de grandes surfaces spécifiques, une forte anisotropie et une charge dépendant des conditions du milieu.

1.1. Propriétés générales

1.1.1. La kaolinite

La kaolinite appartient aux phyllosilicates de type 1:1, et sa composition chimique générale est $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Le feuillet de la kaolinite est neutre, mais elle possède des charges variables sur les faces latérales en raison des plans de clivage. L'épaisseur d'une couche TO mesure environ 7.2 Å. La charge superficielle peut être **permanente**, liée aux substitutions isomorphiques au sein des feuillets, ou bien, **variable** selon les conditions du milieu. Dans le cas de la kaolinite, les substitutions isomorphiques sont négligeables, on considèrera alors uniquement les charges variables situées sur les faces latérales des particules [84].

La kaolinite étudiée provient de la Clay Mineral Society (CMS), nommée KGa-2 et est issue du Comté de Warren, dans l'état de Géorgie, aux Etats-Unis. Les argiles provenant de la CMS sont des argiles de références en raison de leur pureté. De plus, deux lots d'une même argile venant de la CMS n'auront pas de différence, il est alors possible de comparer les différentes études réalisées sur cette argile. D'après les données de la CMS, cette argile est datée de l'ère tertiaire. Elle contient majoritairement de la kaolinite (96 %) mais, également de l'anatase (3 %), de la crandallite (1 %) et des traces d'illite et de mica [85].

1.1.2. L'illite

L'illite appartient aux argiles de type 2:1. La charge du feuillet est généralement comprise entre 0.6 et 0.9. Dans l'espace interfoliaire est situé un ion compensateur : le potassium, logé dans les cavités à symétrie hexagonale de la couche tétraédrique et ayant la particularité d'être faiblement échangeable. L'épaisseur d'une couche TOT et l'espace interfoliaire mesure environ 10 Å. Contrairement à la kaolinite, en ce qui concerne l'illite, les substitutions isomorphiques au sein des

feuillets ne peuvent pas être négligées. La charge des feuillets est comprise entre 0.5 et 0.8 pour quatre tétraèdres [86].

Lors de cette étude notre attention s'est portée sur l'illite du Puy en Velay, en France, étudiée et caractérisée dans la thèse de F. Bardot [86]. Les analyses de diffraction des rayons X réalisées sur l'illite du Puy brute révèlent la présence de minéraux autres que l'illite, notamment de la calcite et de la dolomite [86]. Les étapes de purification de cette argile sont par conséquent essentielles afin d'étudier l'illite pure.

Le Tableau 2 répertorie les formules structurales des argiles étudiées.

Tableau 2. Formules structurales et origine des argiles étudiées

Argiles	Formules structurales	Origine
Illite du Puy	$(\text{Si}_{3.545}\text{Al}_{0.455})(\text{Al}_{1.259}\text{Fe}^{3+}_{0.363}\text{Mg}_{0.438})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Ca}_{0.009}\text{Na}_{0.166}\text{K}_{0.5}$ ^a	Puy en Velay
Kaolinite Kga-2	$(\text{Al}_{3.66}\text{Fe}^{3+}_{0.07}\text{Ti}_{0.16})(\text{Si}_{4.00})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ^b	Géorgie, (Etats-Unis)

^a : Thèse F. BARDOT [86]

^b : Clay Mineral Society

La surface spécifique a été mesurée par adsorption d'azote puis, calculée à l'aide de l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (la méthode BET). Les résultats obtenus ainsi que la capacité d'échange cationique des argiles étudiées sont répertoriés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Caractéristiques des argiles étudiées

Argiles	Surface spécifique [m ² /g]	CEC [meq/100g]
Illite du Puy	133	38 ^a
Kaolinite Kga-2	21.2	3.3 ^b

^a : Thèse F. BARDOT [86]

^b : Clay Mineral Society

On remarque que la capacité d'échange cationique de la kaolinite est particulièrement faible.

1.2. Propriétés de surfaces

1.2.1. La kaolinite

Lors de cette étude, la description des faces latérales et les liaisons qui s'y trouvent est capitale. En effet, la charge variable de la kaolinite est portée sur les faces latérales en raison des plans de clivage. Dans l'étude de Appel *et al.* [87], le point de charge nulle de la kaolinite KGa-2 a été mesuré par trois méthodes : titration potentiométrique, adsorption d'ions et mobilité électroacoustique. Il

est compris entre 2.8 et 4.1. Une seconde étude réalisée par titration potentiométrique détermine le point de charge nulle de KGa-2 égal à 4 [88]. Par conséquent, nous considérerons donc que le point de charge nulle de la kaolinite KGa-2 se situe vers 3 – 4.

L'étude cristallographique et la description des différentes faces des kaolins ont été décrites dans la thèse de O. Lietard [84]. Les liaisons tétraédriques sont plus fortes que les liaisons octaédriques, par conséquent, la rupture des liaisons Al-O et Al-OH sera plus probable que celle des liaisons Si-O. Les trois plans de clivages les plus probables correspondent aux plans (110), ($1\bar{1}0$) et (020) représentés sur la projection de la couche tétraédrique de la Figure 18.

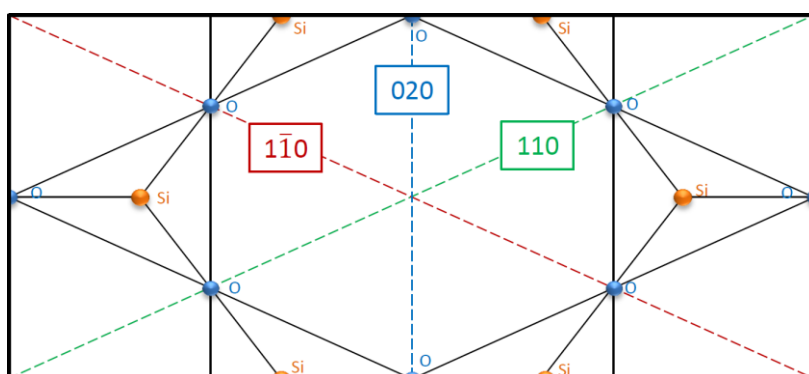


Figure 18. Projection de la structure de la couche tétraédrique selon l'axe $\vec{c}$ sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$

En raison des ruptures des liaisons atomiques dues à ces clivages, les faces latérales présentent des déficits ou bien des excès de charge. Toujours d'après la thèse de O. Lietard [84], les faces latérales présentent trois motifs fondamentaux représentés sur la Figure 19.

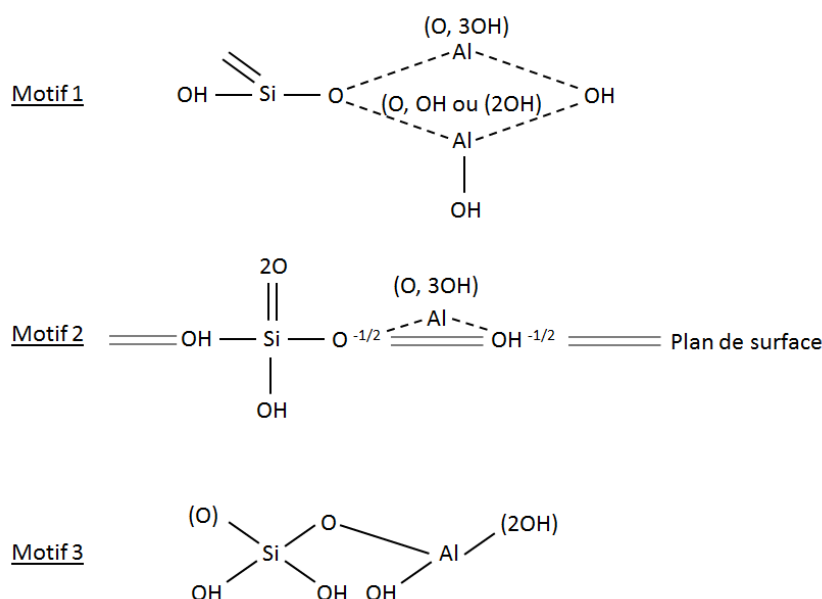


Figure 19. Motifs possibles sur les plans de clivage

Le troisième motif apparaît uniquement lorsque les faces latérales sont considérées comme étant des faces de croissance de la kaolinite. Ces dernières sont à distinguer des faces latérales résultant des clivages théoriques. Les numéros des motifs apparaissant sur chaque face sont schématisés sur la Figure 20.

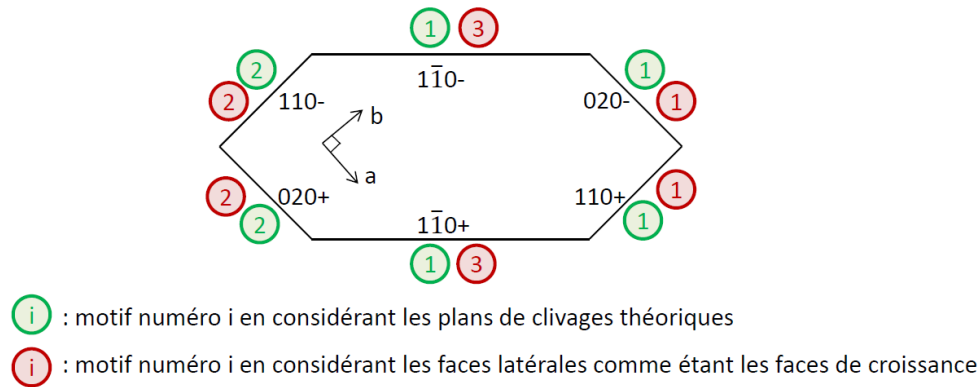


Figure 20. Notation des faces sur les particules de kaolinite et numéro des motifs sur chaque face

La charge de ces motifs évolue selon le pH de la solution en raison de la présence d'hydroxydes amphotères SiOH et AlOH . L'extrémité tétraédrique varie de la même façon pour les deux premiers motifs, en fonction du pH, tandis que l'extrémité octaédrique est dépendante du motif. La section tétraédrique des deux premiers motifs peut varier d'une charge +1 à -1, selon le pH. La partie octaédrique du motif 1 peut varier d'une charge +1 à -3 et celle du motif 2 d'une charge +1 à -2. Concernant le troisième motif, l'extrémité tétraédrique peut porter deux charges positives en milieu acide et deux charges négatives en milieu basique. Quant à la partie octaédrique, elle peut varier d'une charge +1 à -5. Ainsi, les motifs peuvent être chargés de la manière suivante :

- Motif 1 : de +2 à -4
- Motif 2 : de +2 à -3
- Motif 3 : de +3 à -7

La surface occupée par chaque motif sur les faces latérales est considérée comme étant environ égale à $37.33 \text{ \AA}^2$. Les capacités d'échange cationiques peuvent alors être déterminées. Les étapes du calcul sont détaillées dans l'annexe 1.

- Capacité d'échange de la kaolinite dont les faces latérales sont formées par clivage théorique

<u>pH acide</u>		<u>pH basique</u>
$0.89.S_{lat}$	$\geq CEC \geq$	0
0	$\leq CEC \leq$	$1.63.S_{lat}$

Ces valeurs sont exprimées en [meq/100 g].

- Capacité d'échange de la kaolinite dont les faces latérales sont les faces de croissance

$$\begin{array}{ccc}
 \text{pH acide} & & \text{pH basique} \\
 1.04.S_{lat} \geq CEC \geq 0 & & \\
 0 \leq CEC \leq 2.08.S_{lat} & &
 \end{array}$$

Ces valeurs sont exprimées en [meq/100 g].

De plus les pK de dissociation des sites superficiels de la kaolinite ont été déterminés dans la thèse de J-E Poirier [74] et sont répertoriés en bleu dans le Tableau 4.

Tableau 4. Les pK de dissociation des sites superficiels de la kaolinite

Site	Evolution en fonction du pH pH faible $\longrightarrow$ pH élevé		
$\equiv\text{SiOH}$	$\equiv\text{SiOH}_2^+$	$\xrightleftharpoons{1,4} \equiv\text{SiOH} \xrightleftharpoons{3,8} \equiv\text{SiO}^-$	
$\equiv\text{Si(OH)}_2$	$\equiv\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2^+ \\ \text{OH}_2^+ \end{smallmatrix} \xrightleftharpoons{-4} \equiv\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH}_2^+ \end{smallmatrix} \xrightleftharpoons{1,4} \equiv\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \xrightleftharpoons{3,8} \equiv\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \xrightleftharpoons{8,4} \equiv\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$		
$=\text{AlOH}$	$=\text{AlOH}_2^+$	$\xrightleftharpoons{<3} =\text{AlOH} \xrightleftharpoons{10} =\text{Al}-\text{O}^-$	
$\equiv\text{Al(OH)}$	$\xrightleftharpoons{<3} \begin{array}{c} \text{O}-\text{Al}-\text{OH}_2^{1/2} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \xrightleftharpoons{<3} \begin{array}{c} \text{O}-\text{Al}-\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \xrightleftharpoons{>8} (\text{O}-\text{Al}-\text{OH})^{-1/2} \xrightleftharpoons{>8} (\text{O}-\text{Al}-\text{O})^{-3/2}$		

1.2.2. L'illite

Le point de charge nulle de l'illite est proche de celui de la kaolinite déterminé comme étant environ égal à 4 [89]. Les plans de clivage de l'illite sont similaires à ceux de la kaolinite. La différence principale est que le feuillet de l'illite comporte une couche tétraédrique supplémentaire entourant la couche octaédrique. Par conséquent, le motif 1 peut varier de trois charges positives à cinq charges négatives, le motif 2 de +3 à -4 et le motif 3 de +5 à -9. En suivant le même raisonnement que pour la kaolinite, on obtient :

- Capacité d'échange de l'illite dont les faces latérales sont formées par clivage théorique

$$\begin{array}{ccc}
 \text{pH acide} & & \text{pH basique} \\
 1.34.S_{lat} \geq CEC \geq 0 & & \\
 0 \leq CEC \leq 2.08.S_{lat} & &
 \end{array}$$

Ces valeurs sont exprimées en [meq/100 g].

- Capacité d'échange de l'illite dont les faces latérales sont les faces de croissance

<u>pH acide</u>		<u>pH basique</u>
$1.63.S_{lat}$	$\geq CEC \geq$	0
0	$\leq CEC \leq$	$2.67.S_{lat}$

Ces valeurs sont exprimées en [meq/100 g].

2. PURIFICATION DES ARGILES NATURELLES

L'étude est réalisée sur des argiles naturelles, provenant des Etats-Unis et de la France, ayant des minéralogies et des compositions différentes. Elles contiennent également d'autres minéraux à éliminer afin de s'assurer que les interactions étudiées par la suite se rapportent bien aux argiles seules.

Le protocole de préparation des suspensions argileuses a été établi en s'appuyant sur des protocoles déjà réalisés dans la littérature [36–38,46,90–93]. Au cours de ces étapes, les techniques d'analyses, tels que la DRX et l'IR, permettent de s'assurer de la purification des dispersions argileuses.

2.1. Echange cationique

Cette première étape a pour objectif de mettre les argiles sous forme sodique homoionique afin de s'assurer que les ions à la surface soient monovalents.

Tout d'abord, l'argile est dispersée (à 40g/L pour l'illite du Puy et à 45 g/L concernant la kaolinite) dans une solution à 1 M de chlorure de sodium (Fisher Scientific). Le mélange ainsi réalisé est placé sous agitation pendant 24 heures. Ce temps écoulé, la solution est centrifugée à 7000 g pendant 30 minutes (Centrifugeuse Jouan KR4-i). Cet échange est réalisé trois fois.

Concernant l'illite du Puy, une étape préliminaire supplémentaire afin d'éliminer les carbonates a été réalisée [86]. La dispersion d'illite a été agitée et chauffée, à environ 90 °C, pendant 2 à 3 heures, dans une solution d'acétate de sodium 1 M, et le pH régulé à 5 par ajout d'acide acétique. Cette étape permet d'éliminer les carbonates et contribue à l'échange cationique au sodium.

Après le troisième échange le culot est dispersé dans de l'eau ultrapure dans le but d'être lavé par dialyse.

2.2. Lavage : dialyse

Les ions chlorure et l'excès de sodium sont éliminés par dialyse. Les suspensions argileuses sont introduites dans des membranes à dialyse en cellulose régénérée (Membrane Visking, 76 mm, seuil de coupure à 12-14 000 Da), autorisant uniquement le transfert des ions et de l'eau.

L'eau de dialyse est renouvelée quotidiennement, voire deux fois par jour, jusqu'à atteindre une conductivité inférieure à 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (mesure réalisée avec un conductimètre METTLER Toledo MC226 – Sonde InLab 730 à 4 anneaux, en carbone).

Cette mesure permet de s'assurer d'une force ionique de la suspension faible. En supposant uniquement la présence d'ions sodium et chlorure en solution, on peut estimer la force ionique à la fin de l'étape de dialyse comme étant inférieure à environ $4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Une fois cette force ionique atteinte, les minéraux argileux sont séparés des autres minéraux par sédimentation.

2.3. Sédimentation

À la suite de la dialyse, les minéraux sont placés dans des cônes d'Imhoff pendant 24 heures, afin de séparer les minéraux accessoires (quartz, feldspath, dolomite, oxyhydroxyde de fer [90]) de la suspension. La géométrie particulière des cônes d'Imhoff, généralement utilisés dans le domaine du traitement des eaux, permet de séparer les très faibles quantités de grandes particules à leur extrémité, des petites particules, qui elles restent dans le surnageant.

Après 24h de sédimentation, les minéraux accessoires et les particules grossières sont séparés du surnageant, contenant les fines particules inférieures à 2 μm .

D'après la loi de Stokes, reposant sur l'hypothèse forte de considérer des particules sphériques, il est possible de lier la vitesse de chute des particules à leurs tailles :

$$v = \frac{h}{t} = \frac{(\rho - \rho_0) \cdot g}{18 \cdot \eta} \cdot d^2 \quad (\text{II.1})$$

Où, v est la vitesse de chute des particules [m/s], ρ la masse volumique de la particule [kg/m^3], ρ_0 la masse volumique du solvant [kg/m^3], g l'accélération de pesanteur [m/s^2], η la viscosité du solvant [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] et d le diamètre de la particule [m].

D'après cette relation, le diamètre moyen des particules contenues dans le surnageant ainsi récupéré est inférieur à 1.8 μm . Par exemple, une particule de quartz (ayant une masse volumique

de 2650 kg/m³) et un diamètre de 20 µm mettra environ 18 minutes pour tomber au fond du cône d'Imhoff, à 20 °C.

Le protocole de la purification est schématisé sur la Figure 21.

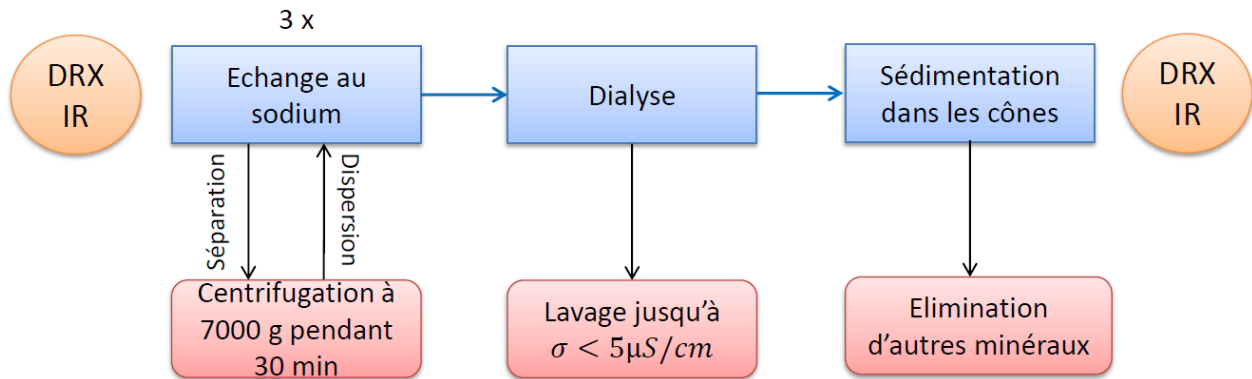


Figure 21. Schématisation du protocole de purification des minéraux argileux

3. CARACTERISATION DES ARGILES ETUDIEES

3.1. Minéralogie des argiles

Les minéraux ont été analysés par diffraction de rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (IR) avant et après le protocole de purification afin de juger de son efficacité.

3.1.1. Spectroscopie Infrarouge – réflectance totale atténuée (IR-ATR)

La spectroscopie infrarouge permet d'identifier les groupements moléculaires présents au sein de l'échantillon. Ce dernier reçoit un champ électromagnétique dont la longueur d'onde se situe dans le domaine de l'infrarouge. Lorsque la fréquence du rayonnement est proche de celle d'un groupement moléculaire, le groupement entre alors en résonance et une partie de l'énergie de l'onde est absorbée. La fréquence dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes et également de l'environnement qui entoure le groupement moléculaire. L'intensité reçue est ensuite convertie à l'aide d'une transformée de Fourier afin d'obtenir un spectre d'absorption IR.

La position des bandes d'absorption nous renseigne sur la nature des différents ions présents dans la structure cristalline. D'après l'étude de Vantelon *et al.* [94], les variations de structure et de composition induisent des modifications des positions des raies d'absorption et cela est surtout visible dans le feuillet octaédrique.

Concernant la kaolinite, l'étude réalisée par Madejova *et al.* [95] a permis de déterminer les liaisons interatomiques qui composent la kaolinite KGa-2 et concernant l'illite du Puy, l'étude infrarouge réalisée dans la thèse de F. Bardot [86] nous a permis d'indexer les pics.

L'appareil de spectroscopie utilisé au laboratoire est un IR-ATR diamant Vertex 70, de marque Bruker.

3.1.2. La Diffraction des rayons X (DRX)

Principe

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse très répandue dans l'étude des cristaux car, elle permet d'observer les distances entre les plans d'atomes. Ainsi, il est possible d'identifier les minéraux présents dans l'échantillon étudié par leur structure cristalline.

Les rayons X envoyés sur un échantillon sont réémis dans l'espace par celui-ci et peuvent donner lieu à deux types de rayonnement :

- Le rayonnement cohérent : le rayonnement émis est de même longueur d'onde que celle du rayonnement incident et est diffusé dans toutes les directions ;
- Le rayonnement incohérent : le rayonnement émis est de longueur d'onde supérieure à celle du rayonnement incident.

La longueur d'onde du rayonnement est du même ordre de grandeur que ce que l'on souhaite observer, c'est-à-dire le réseau interatomique.

Pour que les intensités diffractées puissent être mesurées, il faut que la vibration résultante des plans atomiques puisse être détectée. Pour cela, les vibrations des atomes placés sur un même plan doivent être en phase. La relation de Bragg traduit une condition nécessaire pour obtenir un pic de diffraction. En effet, pour que les vibrations soient en phase, il est nécessaire que la différence de marche soit égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde. La relation de Bragg s'écrit de la manière suivante :

$$\delta = n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{II.2})$$

Où δ est la différence de marche entre un rayon diffracté par le premier plan et le rayon diffracté par le second plan [Å], λ est la longueur d'onde [Å], n est l'ordre de la raie, d est la distance entre les plans atomiques [Å] et θ est l'angle entre le rayon diffracté et le plan atomique [°].

D'après cette formule, il est possible de déterminer d la distance entre les plans atomiques : l'objectif de l'analyse par DRX.

La différence de marche entre deux plans d'atomes est représentée sur la Figure 22, ainsi que les vibrations en phase de plans d'atomes conduisant à une résultante mesurable.

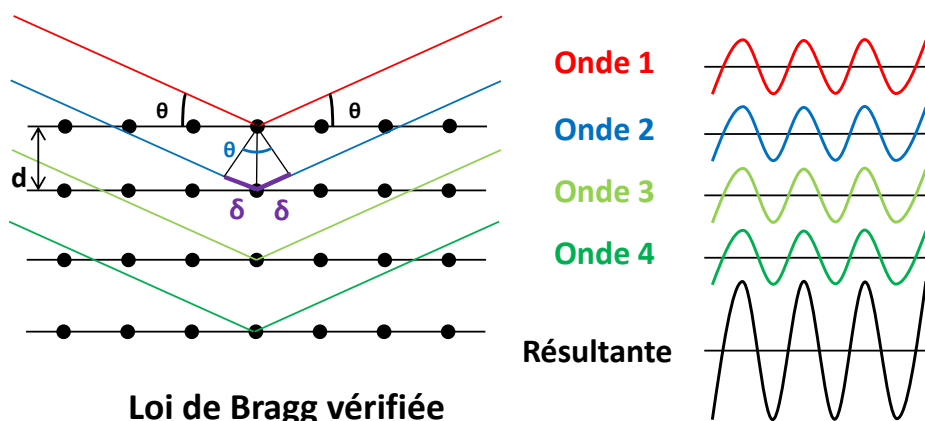


Figure 22. Schéma de la différence de marche entre deux plans d'atomes et les vibrations en phase de plans équidistants

Pour obtenir davantage de détails sur le principe de la DRX et des exemples appliqués aux minéraux argileux, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage de Bouchet *et al.* [17].

Conditions expérimentales

Au laboratoire de IFP Energies nouvelles, l'étude des minéraux argileux par DRX peut se faire sur des échantillons sous forme de poudre, ces préparations sont nommées « désorientées », ou bien sous forme d'un dépôt goutte sur une lame de verre, dans ce cas les préparations sont appelées « orientées ».

La position des pics sur les diffractogrammes renseigne sur le réseau cristallin. Les diffractogrammes des échantillons sous formes de poudres désorientées ont pour objectif l'identification des phases minérales cristallisées. Il est ainsi possible de déterminer si l'argile étudiée est dioctaédrique ou trioctaédrique, à l'aide de la position de la raie (060).

Les analyses d'échantillons sur préparations orientées intensifient le signal des raies (00l). Les préparations séchées à l'air, ou bien saturées à l'éthylène glycol, permettent de déterminer la distance du feuillet et de l'espace interfoliaire.

Les analyses sont faites sur un diffractomètre X'Pert PRO (PANalytical). La longueur d'onde du faisceau incident est celle du cuivre : $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. Cet appareil permet d'analyser les échantillons avec des configurations différentes : poudre désorientée et lame orientée.

La diffraction des rayons X, complémentaire à la spectroscopie IR, apportent ainsi des informations sur la pureté des minéraux étudiés.

3.1.3. La kaolinite : KGa-2

Les diffractogrammes et spectres IR-ATR sont placés en annexe 2, pour une meilleure visibilité. Concernant la kaolinite, les spectres IR avant et après la purification subissent peu de changement. Cela témoigne de la pureté initiale du minéral. Les diffractogrammes montrent la présence d'anatase initialement dans la kaolinite brute, correspondant au pic à 3.58 Å. Le protocole de purification n'a visiblement pas suffi à éliminer ce minéral de la kaolinite mais, d'après Chipera *et al.* [85], la kaolinite KGa-2 contient moins de 4 % de minéraux accessoires. De plus, la position de la raie (060) à 1.489 Å, est en accord avec les études menées par Srodon *et al.* [96] et est bien caractéristique de la kaolinite.

3.1.4. L'illite du Puy

L'illite du Puy a été purifiée selon un protocole identique à celui de la kaolinite mais, elle a subi initialement une étape supplémentaire de décarbonatation comme cela est décrit au paragraphe § II.2.1. Les spectres IR de l'illite du Puy brute, purifiée puis, après la décarbonatation sont représentés sur la Figure 23.

La Figure 23 représente la partie du spectre IR dans la zone des déformations. La partie correspondant à la zone des élongations n'étant pas modifiée avant et après le protocole de purification, elle n'est pas affichée par souci de clarté. Le doublet de bandes d'absorption situées à 797 cm⁻¹ et 779 cm⁻¹, caractéristiques du quartz, diminuent fortement entre la roche brute et l'illite purifiée. De plus, la bande d'absorption située à 1436 cm⁻¹, caractéristique des carbonates [86], est assez peu intense initialement mais s'est atténuée après le protocole de décarbonatation du minéral, ce qui assure son efficacité. La purification a donc permis d'évincer le quartz, et également, les carbonates présents initialement dans l'illite du Puy.

Ces conclusions sont corrélées par les analyses réalisées en DRX. La Figure 24 représente les diffractogrammes sur poudre désorientée de l'illite brute et purifiée.

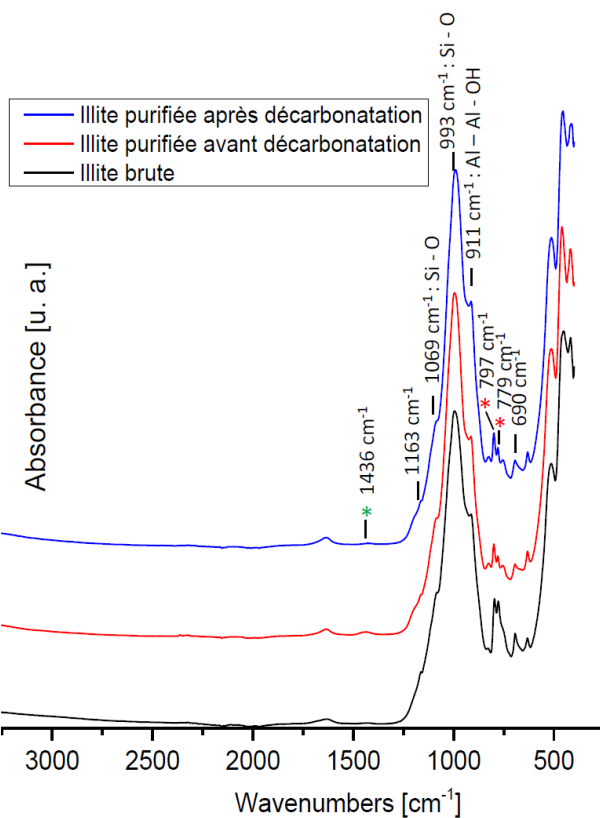


Figure 23. Partie des spectres IR de l'Illite du Puy Brute (noire), purifiée (rouge), décarbonatée (bleue).

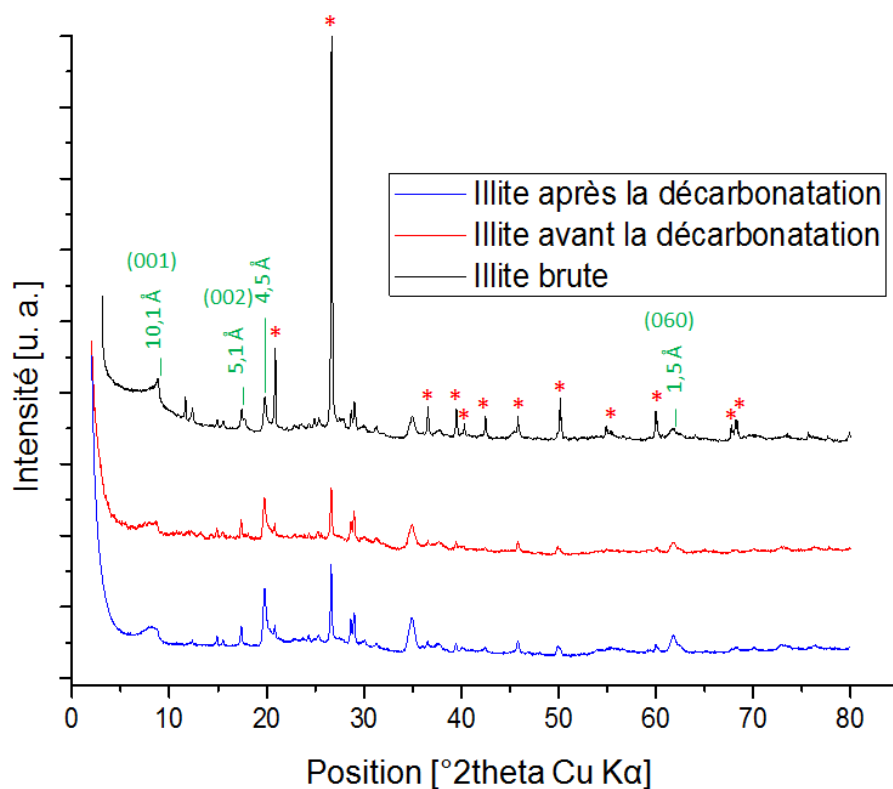


Figure 24. Diffractogrammes DRX (CuK α) sur poudre désorientée de l'illite du Puy brute (courbe noire), l'illite du Puy purifiée (courbe rouge), et l'illite décarbonatée (courbe bleue).

Les pics caractéristiques de l'illite situés à 10.1 Å, 5.1 Å, et 4.5 Å sont bien discernables. Le pic situé à 3.35 Å est spécifique de l'illite mais, dissimulée derrière celui du quartz (3.34 Å), très intense sur le diffractogramme de la roche brute mais ce dernier perd en intensité sur les diffractogrammes de l'illite purifiée.

Une grande partie du quartz a été éliminée après le protocole de purification comme en témoigne la disparition des pics de diffraction identifiés par les astérisques rouges. Cependant, il semble rester des traces de quartz et de calcite, comme le prouve la raie située à 3.076 Å qui n'a pas été impactée par le protocole de décarbonatation.

L'illite brute montre également la présence de kaolinite (7.15 Å) et de gypse (7.58 Å) dont les pics s'atténuent après la purification. Enfin, la raie (060), située à 1.50 Å, est spécifique des micas alumineux dioctaédriques et donc de l'illite [96].

La spectroscopie IR et la diffraction des rayons X attestent ainsi de la purification des argiles étudiées et de l'élimination des minéraux accessoires initialement présents.

3.2. Morphologie et tailles des particules

3.2.1. Microscopie électronique

La taille, la morphologie et la polydispersité des particules sont caractérisés à l'aide de la Microscopie Electronique à Transmission par Balayage (en anglais « Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM), à 15 kV. Le microscope utilisé pour cette étude est un FEI Nova NanoSEM 450. Le canon à électrons est de type Field Emission Gun (FEG). Ce canon est un canon à effet de champ. Afin d'obtenir un faisceau intense d'électrons, la pointe est soumise à un champ électrique.

Les interactions entre la sonde et l'échantillon génèrent la diffusion d'électrons et de rayonnements tels que :

- Les électrons secondaires qui peuvent apporter des informations sur la topographie ;
- Les électrons rétrodiffusés qui produisent un contraste de numéro atomique moyen ;
- Les rayons X qui peuvent donner des renseignements sur la composition chimique.

3.2.2. Conditions expérimentales

Une goutte d'une suspension diluée de particules d'argiles (~ 10 mg/L) est déposée sur une grille de MET en or recouverte d'un film de carbone. Les difficultés principales sont d'éviter le dépôt d'impuretés sur la grille et d'observer des particules bien distinctes les unes des autres et qui ne se

sont pas ré agrégées lors du séchage. Plusieurs tests ont permis d'obtenir la préparation optimum : les suspensions d'argiles ont été préparées dans des solutions de tensioactifs permettant de stabiliser les particules en suspension puis, diluées dans l'éthanol. L'éthanol sèche rapidement évitant ainsi le dépôt d'impuretés telles que des poussières. Les particules de kaolinite restent toutefois très agrégées mais, il est possible de les distinguer.

3.2.3. Résultats

Les formes des particules observées sont assez irrégulières comme le montre la Figure 25. Concernant la kaolinite (Figure 25-A et B), on observe des polygones et on peut distinguer quelques hexagones. L'origine des formes des particules de kaolinite, détaillée dans la thèse de O. Letard [84], provient du développement des faces de croissance qui peut mener à des particules sous forme hexagonale, de losange ou encore de latte allongée. Tandis que les particules d'illite ressemblent d'avantages à des disques irréguliers dont les contours peuvent être polygonaux.

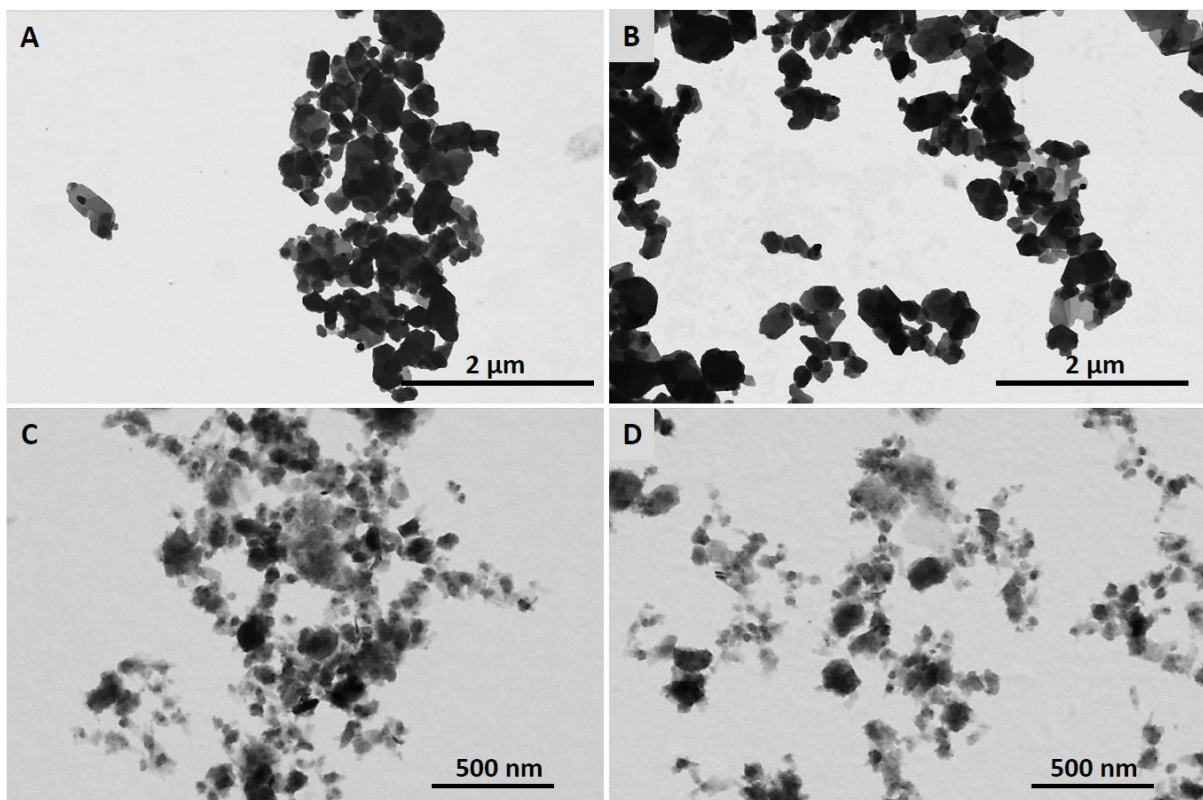


Figure 25. Micrographies STEM des particules de kaolinite (A, B) et d'illite (C, D)

Le diamètre moyen des particules mesuré correspond à la plus grande corde de chaque particule. La Figure 26 représente les histogrammes des particules de kaolinite et d'illite. Tout d'abord, on constate que les particules d'illite sont bien plus petites que celles de kaolinite. En effet, le diamètre moyen des particules d'illite est d'environ 60 nm contre 230 nm pour les particules de kaolinite.

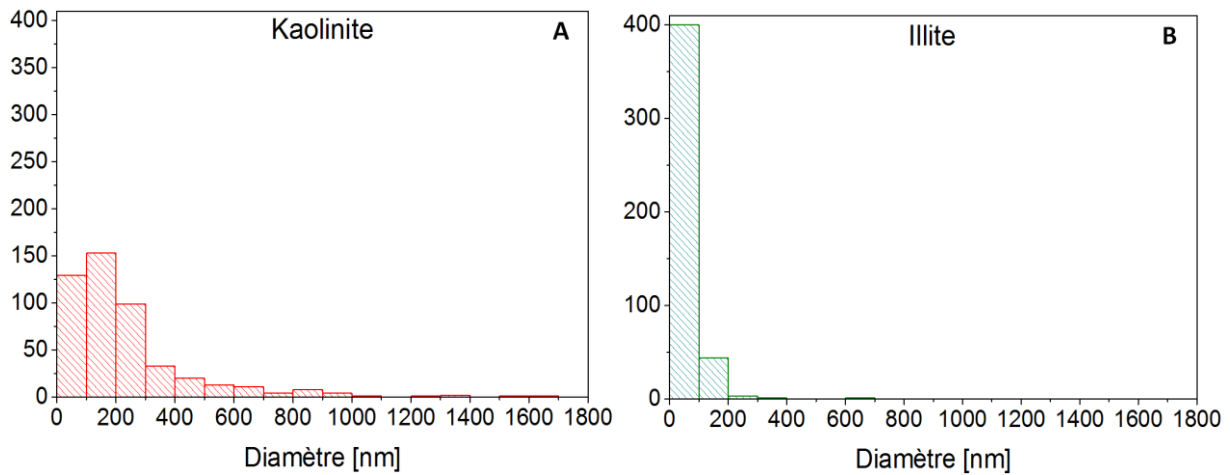


Figure 26. Histogrammes des particules de kaolinite (A) et d'illite (B) réalisés à partir des observations de microscopie électronique

Cette différence est frappante sur les histogrammes : la majeure partie des particules d'illite ont un diamètre inférieur à 100 nm tandis qu'en ce qui concerne la kaolinite, la majeure partie des particules a un diamètre inférieur à 300 nm. De plus, davantage de grandes particules, supérieures à 1 μm , sont présentes sur les clichés de la kaolinite. Ces valeurs obtenues pour les particules de kaolinite sont en accord avec les tailles obtenues par Au *et al.* [97], à l'aide de la microscopie électronique à balayage, qui sont comprises entre 50 et 300 nm. Cependant, les particules de kaolinite restent assez agrégées ce qui amène à penser que d'autres particules plus grandes seraient dissimulées dans les agrégats et donc non comptabilisées dans ces observations, ce qui sous estimerait le diamètre moyen et la polydispersité des particules de kaolinite. En effet, une étude réalisée par AFM sur les particules de KGa-2 [98] révèle un diamètre moyen de 447 nm et une épaisseur moyenne de 42 nm, soit un rapport d'aspect d'environ 10. Nous choisirons d'utiliser ces valeurs dans la suite de l'étude.

Les particules d'illite caractérisée dans la thèse de F. Bardot [86] ont une taille moyenne d'environ 153 nm mais, ce résultat a été obtenu par diffusion de la lumière et non par microscopie électronique. L'épaisseur des particules déterminée par microscopie électronique est comprise entre 15 et 30 nm [86]. Le rapport d'aspect de l'illite et par conséquent compris entre 5 et 10.

Ces analyses nous permettent également de calculer la polydispersité, à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma_D = \frac{\sqrt{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2}}{\langle D \rangle} \quad (\text{II.3})$$

Avec σ_D : la polydispersité [sans dimension], et, $\langle D \rangle$ le diamètre moyen des particules [m].

La polydispersité déterminée est d'environ 78 % pour les particules d'illite et d'environ 96 % pour les particules de kaolinite.

La microscopie électronique nous a permis d'observer la forme et la taille des particules. Toutefois, il faut rester prudent car, ces analyses se basent seulement sur une portion de particules d'argiles (environ 400 à 500 particules) et non sur la totalité de l'échantillon.

Ainsi, les minéraux argileux ont été purifiés puis caractérisés minéralogiquement par DRX, IR et microscopie électronique. La kaolinite était initialement pure excepté la présence d'anatase (3 %). Le quartz et les carbonates ont été en grande partie éliminés de la suspension d'illite. Enfin, les observations par microscopie électronique ont permis de déterminer la taille et la forme des particules. Il existe une forte différence entre les tailles des particules de kaolinite et celles de l'illite, les particules de kaolinite sont environ sept fois plus grandes que celles d'illite mais le rapport d'aspect des particules est similaire. De plus, les suspensions de kaolinite semblent davantage polydisperses.

II. CARACTERISATION DES MOLECULES ORGANIQUES

1. LES MOLECULES ORGANIQUES ETUDIEES

Lors de la récupération assistée du pétrole les tensioactifs utilisés sont généralement des sulfonates car, ces tensioactifs présentent peu d'affinités pour les minéraux silicatés et par conséquent, peu de molécules sont perdues au sein du réservoir. De plus, ces molécules sont stables en température. C'est pourquoi, les molécules organiques choisies pour cette étude sont de type sulfonate : le bis (2-ethylexyl sulfosuccinate) de sodium, plus communément appelé l'AOT, et le Dodécylbenzènesulfonate de sodium, nommé SDBS.

Ces molécules organiques ont été choisies car ce sont des tensioactifs modèles, d'une grande pureté, abordables financièrement, et dont les conditions d'utilisation au laboratoire ne sont pas extrêmement complexes. Les tensioactifs proviennent de chez Sigma Aldrich, l'AOT est de BioXtra (pureté $\geq 99\%$). Ils n'ont pas subi de purification et ont été utilisés tels quels.

Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le Tableau 5.

Noms de la molécule	Abréviations	Formules chimiques	Masses molaires [g/mol]	CMC [mol/L]
Bis (2-ethylhexyl sulfosuccinate) de sodium	AOT	$C_{20}H_{37}NaO_7S$	444.56	Entre $2.4 \cdot 10^{-3}$ et $3.1 \cdot 10^{-3}$ ^a
Dodécylbenzènesulfonate de sodium	SDBS	$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$	348.48	Entre $9 \cdot 10^{-4}$ et $2.3 \cdot 10^{-3}$ ^b

Tableau 5. Caractéristiques des molécules organiques étudiées

^a : [99–102]

^b : [103–106]

Les structures des molécules d'AOT et de SDBS sont représentées sur la Figure 27.

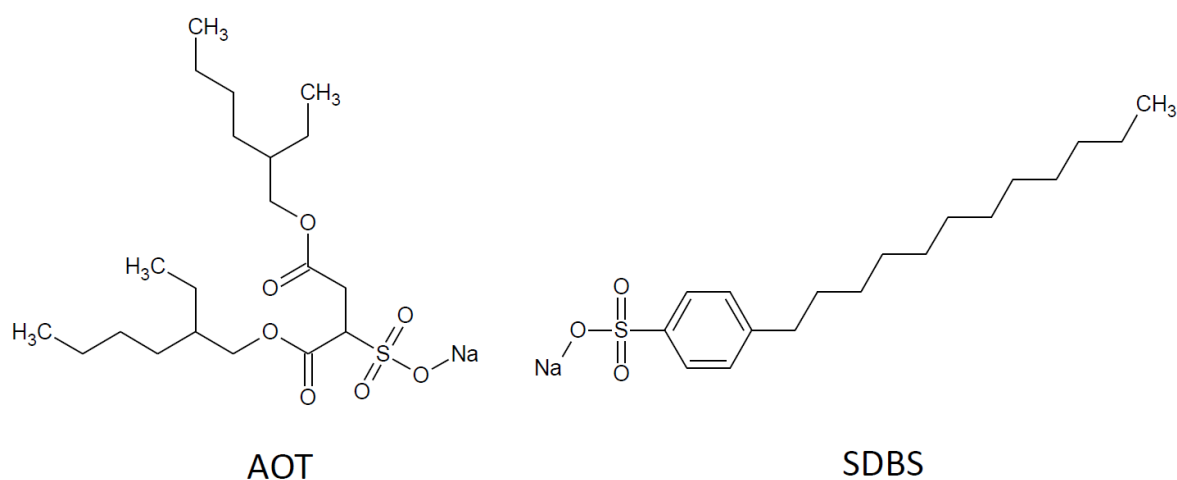


Figure 27. Structures des molécules organiques étudiées : AOT (à gauche) et SDBS (à droite). Les schémas ont été réalisés avec le logiciel ChemSketch.

2. DIAGRAMMES DE PHASES DES MOLECULES ORGANIQUES

Les molécules amphiphiles ont la capacité de s'agréger et de former différentes structures en solution. Les diagrammes de phases déterminent l'état de la molécule organique en fonction de sa concentration dans un solvant. Les tensioactifs modèles choisis pour cette étude, ont été analysés depuis plusieurs années et leurs diagrammes de phases ont déjà été établis [107–109].

La Figure 28 représente le diagramme de phases de la molécule d'AOT établi par Ghosh *et al.* [110], en fonction de la teneur en sel du milieu.

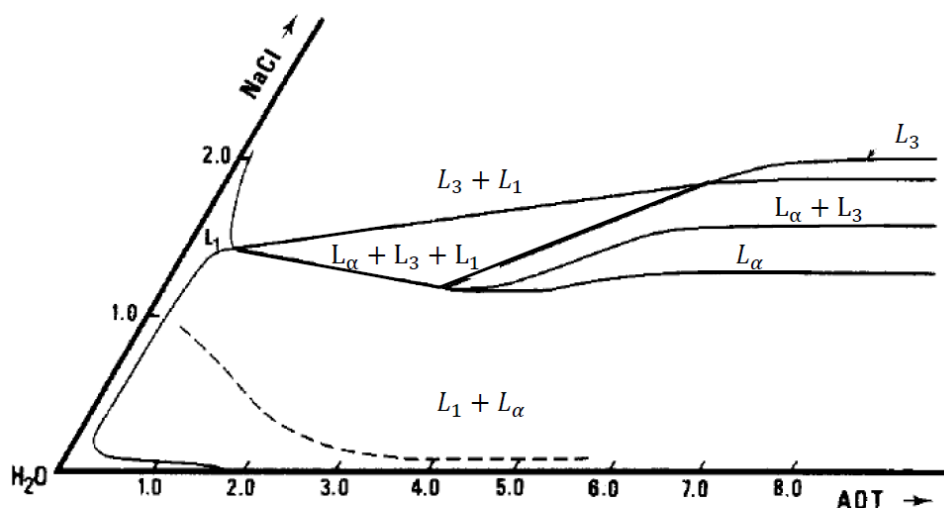


Figure 1. Phase behavior of the Aerosol OT–NaCl–H₂O system near the water corner of the diagram at 30 °C.

Figure 28. Diagramme de phases de l'AOT, en fonction de la concentration en NaCl (%w/w) et de la concentration en AOT (%w/w) [110]. L_1 représente la phase micellaire, L_α représente la phase lamellaire et L_3 représente la phase éponge.

Ce diagramme de phases a été réalisé à l'aide d'un système de lumière polarisée permettant de faire la distinction entre un système isotrope ou anisotrope. Grillo *et al.* [111] ont mis en évidence la présence d'une phase composée de vésicules entre la phase micellaire et la phase lamellaire avec l'ajout de sel. Cette phase n'est pas mentionnée sur les diagrammes de phases de l'AOT dans la littérature.

L'étude de Sein *et al.* [112] s'est portée sur l'influence du contre ion du dodécylbenzène sulfonate sur le diagramme de phase. Le diagramme de phase du dodécylbenzènesulfonate de sodium uniquement est représenté sur la Figure 29. Dans cette étude le diagramme de phase a également été établi par des observations au microscope en lumière polarisée mais, des observations en cryomicroscopie électronique ont également été réalisées. De plus, les phases lamellaires et hexagonales ont été étudiées par diffusion de rayons X aux petits angles.

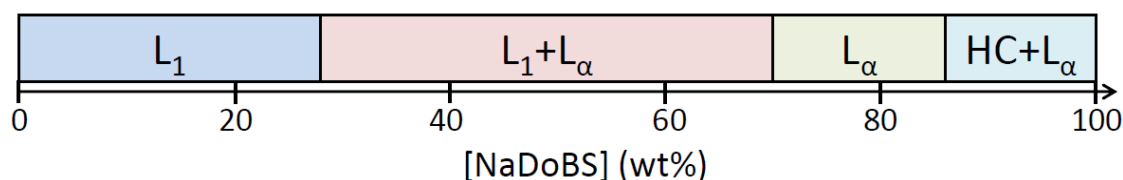


Figure 29. Diagramme de phase du SDBS [112] : L_1 représente la phase micellaire, L_α représente la phase lamellaire et HC constitue une phase cristal hydraté.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes attachés à rester en phase micellaire afin de ne pas complexifier le système. Par conséquent, nous restons à de faibles concentrations en tensioactifs afin de se maintenir dans la phase L_1 du diagramme de phases.

2. DETERMINATION DE LA CMC

La concentration micellaire critique (CMC) est un paramètre essentiel à déterminer car, elle permet de situer la concentration à partir de laquelle le tensioactif forme des micelles en solution et sa valeur peut différer pour un même tensioactif en fonction du fournisseur, ou bien, même du lot. Il est donc important de mesurer la valeur de la CMC correspondant au tensioactif étudié.

Elle peut être déterminée par plusieurs techniques expérimentales dont, notamment, la mesure de la conductivité de la solution ou bien de la tension superficielle qui a été utilisée ici. Cette méthode reste très précise.

2.1. Mesure de la tension interfaciale

Différentes méthodes existent dans le but de mesurer la tension superficielle : la goutte pendante, l'anneau Du Noüy, ou bien, la lame de Wilhelmy. Ce dernier procédé a été utilisé ici. Une plaque de platine est amenée au contact de la surface de la solution et tirée verticalement, formant ainsi un ménisque avec la solution. La force d'arrachement est alors mesurée par une microbalance reliée à la lame. La tension de surface est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\sigma = \frac{F}{P \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{II.4})$$

Avec σ la tension superficielle [mN/m], F la force d'arrachement mesurée [mN], P le périmètre ou longueur mouillée de la plaque de Wilhelmy [m], θ l'angle de contact entre la tangente de la ligne de mouillage et la surface de la lame [m]

La plaque en platine assurant une mouillabilité quasi parfaite pour la plupart des liquides, on considère $\theta = 0$.

A faible concentration en tensioactifs, les monomères se placent à l'interface eau-air et plus la concentration en monomères à l'interface augmente, plus la tension superficielle diminue. Une fois la CMC atteinte, l'interface est saturée en tensioactifs, par conséquent la tension superficielle est constante à partir de ce point. Cela permet de déterminer la valeur de la CMC.

2.2. Résultats

2.2.1. AOT

La Figure 30 présente la variation de la tension superficielle mesurée par la lame de Wilhelmy, en fonction de la concentration en AOT en échelle logarithmique, à différents pH. Nous nous sommes placés à des pH permettant d'être à la même force ionique en milieu acide et en milieu basique.

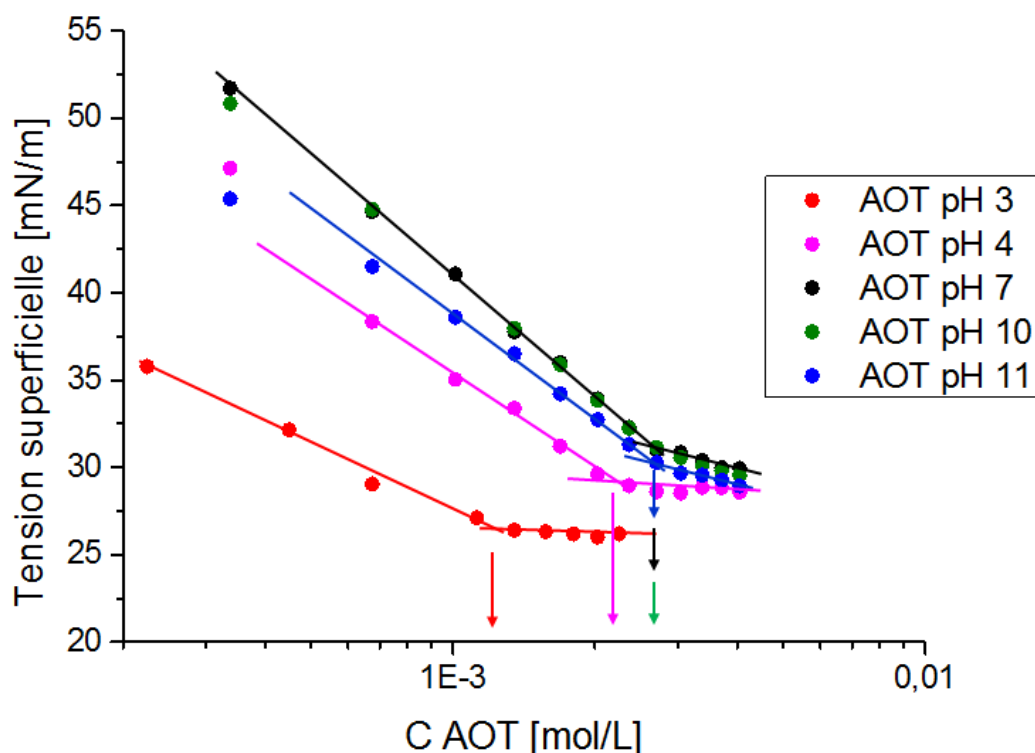


Figure 30. Influence du pH sur la CMC de l'AOT

Le changement de pente permet de déterminer la valeur de la CMC. On remarque tout d'abord que pour des pH supérieurs et égaux à 7, la valeur de la CMC reste inchangée. De plus, la tension superficielle continue de diminuer une fois la CMC atteinte, sans former un réel plateau horizontal. Cela a déjà été observé précédemment en ce qui concerne l'AOT [102]. Il ne s'agit pas d'impuretés car, la présence d'impuretés se manifeste par un minimum sur les courbes de tension superficielle [113]. Cependant, en milieu acide le plateau est bien prononcé.

L'aire occupée par la tête polaire à l'interface liquide/gaz a été déterminée à partir de l'excès de surface à l'aide de l'équation de Gibbs détaillée en annexe 3. Les valeurs des CMC obtenues aux différents pH, la valeur de la tension superficielle au plateau ainsi que l'aire occupée par les têtes polaires des tensioactifs sont répertoriées dans le Tableau 6.

Tableau 6. CMC, valeur moyenne de la tension superficielle au plateau et aire occupée par la tête polaire de l'AOT en fonction du pH

pH	CMC [mol/L]	σ_{pla} [mN/m]	ApM [$\text{\AA}^2$]
3	$1.35 \cdot 10^{-3}$	26,2	155
4	$2,4 \cdot 10^{-3}$	28,7	87
7	$2.7 \cdot 10^{-3}$	30,3	83
10	$2.7 \cdot 10^{-3}$	30,0	86
11	$2.7 \cdot 10^{-3}$	29,4	100

Avec σ_{pla} la valeur moyenne de la tension superficielle au plateau [mN/m], ApM l'aire occupée par tête polaire [$\text{\AA}^2$].

Nous constatons que le pH a une forte influence sur la CMC de l'AOT : sa valeur est divisée par deux à pH 3 par rapport au pH 7. En effet, en milieu acide, les protons écrantent les charges des têtes polaires entraînant une agrégation des monomères plus rapide, ce qui explique une valeur de la CMC plus faible dans ces conditions. L'étude de Rahman *et al.* montre que la CMC du Dodecylsulfate de Sodium (SDS) diminue lorsque le pH est inférieur à 5 mais, pour des pH compris entre 5 et 10 la CMC est indépendante du pH [114]. La théorie avancée par les auteurs est que les ions hydrogène auraient un effet sur les répulsions électrostatiques entre les têtes polaires tout comme cela semble le cas pour l'AOT.

Toutefois, l'aire occupée par la tête polaire en milieu acide est bien plus élevée qu'aux autres pH. Ce résultat est contradictoire avec le fait que l'ajout d'acide écranterait les charges de la molécule.

Enfin, à pH 7 la valeur de la CMC obtenue est en accord avec les valeurs de la littérature, cf paragraphe § II.1.

Les valeurs des têtes polaires obtenues pour des pH supérieurs et égaux à 7 sont en accords avec ceux obtenus dans la littérature comme le montre le Tableau 7 qui répertorie des aires par molécule d'AOT de la littérature. Les valeurs d'aire par tête polaire relevées dans ce tableau sont celles prises à la CMC, elles sont en général bien plus élevées à de faibles concentrations en tensioactifs et plus faibles pour des concentrations supérieures à la CMC.

La moyenne de l'aire occupée par tête polaire dans une monocouche est de $79 \text{ \AA}^2$ et de $71 \text{ \AA}^2$ dans une bicouche. Ces valeurs restent proches de celle obtenue à pH 7 à l'aide de l'équation de Gibbs qui est de $83 \text{ \AA}^2$.

Tableau 7. Aire par tête polaire de l'AOT issues de la littérature

Référence	Contexte et méthode	ApM [$\text{\AA}^2$]
Li <i>et al.</i> [115]	Déterminer la structure de la couche d'AOT à l'interface eau-air La couche à l'interface est une monocouche	ApM=78±4 $\text{\AA}^2$ e=18 $\text{\AA}$ avec e l'épaisseur de la monocouche
Fragneto <i>et al.</i> [101]	Etude de l'adsorption de l'AOT sur de la silice hydrophobe par réflectivité de neutrons La couche adsorbée est une monocouche	ApM=80±5 $\text{\AA}^2$ e=15±2 $\text{\AA}$ avec e l'épaisseur de la monocouche
Grillo <i>et al.</i> [116]		ApM=67 $\text{\AA}^2$
Wang <i>et al.</i> [117]	Etude de l'adsorption de l'AOT sur de la silice par réflectivité de neutrons La couche adsorbée est une bicouche	ApM=70 ±5 $\text{\AA}^2$ à pH 7 ApM=74 ±5 $\text{\AA}^2$ à pH 9 e=35±7 $\text{\AA}^2$ à pH 7 e=38±7 $\text{\AA}^2$ à pH 9 avec e l'épaisseur de la bicouche
Hellsing <i>et al.</i> [118]	Etude de l'adsorption de l'AOT sur un saphir par réflectivité de neutrons La couche adsorbée est une bicouche	ApM=57±6 $\text{\AA}^2$ e=33±2 $\text{\AA}^2$ avec e l'épaisseur de la bicouche
Stocker <i>et al.</i> [119]	Etude de l'adsorption de l'AOT sur de la calcite par réflectivité de neutrons La couche adsorbée est une bicouche	ApM=86±6 $\text{\AA}^2$ e=35±2 $\text{\AA}^2$ avec e l'épaisseur de la bicouche

2.2.2. SDBS

De la même manière, les mesures de tension superficielle ont également été réalisées pour le SDBS, en fonction du pH, et sont représentées sur la Figure 31.

Contrairement à l'AOT, la CMC du SDBS n'est pas sensible au pH. En effet, le pH diminue la tension superficielle des solutions en milieu acide, et légèrement en milieu basique, essentiellement pour les concentrations inférieures à la CMC mais, cela n'impacte pas la valeur de la CMC.

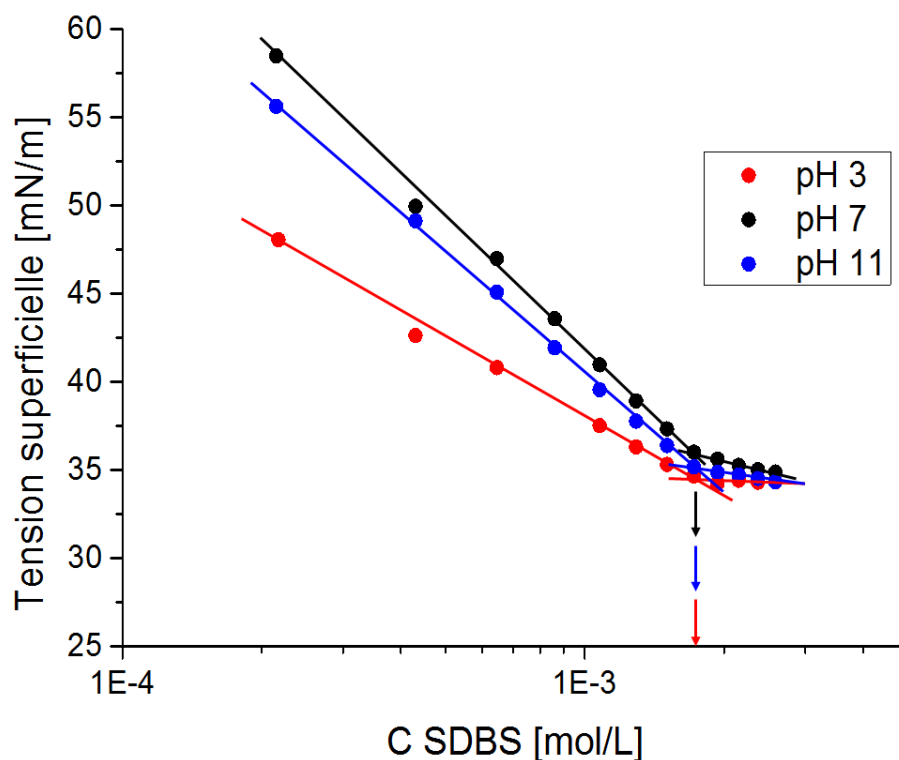


Figure 31. Influence du pH sur la CMC du SDBS

Les valeurs de CMC, de la tension superficielle au plateau et de l'aire par molécule calculées à partir de l'équation de Gibbs sont répertoriées dans le Tableau 8.

Tableau 8. CMC, valeur moyenne de la tension superficielle et aire occupée par la tête polaire du SDBS en fonction du pH

pH	CMC [mol/L]	σ_{pla} [mN/m]	ApM [$\text{\AA}^2$]
3	$1.7 \cdot 10^{-3}$	34.3	127
7	$1.7 \cdot 10^{-3}$	35.4	77
10	$1.7 \cdot 10^{-3}$	34.6	81

Avec σ_{pla} la valeur moyenne de la tension superficielle au plateau [mN/m], ApM l'aire occupée par tête polaire [$\text{\AA}^2$].

Le pH n'influence pas la CMC mais semble jouer un rôle sur l'aire occupée par la molécule calculée à partir de l'équation de Gibbs. En effet, l'aire occupée par la tête polaire a presque doublé en milieu acide par rapport au pH 7, comme cela était également le cas également pour l'AOT. Par comparaison, Lianos *et al.* [120] mesurent une aire par molécule de SDBS de $140 \text{ \AA}^2$ par fluorescence, soit presque le double de la valeur trouvée à l'aide de l'équation de Gibbs à pH 7. Tandis que, Paine *et al.* [121] obtiennent une valeur de $39 \text{ \AA}^2$ à l'aide d'un fit de la courbe de tension superficielle vs concentration.

Par la suite, les valeurs des CMC seront capitales dans l'interprétation des isothermes d'adsorption mais également, pour mieux comprendre l'impact des micelles sur les interactions entre les particules d'argiles en solution. Nous resterons prudents sur les valeurs des aires par tête polaire calculées à partir de l'équation de Gibbs.

La caractérisation des micelles en solution est essentielle notamment, afin de déterminer leur taille.

3. CARACTERISATION DES OBJETS PRESENTS DANS LES SOLUTIONS DE TENSIOACTIFS

Les objets formés par les tensioactifs en solution, tels que les micelles, sont de l'ordre de quelques nanomètres. Une technique permettant l'observation d'objets colloïdaux de l'ordre du nanomètre à quelques centaines de nanomètres est la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).

3.1. La diffusion de rayons X aux petits angles

Principe

Un faisceau incident de rayons X entre en contact avec l'échantillon et interagit avec le cortège électronique des atomes au sein de l'échantillon. Une partie du rayonnement est alors dévié et les photons diffusés sont collectés sur un détecteur. Ils forment alors une image, appelée image ou figure de diffusion 2D, sur ce détecteur représentant l'intensité diffusée par les photons, avec une échelle de couleur, en fonction de l'angle de diffusion, ou plus précisément, du vecteur d'onde dont le module s'exprime comme suit :

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin\theta}{\lambda} \quad (\text{II.5})$$

Avec 2θ l'angle de diffusion, λ la longueur d'onde du rayonnement incident.

Le SAXS renseigne sur la taille, la forme et également les interactions des objets présents dans l'échantillon.

L'intensité diffusée par des objets ayant des centres de masse bien définis peut s'écrire de la manière suivante :

$$I(q) = \phi \cdot \Delta\rho^2 \cdot V_{obj} \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (\text{II.6})$$

Avec ϕ la fraction volumique en particules, $\Delta\rho$ la variation de contraste électronique entre l'objet et son milieu, V_{obj} le volume de l'objet, $P(q)$ le facteur de forme et $S(q)$ le facteur de structure.

Le facteur de forme renseigne sur la forme des objets diffusants comme son nom l'indique. Le facteur de structure donne des informations sur les interactions entre les objets. En se plaçant en

régime dilué, les interactions entre les objets sont négligées, on peut alors considérer $S(q) = 1$. Cette approximation permet de déterminer $P(q)$ dans un premier temps puis, $S(q)$ dans un deuxième temps avec des échantillons plus concentrés.

Le principe de l'expérience SAXS lié à l'appareil de laboratoire est représenté sur la Figure 32.

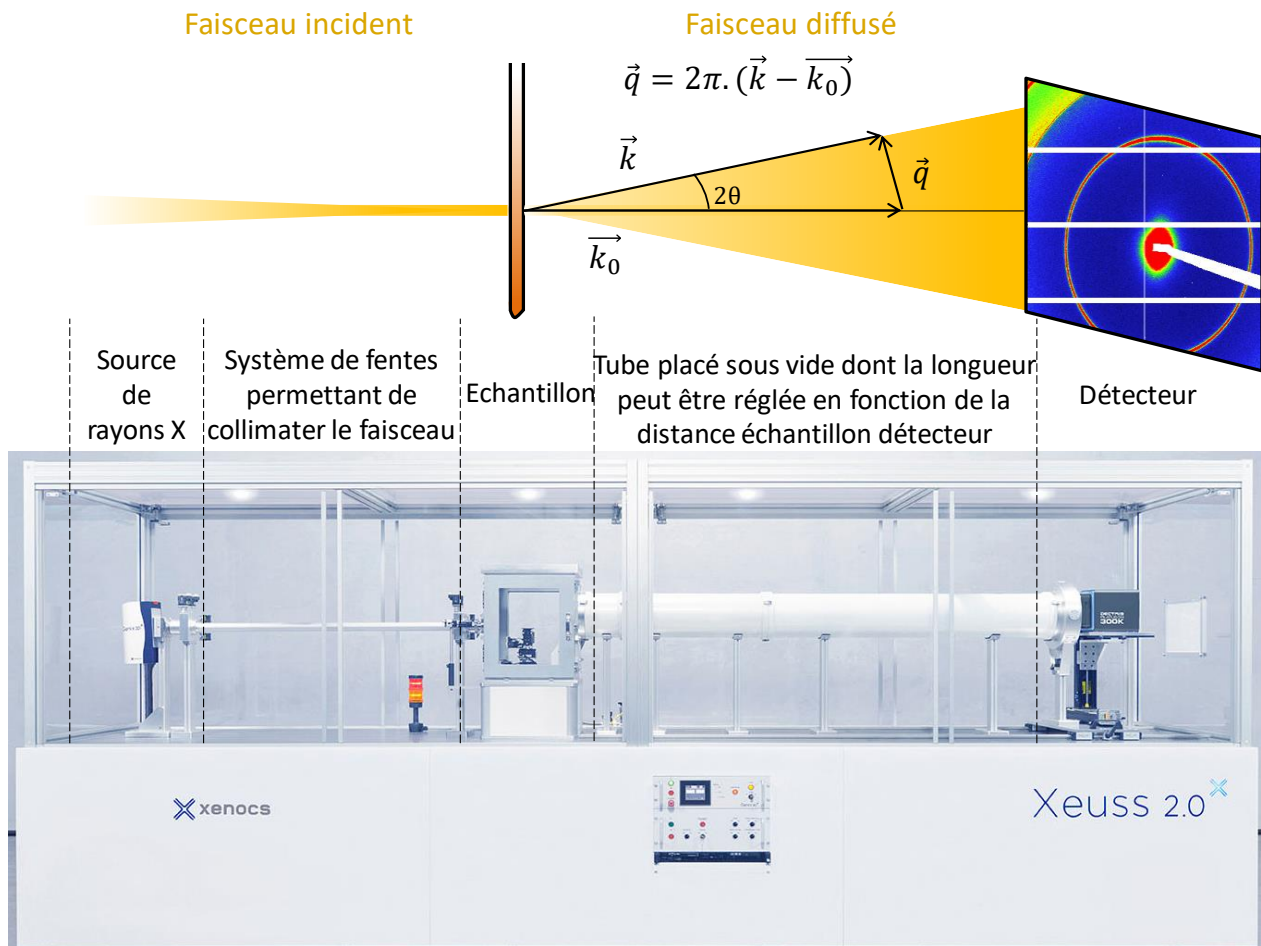


Figure 32. Schéma de la diffusion de rayons X aux petits angles relié à l'appareil de laboratoire, ici de marque Xenocs

Traitement des données

Les images 2D sont ensuite traitées à l'aide de logiciel afin de les transformer en données 1D, c'est-à-dire représentant l'intensité en fonction du vecteur d'onde. Au cours de cette thèse nous avons principalement utilisé le logiciel FOXROT. Le plus souvent, une étape supplémentaire permettant de s'affranchir des effets des appareils et du signal autre que les objets étudiés est nécessaire et permet ainsi de convertir l'intensité en intensité absolue. Pour cela, l'intensité d'un témoin, généralement un capillaire contenant le solvant pour une suspension colloïdale, est soustraite à

l'intensité mesurée rapportée à la transmission, à l'épaisseur du capillaire et au temps d'exposition des échantillons de la manière suivante :

$$I_{ech} = \frac{I_{mes}}{e_1 \cdot Tr_1 \cdot t_1} - \frac{I_{tem}}{e_2 \cdot Tr_2 \cdot t_2} \quad (II.7)$$

Avec I_{ech} , I_{mes} et I_{tem} sont respectivement l'intensité de l'échantillon seul, l'intensité mesurée au cours de l'expérience et l'intensité du témoin, e_i représente l'épaisseur du capillaire i , Tr_i la transmission de l'échantillon i et t_i le temps d'exposition pendant la mesure. L'intensité est ensuite rapportée au flux incident.

La transmission représente l'absorption du faisceau par l'échantillon. Elle est calculée comme étant le rapport entre l'intensité transmise par l'échantillon et l'intensité du faisceau incident.

Une fois les données tracées dans le plan (intensité absolue, vecteur d'onde), il est possible d'appliquer des modèles théoriques spécifiques à la forme de l'objet et ainsi d'en déduire certains paramètres géométriques comme ses dimensions.

Si le lecteur souhaite d'avantage de détails sur les techniques de diffusion et leurs applications, il peut se référer à l'ouvrage de D. Espinat [122].

3.2. Caractérisation des micelles d'AOT par SAXS

3.2.1. Conditions expérimentales

Plusieurs solutions d'AOT ont été préparées à différentes concentrations et à 3 pH (3, 7 et 11) afin d'observer l'influence du pH sur les micelles en solution. Ces objets diffusent très peu et le contraste avec le solvant est faible. Pour ces raisons un capillaire unique horizontal a été utilisé et les solutions ont été injectées dans ce capillaire à l'aide d'une seringue. On s'assure ainsi de bien soustraire le signal lié à la contribution du capillaire vide et celle de l'eau car, sur des objets diffusants si peu une variation de la géométrie du capillaire pourrait nous empêcher d'obtenir le signal lié à la diffusion des objets.

Les mesures sur les solutions d'AOT ont été faites au SAXS du laboratoire de IFP Energies nouvelles mais, également au Synchrotron Soleil, à Saclay, sur la ligne Swing. Les conditions expérimentales diffèrent selon ces deux lieux.

IFP Energies nouvelles

Le matériel SAXS du laboratoire IFPEN est le fruit de plusieurs années de développement. Le générateur de rayons X est une anode tournante (Rigaku MM07). Un miroir parabolique (Xenocs) permet ensuite d'obtenir un faisceau monochromatique ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) parallèle. Un système constitué de deux fentes est utilisé afin de collimater le faisceau. Les photons diffusés par l'échantillon sont récupérés par un détecteur 2D (Rigaku). Un beam stop situé sur le détecteur mesure l'intensité transmise à l'aide d'un pico ampèremètre mais, il sert également de protection au détecteur contre le faisceau direct qui pourrait l'endommager. La distance échantillon – détecteur peut varier d'environ 50 cm à 2.40 m. Le flux de photons incident est en moyenne de 4 à 5 millions photons par seconde pour une ouverture des fentes standard d'environ $400 \text{ }\mu\text{m} \times 400 \text{ }\mu\text{m}$. Deux produits de référence permettent de calibrer le signal diffusé : le lupolène permet de faire la calibration en intensité et le bécénate d'argent celle en q .

Synchrotron Soleil, ligne SWING

Sur la ligne Swing du Synchrotron Soleil, l'énergie du rayonnement peut varier de 5 à 16 keV et la distance échantillon détecteur est comprise entre 50 cm à 6.5 m, permettant ainsi de modifier la longueur d'onde. Le flux sur l'échantillon peut varier entre 1.10^{13} photons/seconde à 7 keV à 1.10^{12} photons/seconde à 16 keV. Le détecteur utilisé est un Eiger 4M (Dectris). La taille du faisceau est de $400 \text{ }\mu\text{m}$ en largeur et $75 \text{ }\mu\text{m}$ en hauteur. L'intensité diffusée est calibrée par rapport à l'intensité de l'eau qui est de $1.62.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

Les résultats obtenus à IFPEN et au Synchrotron Soleil sur les solutions d'AOT sont similaires, par conséquent nous montrerons uniquement ceux obtenus au Synchrotron Soleil pour une meilleure visibilité. Pour cette mesure, la distance échantillon détecteur était de 55 cm et l'énergie de 15.9 keV, soit une longueur d'onde de $0.779 \text{ \AA}$. Cette configuration permet de couvrir une gamme de vecteur d'onde comprise entre $3.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et $1.8 \text{ \AA}^{-1}$.

3.2.2. Influence du pH

Afin de déterminer l'influence du pH sur les micelles d'AOT, trois solutions d'AOT ont été préparées à une même concentration ($C=5 \text{ g/L}$) à pH 3, 7 et. Les points expérimentaux obtenus sont représentés sur la Figure 33.

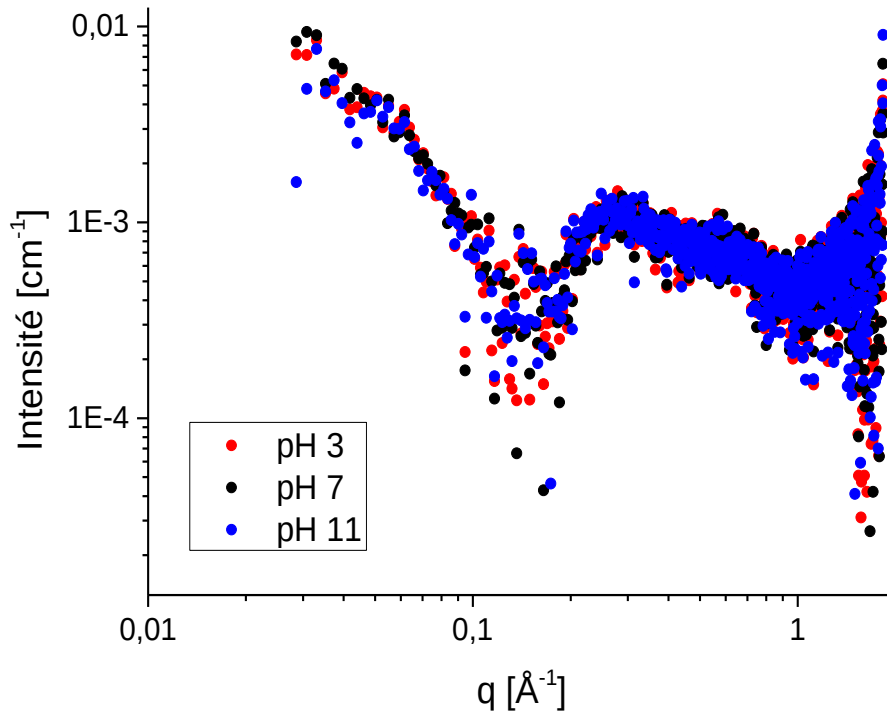


Figure 33. Intensité en fonction du vecteur d'onde de trois échantillons de solutions d'AOT à une $C=5$ g/L, à pH 3 (points rouges), pH 7 (points noirs) et pH 11 (points bleus)

Les trois courbes se superposent. Au vue de ces expériences, on peut en conclure que le pH n'a pas d'influence sur la structure des micelles d'AOT en solution.

3.2.3. Caractérisation des micelles d'AOT

Une fois les données expérimentales tracées en intensité absolue, il est possible d'appliquer un modèle théorique afin de déterminer les paramètres géométriques des micelles. Dans cette thèse, le logiciel SASfit a été utilisé. Il est nécessaire de renseigner certains paramètres dont notamment les densités électroniques de la tête et de la partie hydrophobe de la molécule, et également, du solvant. La densité électronique se rapporte au nuage électronique de l'objet et se calcule de la manière suivante :

$$\rho = \frac{e^- \cdot r_{e^-}}{V} \quad (\text{II.8})$$

Avec ρ la densité électronique [cm^{-2}], e^- le nombre d'électrons, r_{e^-} le rayon de l'électron $r_{e^-} = 2.82 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ et V le volume de la molécule [cm^3].

Le volume peut se calculer à partir de la masse volumique et de la masse molaire de la molécule ($V = M/(\rho \cdot N_a)$). Cependant, dans notre cas, il était nécessaire de calculer séparément le volume de la partie hydrophobe et celui de la partie hydrophile. Les tables de Fedors [123] nous ont alors

permis de déterminer le volume molaire à partir des volumes molaires de chaque groupement de molécules puis, en divisant par le nombre d'Avogadro, d'obtenir le volume de chacune des parties hydrophiles et hydrophobes de la molécule d'AOT séparément.

Les valeurs des densités électroniques pour la molécule d'AOT sont répertoriées dans le Tableau 9.

Tableau 9. Valeurs des densités électroniques de la molécule d'AOT et du solvant

	Tête polaire AOT $C_4H_3NaO_7S$	Chaîne hydrophobe AOT $(C_8H_{17})_2$	Solvant H_2O
Densité électronique [cm^{-2}]	$16.9.10^{10}$	$7.53.10^{10}$	$9.42.10^{10}$

Les données expérimentales de l'échantillon à pH 3, à $C=5$ g/L, et le modèle théorique obtenu à l'aide du logiciel SASfit sont représentés sur la Figure 34.

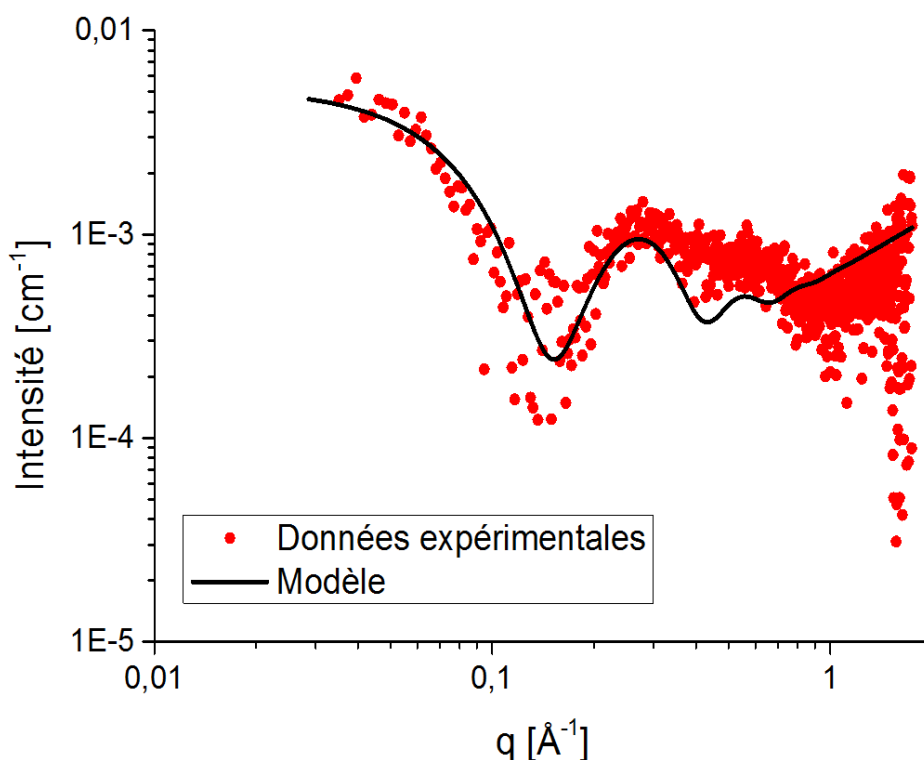


Figure 34. Données expérimentales d'une solution d'AOT à pH 3, $C=5$ g/L, et le modèle associé

Nous avons considéré que nous étions en régime dilué. Par conséquent, il n'y a pas d'interaction entre les micelles, le facteur de structure est supposé égal à 1.

La forme des micelles d'AOT en solution se rapprocherait d'avantage d'un modèle ellipsoïdal au lieu d'un modèle sphérique [72,124]. Le facteur de forme choisi pour ajuster les données expérimentales est celui d'un modèle ellipsoïdal cœur couronne schématisé sur la Figure 35. L'écriture

mathématique de ce facteur de forme est détaillée dans l'annexe 4. Théoriquement, les micelles d'AOT devraient former des micelles ellipsoïdales oblates car, cette forme est caractéristique de tensioactif s'agréant sous forme lamellaire après la phase micellaire comme cela est le cas pour l'AOT (Figure 28). Cependant, le meilleur fit a été obtenu pour un modèle ellipsoïdal prolate.

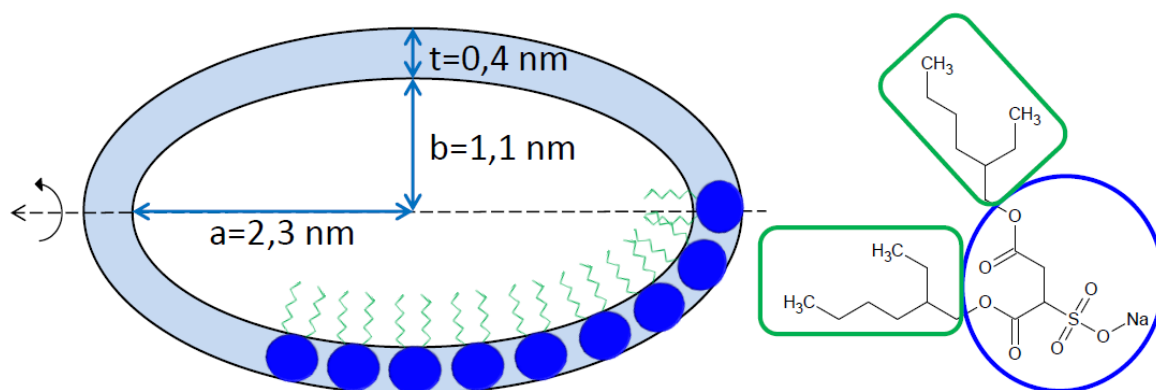


Figure 35. Modèle ellipsoïdale cœur couronne des micelles d'AOT

Toutefois, il a été assez difficile d'ajuster le modèle théorique aux points expérimentaux en raison de la faible intensité des objets diffusants. La courbe du modèle obtenue est peu satisfaisante notamment pour la gamme correspondant aux grandes valeurs de q , supérieures à $0.4 \text{ \AA}^{-1}$.

Les paramètres caractéristiques des micelles obtenus à l'aide du fit sont répertoriés dans le Tableau 10.

Tableau 10. Paramètres caractéristiques des micelles obtenus à l'aide du fit des données expérimentales SAXS

a [nm]	b [nm]	t[nm]	$\rho_q [\text{cm}^{-2}]$	$\rho_t [\text{cm}^{-2}]$	$\rho_{sol} [\text{cm}^{-2}]$	s [%]
2.3	1.1	0.4	$7.53 \cdot 10^{10}$	$13 \cdot 10^{10}$	$9.42 \cdot 10^{10}$	20

Bien que l'utilisation de l'AOT soit assez répandue dans la littérature, peu d'études ont été consacrées à la caractérisation des micelles directement en solution aqueuse. Une étude réalisée par diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) montre que les micelles d'AOT sont de forme ellipsoïdale oblate [124]. L'axe b de l'ellipse est déterminé égal à 1.257 nm et l'épaisseur de la couronne est égale à 0.5 nm mais, les auteurs considèrent dans l'épaisseur uniquement le groupement sulfonate. Une seconde étude réalisée par diffusion de neutrons aux petits angles détermine une forme de micelle ellipsoïdale prolata et un rapport a/b de l'ellipse d'environ 2 [125]. Ce dernier résultat est en accord avec les résultats obtenus dans notre cas.

Par comparaison, d'autres études déterminent les dimensions de la chaîne carbonée et de la partie hydrophile de l'AOT répertoriées dans le Tableau 11.

Tableau 11. Dimensions de la molécule d'AOT issues de la littérature

Référence	Méthode	Longueur de la chaîne carbonée C_8H_{17}	Longueur de la tête hydrophile $C_4H_3O_4SO_3Na$
Grillo <i>et al.</i> [102]	Formule venant de l'étude de Tanford [72]	1.1 nm	0.7 nm [126]
Moulik <i>et al.</i> [127]		Chaîne = $C_{20}H_{37}O_4$ 1.257 nm	Tête = SO_3Na 0.5 nm
Sheu <i>et al.</i> [124]	Diffusion de neutrons aux petits angles Modèle choisi : ellipsoïde cœur couronne oblate $N_{agg}=15$	Axe mineur de l'ellipse $b=1.257$ nm Chaîne = $C_{20}H_{37}O_4$	Epaisseur de la couronne $e=0.5$ nm Tête = SO_3Na
Dey <i>et al.</i> [125]	Diffusion de neutrons aux petits angles Modèle choisi : ellipsoïde cœur couronne prolata	Rapport entre le grand axe et l'axe mineur de l'ellipse $a/b \approx 2$ $N_{agg}=30$	

Avec N_{agg} le nombre d'agrégation de monomères par micelle.

Les résultats obtenus à l'aide du modèle (Tableau 10) sont du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées dans la littérature.

Enfin, comme on peut le constater dans le Tableau 10, la densité de longueur de diffusion de la couronne est légèrement plus faible que la densité de longueur de diffusion théorique. Cela implique que les têtes hydrophiles de l'AOT seraient hydratées dans la couronne. En calculant la fraction volumique entourant les têtes polaires d'AOT, on obtient une fraction volumique d'eau d'environ 52 %.

Ces expériences n'ont pas été menées sur le SDBS car, les densités électroniques des parties hydrophobes et hydrophiles offrent peu de contraste électronique.

Conclusion

La première partie de ce chapitre a permis de caractériser les argiles naturelles choisies pour cette étude et de valider leur pureté par DRX et spectroscopie IR. La microscopie électronique a également été un outil essentiel afin de caractériser la taille et la forme des particules. On note que les particules de kaolinite sont bien plus grandes que celles d'illite.

Ensuite, la seconde partie a permis de constater que le pH a une influence notable sur la valeur de la CMC de l'AOT en milieu acide. En effet, la CMC de l'AOT est divisée par deux à pH 3 par rapport au pH 7. Cependant, la valeur de la CMC de l'AOT n'est pas affectée en milieu basique. A contrario, la CMC du SDBS n'est pas modifiée avec le pH, même si la tension superficielle est légèrement plus faible, la valeur de la CMC reste inchangée.

Enfin, la géométrie des micelles d'AOT a été caractérisée à l'aide du SAXS. Cette technique a permis d'identifier des objets ayant un diamètre moyen d'environ 4 nm et dont le pH ne semble pas avoir d'influence sur la structure.

CHAPITRE III : ETUDE DE L'ADSORPTION DES TENSIOACTIFS ANIONIQUES SUR LES MINERAUX ARGILEUX

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption des tensioactifs anioniques à la surface des minéraux argileux. Les isothermes d'adsorption rendent compte de la quantité de tensioactifs adsorbés à la surface du minéral mais, leurs formes renseignent également sur les interactions entre ces deux composés.

La première partie de ce chapitre rappelle les forces d'interactions à l'origine des mécanismes d'adsorption. Puis, certains modèles proposés dans la littérature traduisant la forme des isothermes seront évoqués. Enfin, une synthèse de ce qui a été étudié sur la cinétique d'adsorption sera détaillée.

La seconde partie est dédiée aux résultats obtenus sur l'adsorption des tensioactifs anioniques (AOT et SDBS) sur les argiles étudiées (kaolinite et illite) par la méthode des restes. Un paramètre clé influençant les charges de surface des argiles sera varié : le pH.

I. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption de molécules à l'interface solide - liquide est grandement étudiée car, ce phénomène intervient dans de nombreux domaines dont notamment la catalyse, la géochimie, la fabrication de composites organiques – inorganiques mais, présente également un grand intérêt scientifique. Dans l'industrie pétrolière, lors de la récupération assistée du pétrole qui permet de récupérer le pétrole piégé dans les pores, les formulations injectées dans le réservoir contiennent :

- Des **polymères** qui ont pour rôle d'augmenter la viscosité ;
- Des **tensioactifs** qui permettent de diminuer la tension interfaciale et ainsi diminuer les forces de capillarité.

L'adsorption de tensioactifs lors de la récupération assistée du pétrole peut engendrer de lourds problèmes dont notamment la modification des concentrations des formulations injectées dans le puits entraînant une perte d'efficacité et une perte des produits dans le réservoir pétrolier. L'étude de l'adsorption sur les roches est donc capitale afin d'estimer la perte de produit sur les roches mais, également pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels entre les surfaces argileuses et ces molécules.

1. FORCES D'INTERACTION

Afin de comprendre les phénomènes d'adsorption, il est primordial de définir les forces pouvant intervenir à l'interface solide – liquide. Elles peuvent être de nature électrostatique, chimique ou les interactions peuvent être mixtes, c'est-à-dire à la fois de nature physique et chimique. Un grand nombre des informations détaillées dans les paragraphes suivants sont issues de l'ouvrage de B. Cabane [28], si le lecteur souhaite davantage d'explications, il peut s'y référer.

Les forces électrostatiques

L'origine des interactions adsorbat-adsorbant peut être de nature électrostatique, c'est-à-dire qui se rapporte aux charges des espèces. En effet, beaucoup de solides ont une surface ionique ou ionisable dans l'eau et portent donc une charge à leur surface. Les molécules telles que les tensioactifs peuvent également être chargés. Les interactions électrostatiques peuvent être attractives (lorsque les composés sont de charges opposées) ou répulsives (lorsque les composés sont de charges identiques). Cette interaction peut être contrôlée par les variations du milieu environnant notamment la variation du pH, ou de la force ionique pouvant influencer les charges et par conséquent les interactions électrostatiques.

Les forces de van der Waals

Cette interaction est une interaction attractive qui peut exister entre toutes les molécules y compris celles qui ne portent pas de dipôle permanent. Elles représentent la contribution des forces de Keesom (due à l'orientation mutuelle de deux molécules polaires, perturbées par l'agitation thermique), des forces de Debye (due à la polarisation des molécules par des molécules polaires) et des forces de London (due à la polarisation mutuelle des molécules). Ces forces sont faibles par rapport à des liaisons fortes comme des liaisons covalentes.

Les liaisons hydrogènes

Cette liaison est faite par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène entre deux atomes électronégatifs (attirant les électrons) :

- Un atome électronégatif auquel l'atome d'hydrogène est lié par une liaison covalente, X ;
- Un autre atome électronégatif auquel l'atome d'hydrogène se lie par liaison intermoléculaire, Y.

Une liaison intermoléculaire peut alors s'établir entre les deux atomes électronégatifs par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène : X-H--Y. La force des liaisons hydrogènes est supérieure à celle des interactions de van Der Waals mais, reste faible par rapport à une liaison covalente.

Les interactions chimiques

Il peut y avoir la formation d'un composé superficiel entre le tensioactif et les ions présents à la surface du solide, on parle alors d'interactions chimiques. La présence de calcium à la surface du minéral favorise ces interactions.

Dans un système, les interactions peuvent être à la fois électrostatiques et chimiques, on parle alors **d'interactions mixtes**.

Ainsi, les forces intervenant à l'interface solide – liquide sont variées et différentes combinaisons sont possibles. On perçoit alors la complexité de l'étude de tels systèmes.

2. MODELE D'ADSORPTION DES TENSIOACTIFS A LA SURFACE DE SOLIDE

La relation entre la forme des isothermes d'adsorption et la conformation des molécules adsorbées à la surface a été étudiée par différents auteurs proposant plusieurs modèles : modèle de la condensation bidimensionnelle, modèle des hemimicelles et le modèle des admicelles sont détaillées ici.

2.1. Modèle de la condensation bidimensionnelle

L'adsorption de tensioactifs sur une surface hétérogène peut être décrite par le modèle de la condensation bidimensionnelle [128–130]. Ce modèle tient compte à la fois des énergies potentielles normales ou latérales dans la couche adsorbée et des termes entropiques liés à l'adsorption. Il provient des théories élaborées par Frumkin [131], Fowler [132], Hill [133,134], Halsey *et al.* [135–137] qui ont été vérifiées expérimentalement à l'interface solide-gaz mais, jamais transposées à l'interface solide-liquide avant les travaux de J-M. Cases [129].

Tout d'abord, il est nécessaire d'introduire une grandeur intervenant dans les équations thermodynamiques : le degré de recouvrement. Le degré de recouvrement, noté θ , est un terme sans dimension représentant le rapport entre le nombre de molécules adsorbées par unité d'aire et le nombre total de molécules nécessaire pour former une monocouche. Il peut se calculer à l'aide de l'équation suivante :

$$\theta = \frac{(C_{ini} - C_{eq}) \cdot V \cdot A \cdot Na}{m \cdot S} \quad (\text{III.1})$$

Avec C_{ini} la concentration initiale en tensioactif [mol/L], C_{eq} la concentration à l'équilibre en tensioactif [mol/L], V le volume de solution [L], A l'encombrement d'une molécule de tensioactif pris dans l'état condensé [m²], Na le nombre d'Avogadro [mol⁻¹], m la masse de solide [g] et S la surface spécifique du solide [m²/g].

Considérons tout d'abord le cas idéal d'**une surface homogène**, l'équation d'équilibre peut s'écrire de la manière suivante :

$$kT \cdot \log C_e = -\overline{\varphi_a} - kT \cdot \log W_a + kT \cdot \log \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right] \quad (\text{III.2})$$

Avec k la constante de Boltzmann, T la température absolue, C_e la concentration à l'équilibre, $\overline{\varphi_a}$ le travail différentiel de désorption par molécule, θ le degré de recouvrement, $k \cdot \log \left[\frac{\theta}{1 - \theta} \right]$ l'entropie différentielle de configuration par molécule, $k \cdot \log W_a$ la somme des autres termes entropiques.

A partir de l'équation (III.2), il est alors possible de retrouver l'expression de l'équation de Langmuir sous plusieurs hypothèses :

- L'adsorption des molécules est réalisée en une monocouche,
- Il n'y a pas de liaisons latérales entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir peut alors s'écrire :

$$\theta = \frac{C_e}{(1/B) + C_e} \quad (\text{III.3})$$

Avec $B = W_a \cdot \exp(\varphi_a^0/kT)$ où φ_a^0 représente le travail nécessaire pour rompre une liaison adsorbat-adsorbant.

Si $\theta \ll 1$ alors $C_e \ll 1/B$, on retrouve alors l'expression de la loi de Henry :

$$\theta = B \cdot C_e \quad (\text{III.4})$$

Les surfaces homogènes sont un cas idéal. En effet, les minéraux naturels présentent des multitudes de « défauts » à leur surface : des défauts cristallins, des dislocations, de la rugosité et autres. Par conséquent, il est nécessaire de considérer une **surface hétérogène**.

Celle-ci peut être représentée par la somme de surfaces homogènes i dont l'équation d'équilibre s'écrit alors :

$$kT \cdot \log C_e = -\overline{\varphi_{a,i}} - kT \cdot \log W_a + kT \cdot \log \left[\frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \right] \quad (\text{III.5})$$

Plusieurs conclusions sont à retenir de cette étude [128] :

- Les domaines homogènes se remplissent par ordre énergétique décroissant : les molécules se fixent sur les sites sur lesquels elles ont le plus d'affinité (liaisons normales fortes) et ainsi de suite par affinité décroissante.
- La condensation bidimensionnelle est possible lorsque :
 - $\omega > 4kT$ avec ω représentant la somme des énergies latérales par molécule lorsque la couche adsorbée est dans son état d'empilement compact ;
 - Le nombre de groupements CH_2 est supérieur à 8 dans la chaîne hydrocarbonée.

Lorsque ces conditions sont réunies, la forme des isothermes dépend à la fois des valeurs des aires des différents domaines homogènes, et donc, de l'hétérogénéité superficielle de l'adsorbant, et des valeurs des énergies normales adsorbat-adsorbant des différents domaines homogènes.

- Pour des tensioactifs ayant la même partie polaire mais des chaînes aliphatiques de différentes longueurs, les isothermes d'adsorption doivent se superposer dans le plan $(\theta, \Delta\mu)$ où $\Delta\mu = kT \cdot \log(C_e/CMC)$.
- Il est possible d'étudier la distribution des centres actifs en dérivant l'isotherme expérimentale et ainsi de remonter à l'hétérogénéité superficielle du solide.
- La formation d'une monocouche condensée à la surface du solide rend la surface quasi homogène favorable à la formation d'une deuxième couche lorsque cela est possible. La présence d'une marche verticale sur l'isotherme d'adsorption vient de la condensation bidimensionnelle. Chaque marche traduit le remplissage d'un domaine. Ces marches peuvent être linéarisées dans certains cas, notamment en fonction de l'échantillon choisi

pour l'essai. La forme d'une isotherme sur une surface hétérogène ne peut se rapporter à un type précis.

- Le broyage est important dans le sens où il tend à diminuer la proportion des sites à fortes énergies.

Ainsi, ce modèle permet d'expliquer les isothermes d'adsorption à marches : chaque marche correspond au remplissage d'un domaine énergétique. Dans la suite de cette étude les isothermes d'adsorption seront tracées dans le plan (Quantité adsorbée [mol/m^2], C_{eq}/CMC [-]) afin de mettre en évidence les énergies d'interaction entre les molécules et la surface. Nous avons choisi de ne pas représenter le degré de recouvrement θ car, l'erreur faite sur l'encombrement du tensioactif peut modifier l'allure des isothermes.

2.2. Théorie des hemimicelles ou admicelles

La **théorie des hemimicelles** a été avancée par Gaudin et Fuerstenau [138,139]. D'après ces auteurs, aux faibles concentrations d'équilibre la couche adsorbée est très diluée puis, aux fortes concentrations d'équilibre les ions s'associent par l'intermédiaire des interactions entre les chaînes hydrocarbonées. Cette théorie est controversée dans la thèse de J-E Poirier [74] car, l'équation de Stern utilisée suppose trois hypothèses :

- La surface est homogène, ce qui est un cas idéal ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées ;
- Cette équation est valable pour de faibles valeurs de degrés de recouvrement.

De plus, aucune précision n'est apportée sur le fait que la concentration à partir de laquelle la couche se densifie varie selon l'adsorbant ; que l'enthalpie de transfert d'un groupe CH_2 de la phase adsorbée vers la phase aqueuse ne varie pas selon l'endroit où on se situe sur l'isotherme ; et également, sur les formes variées des isothermes. Toutefois, il est à retenir de cette théorie que la densité de la couche adsorbée augmente à partir d'une certaine valeur de la concentration.

Un second modèle d'adsorption de tensioactifs sur une surface solide est la **théorie des admicelles** introduite par Harwell *et al.* [140,141] pour qui le terme de « hemimicelles » correspondrait davantage à une moitié de micelle et n'est donc pas approprié. Aux faibles concentrations d'équilibre, les tensioactifs s'adsorbent sur le solide essentiellement par l'intermédiaire d'interactions entre la chaîne hydrocarbonée et la surface. Par conséquent, l'adsorption sera plus importante lorsque le tensioactif possède une longue chaîne. Lorsque la concentration à l'équilibre augmente, les tensioactifs s'agrègent pour former des admicelles à la surface, des agrégats qui se présentent sous forme de bicouche. Ils apparaissent de la même manière que les micelles

apparaissent en solution, c'est-à-dire afin de réduire les contacts entre les chaînes hydrophobes de la molécule et l'eau. Lorsque la CMC est atteinte, la surface du solide est entièrement recouverte de molécules, l'isotherme atteint alors un plateau. La Figure 36 représente la schématisation de la théorie des admicelles selon Harwell *et al.* [141].

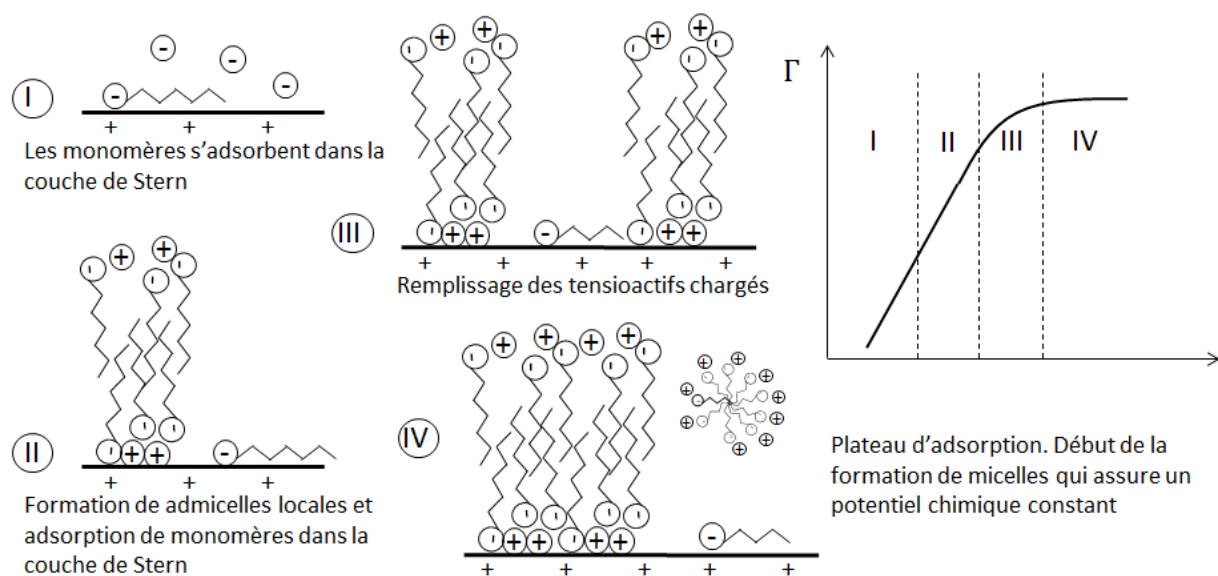


Figure 36. Représentation schématique de l'adsorption de tensioactifs selon l'hypothèse des admicelles, d'après Harwell *et al.* [141]

L'adsorption de tensioactifs sous la forme de bicouche à la surface de solides (alumine, membrane en polycarbonate) a également été avancée dans d'autres études [142,143].

3. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire afin d'atteindre un état d'équilibre. La thèse de De Rozieres [144], a été consacrée à l'étude de la cinétique d'adsorption de tensioactif anionique sur la kaolinite. Il conclut que l'adsorption du tensioactif conduit à un équilibre en quelques heures. Toutefois, les données sont gênées par une augmentation de la rétention de l'argile en fonction du temps, attribuée à une dissolution de la kaolinite en présence du tensioactif. En effet, au bout de quelques semaines, la rétention du tensioactif par l'argile peut être multipliée par 4 ou 5. Les remarques faites dans la thèse de J-E Poirier [74] montrent que l'équilibre d'adsorption devrait être atteint en 2 ou 3 heures mais cette étude doit être réalisée par la méthode des restes. En effet, une étude faite par Rouquerol *et al.* [145], montre que l'équilibre est atteint en moins d'une minute lorsque celui-ci est mesuré par la méthode des restes, c'est-à-dire lorsqu'il représente la quantité de molécules adsorbées par unité de temps. Ce temps d'équilibre est bien plus long lorsqu'il est mesuré par microcalorimétrie, environ 35 minutes. Cependant, il est

nécessaire de rappeler que la microcalorimétrie mesure également le réarrangement des particules à la surface ce qui explique la différence des temps d'équilibre mesurés par ces deux méthodes [74]. D'après Cases [128], 30 min à 2 h serait le temps suffisant à la formation d'une monocouche.

En ce qui concerne notre système d'étude, une étude préliminaire a montré que l'AOT s'adsorbe en moins de 45 minutes à la surface de la kaolinite en milieu acide mais, les particules solides resteront au contact des solutions de tensioactifs 16 heures afin de s'assurer d'avoir bien atteint un état d'équilibre.

L'étude de l'adsorption de molécules à la surface de solide peut s'avérer très complexe par la diversité des interactions pouvant intervenir et la multitude de paramètres pouvant influencer ce mécanisme (variation de pH, de la force ionique, ou même différence de broyage du solide). La théorie de la condensation bidimensionnelle évoquée dans les travaux de J-M Cases [128-130] est celle retenue dans cette étude afin d'interpréter la forme des isothermes. Enfin, la cinétique d'adsorption semble assez rapide, certainement moins d'une heure mais, 16 heures de mélange seront préconisées pour s'assurer d'avoir atteint un état d'équilibre.

II. LES ISOTHERMES DE RETENTION

Dans le système étudié, les charges de l'adsorbant et de l'adsorbat sont négatives, à pH neutre. Par conséquent les interactions électrostatiques existantes dans ce système sont répulsives. C'est pourquoi, le pH est un paramètre essentiel à étudier afin de modifier la charge superficielle de l'adsorbant. Les isothermes des tensioactifs anioniques (AOT et SDBS) sur les argiles (kaolinite et illite) ont été réalisées à l'aide de la méthode des restes.

1. LA METHODE DES RESTES

La méthode des restes est utilisée pour déterminer la quantité de molécules adsorbées sur les surfaces solides.

Protocole expérimental

Dans cette étude, différentes solutions de tensioactifs ont été préparées à différentes concentrations, en dessous et au-dessus de la CMC. Ces solutions, d'une concentration connue (C_{ini}), sont préparées en diluant une solution mère. La solution mère d'AOT est préparée la veille puis, placée à l'étuve à 40 °C afin de s'assurer de la dissolution du tensioactif. Concernant le SDBS, la

solution mère est préparée la veille mais, laissée à température ambiante. Le pH des solutions est ajusté par ajout de soude (NaOH) ou d'acide chlorhydrique (HCl).

Ensuite, un volume de 10 mL de solution de tensioactif est mélangé avec un volume de suspension d'argile dont la concentration en particules a été déterminée préalablement par séchage et pesée, afin d'obtenir un rapport entre la masse d'argile sèche et la masse de solution aqueuse, d'environ 1 %_w ou 2 %_w, selon les cas. Afin de déterminer la concentration en argile dans la suspension, la suspension est séchée une nuit à l'étuve à 110 °C.

La fraction volumique d'argile dans la suspension est ensuite déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\Phi_{vol,arg} = \frac{m_{arg}}{m_{arg} + m_{eau} \cdot \frac{\rho_a}{\rho_{eau}}} \quad (III.6)$$

Avec m_{arg} la masse d'argile [g], m_{eau} la masse d'eau [g], ρ_a la masse volumique de l'argile [g/cm³] ($\rho_{kaol} = 2.62 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{illite} = 2.7 \text{ g/cm}^3$), ρ_{eau} la masse volumique de l'eau [g/cm³].

Les mélanges entre la suspension et la solution de tensioactif ainsi réalisés sont directement introduits dans les tubes de centrifugation puis, placés sous agitation pendant 16 heures.

Ce temps écoulé, les préparations sont alors centrifugées à 10 000 g pendant 20 min afin de séparer la phase solide et la phase liquide. Le surnageant récupéré est filtré à 0.20 µm, à l'aide de filtres seringues en cellulose régénérée (Interchim) afin de s'assurer qu'aucune particule solide ne se trouve dans la phase aqueuse. Dans cette phase aqueuse se trouvent les molécules qui n'ont pas été adsorbées à la surface du minéral. La concentration de cette phase (C_{eq}) est dosée à l'aide des techniques détaillées en annexe 5 : le dosage hyamine colorimétrique, la chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour les pH non basiques et, concernant les solutions en milieu alcalin, les solutions ont été dosées au Carbone Organique Total (COT). La quantité adsorbée à la surface des particules est ensuite calculée en faisant la différence entre la concentration initiale et la concentration à l'équilibre. Afin de se placer dans les bonnes unités, la quantité adsorbée est déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_{ads} = \frac{(C_{ini} - C_{eq}) \cdot V}{S_p \cdot m_{argile}} \quad (III.7)$$

Avec Q_{ads} la quantité de molécules organiques adsorbées [mol/m²], C_{ini} la concentration initiale en tensioactifs [mol/L], C_{eq} la concentration à l'équilibre en tensioactifs [mol/L], V le volume de la solution [L], S_p la surface spécifique [m²/g] et m_{argile} la masse d'argile sèche [g].

Les isothermes ont été réalisées à la température ambiante du laboratoire.

Une étude préalable sans argile, uniquement avec les solutions de tensioactifs, a permis de s'assurer qu'il n'y avait pas de perte du tensioactif au cours de ce protocole, ni par adsorption sur les tubes de centrifugation, ni à l'étape de la filtration.

Précision de la méthode des restes

Il est important de déterminer la précision attendue par cette méthode. Le calcul du minorant de l'incertitude relative de la quantité adsorbée exposé ci-dessous, est détaillé dans la thèse de J-E Poirier [74].

D'après l'équation (III.7), l'erreur relative de la quantité adsorbée peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\Delta Q_{ads}}{Q_{ads}} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta C_{ini}}{(C_{ini} - C_{eq})} + \frac{\Delta C_{eq}}{(C_{ini} - C_{eq})} \quad (III.8)$$

La surface spécifique est constante donc le terme correspondant à la variation de la surface spécifique est nul.

Ensuite, le terme $\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta C_{ini}}{(C_{ini} - C_{eq})}$ est de l'ordre de 10^{-3} . Par conséquent ce terme est négligeable devant $\frac{\Delta C_{eq}}{(C_{ini} - C_{eq})}$. L'incertitude relative de la quantité adsorbée est donc minorée de la manière suivante :

$$\frac{\Delta Q_{ads}}{Q_{ads}} \leq \frac{\Delta C_{eq}}{(C_{ini} - C_{eq})} \quad (III.9)$$

Le terme ΔC_{eq} correspond à l'erreur expérimentale faite sur la mesure de la concentration à l'équilibre. Il est calculé de la manière suivante :

$$\Delta C_{eq} = x\% \cdot C_{eq} \quad (III.10)$$

Avec $x\%$ représentant l'erreur relative à la méthode expérimentale utilisée pour déterminer la concentration à l'équilibre.

Cette relation met en évidence que lorsque le plateau de l'isotherme est atteint, c'est-à-dire, lorsque la différence $C_{ini} - C_{eq}$ est constante, plus la valeur de la concentration à l'équilibre sera importante et plus l'incertitude sera grande. Cette méthode est moins précise lorsque les valeurs de concentration initiale et concentration à l'équilibre sont proches.

On note ici l'importance de mesurer la concentration à l'équilibre avec précision.

2. RETENTION DE L'AOT SUR LA KAOLINITE

2.1. Isothermes de rétention de l'AOT sur la kaolinite

Comme cela a été détaillé au chapitre II, les charges des particules d'argiles sont dépendantes du pH, par la présence de sites amphotères sur les faces latérales. L'influence de ce paramètre sur l'adsorption de molécules anioniques met donc en évidence l'influence des sites de bords.

La Figure 37 représente les isothermes de rétention de l'AOT sur la kaolinite à différents pH et différents rapports S/L.

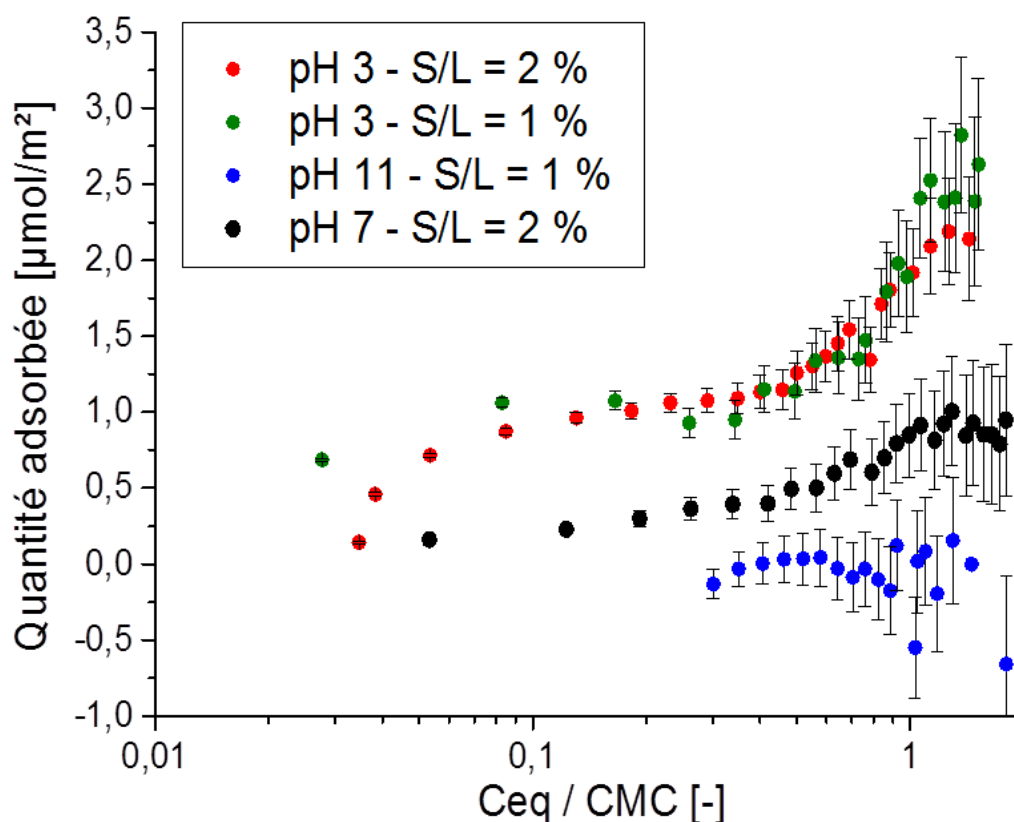


Figure 37. Isothermes de rétention de l'AOT sur la kaolinite à différents pH

Les comportements diffèrent selon le pH.

Milieu basique

Tout d'abord, en milieu basique l'adsorption est négligeable. En effet, la particule de kaolinite est chargée négativement dans ces conditions. Par conséquent, les interactions avec le tensioactif anionique sont principalement répulsives.

Milieu neutre

Le pH des solutions à l'équilibre a été mesuré à l'aide de papier pH et reste inchangé, environ 6-7. Dans ces conditions, le tensioactif s'adsorbe sur la surface de la kaolinite, bien que l'on soit au-dessus du point de charge nulle de la kaolinite. Des charges positives sont certainement toujours présentes sur les faces latérales des particules, les tensioactifs anioniques peuvent donc s'adsorber par l'intermédiaire de ces charges positives.

Milieu acide

La rétention la plus importante est celle observée sur les isothermes en milieu acide. Le pH des solutions à l'équilibre a été mesuré à l'aide d'une sonde pH et est compris entre 3.8 et 4. Les isothermes réalisées à deux ratios S/L différents (1 %w et 2 %w) se superposent permettant d'affirmer que le phénomène de rétention mis en jeu est bien de l'adsorption.

De plus, la forme des isothermes a été identifiée comme étant des isothermes à deux plateaux. La quantité adsorbée au second plateau est environ le double de celle adsorbée au premier plateau. L'estimation de l'aire occupée par le tensioactif à la surface du minéral peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$S = Na \cdot \Gamma \cdot A_{AOT} \quad (\text{III.11})$$

Avec Na le nombre d'Avogadro [mol^{-1}], Γ la quantité adsorbée [mol/g], A_{AOT} l'aire occupée par une molécule de tensioactif [m^2].

En considérant une aire occupée par une molécule d'AOT de $57 \text{ \AA}^2$ [118], la quantité adsorbée au second plateau est de $15.4 \text{ m}^2/\text{g}$, bien inférieure à la surface spécifique totale de $21 \text{ m}^2/\text{g}$ (Chapitre II). La surface spécifique des faces latérales de la kaolinite KGa-2 a été évaluée à $3.9 \text{ m}^2/\text{g}$ par adsorption d'argon [146]. Dans le cas des particules de kaolinite, les charges sont principalement portées sur les faces latérales, par conséquent, les échanges minéral-solution d'origine électrostatiques se feront par l'intermédiaire des liaisons des faces latérales [147]. Une possible interprétation de cette isotherme est qu'au premier plateau une monocouche de tensioactif se formerait sur les faces latérales des particules de kaolinite chargées positivement puis, au second plateau, les tensioactifs se réarrangeraient afin de former des bicouches sur les faces latérales. Le fait que le calcul réalisé à partir de l'équation (III.11) ne donne pas exactement deux fois la surface spécifique latérale laisse penser qu'il pourrait y avoir de l'adsorption sur les faces basales par l'intermédiaire du contre ion, comme cela était le cas dans la thèse de J-E Poirier [74]. De plus, l'erreur faite sur l'aire occupée par une molécule de tensioactif influence grandement ce calcul.

Ainsi, l'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide peut être scindée en quatre étapes, selon la forme de l'isotherme, schématisées sur la Figure 38.

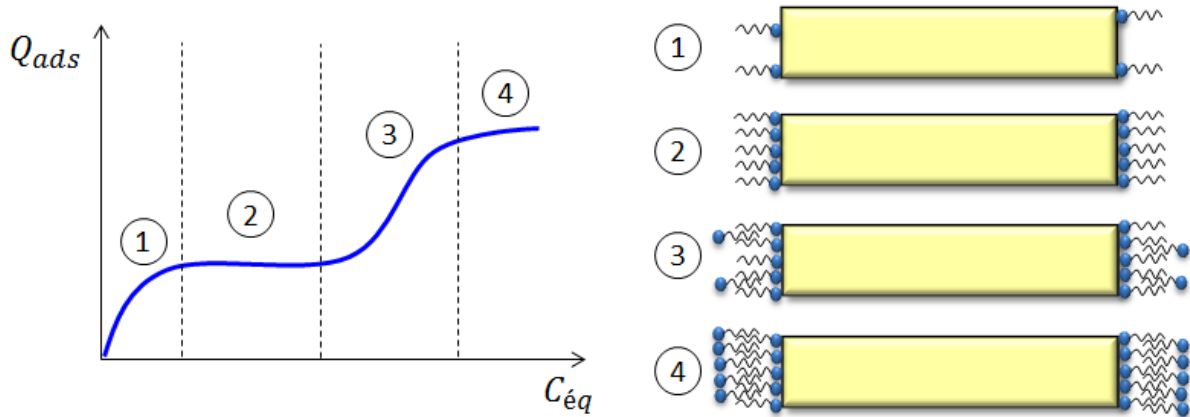


Figure 38. Schématisation du processus d'adsorption des tensioactifs à la surface de la kaolinite en lien avec la forme de l'isotherme d'adsorption en milieu acide

Une telle interprétation de la forme des isothermes à deux plateaux a déjà été établie dans le cadre de l'adsorption du SDBS sur un kaolin [148] à des pH plus élevés 4.6-4.9. D'autres isothermes d'adsorption à marches ont été observées dans l'étude de l'adsorption de tensioactifs non-ioniques sur la kaolinite dont l'adsorption se fait dans ce cas par l'intermédiaire des faces basales [149].

Réversibilité

L'étude la réversibilité permet de déterminer si l'adsorption est de nature physique (adsorption réversible) ou de nature chimique (adsorption irréversible). Les suspensions de kaolinite ont été mises en contact avec une solution d'AOT de manière à se placer au deuxième plateau de l'isotherme d'adsorption et donc de saturer la surface. Une fois ce premier équilibre atteint, les tubes sont centrifugés afin de séparer la solution à l'équilibre de la phase solide. Ensuite, un volume différent (V_i) est prélevé pour chaque tube i et un volume V_i de solvant est injecté dans chaque tube i afin de diluer la concentration de la solution. Cette nouvelle concentration est notée $C_{ini,2}$. Le mélange est mis sous agitation pendant environ 16 h afin d'atteindre un second équilibre. Les tubes sont de nouveau centrifugés et la phase liquide est dosée afin de déterminer la concentration à l'équilibre ($C_{éq,2}$).

La quantité de tensioactif désorbée est exprimée de la manière suivante en reprenant les mêmes notations que l'équation (III.7) :

$$Q_{des} = \frac{(C_{éq,2} - C_{ini,2}) \cdot V}{m_{argile} \cdot S_p} \quad (III.12)$$

La quantité adsorbée est ensuite déterminée en faisant la différence entre la quantité adsorbée au premier état d'équilibre et la quantité désorbée. La Figure 39 représente les isothermes d'adsorption de l'AOT en milieu acide ainsi que l'isotherme de désorption en milieu acide (points bleus).

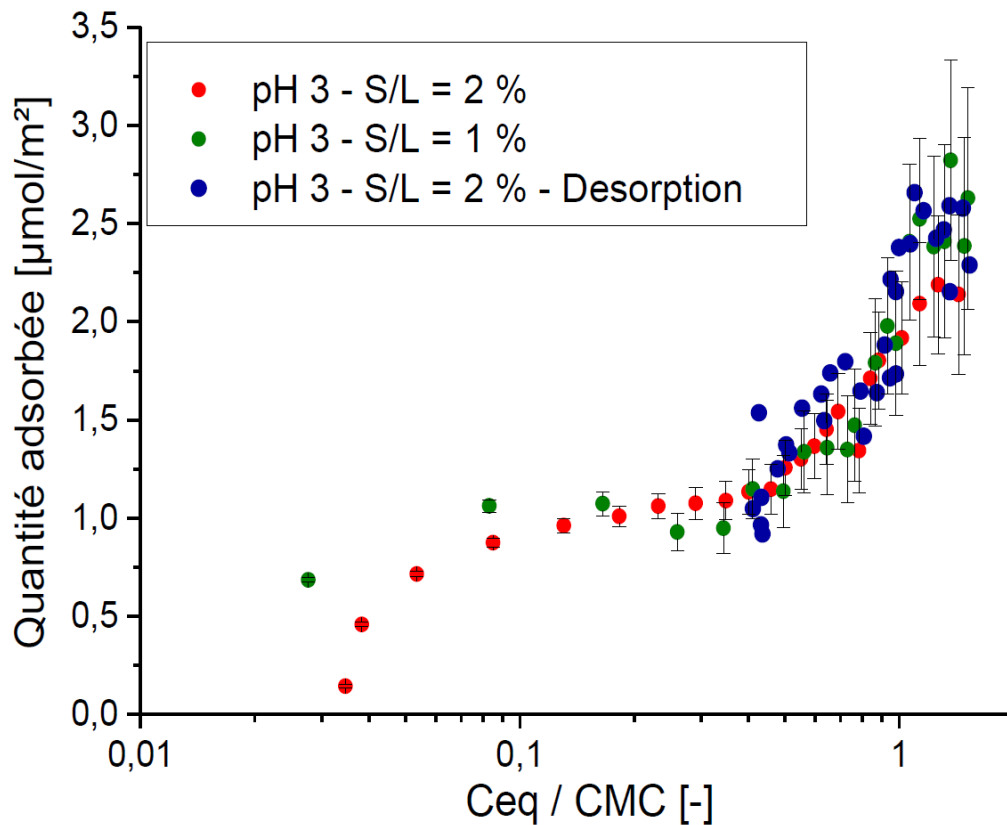


Figure 39. Isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide ainsi que l'isotherme de désorption (points bleus)

Les courbes se superposent, l'adsorption est donc réversible. On peut en déduire que les interactions mises en jeu lors de l'adsorption sont de nature physique.

2.2. Expériences de partition

Selon l'hypothèse émise au paragraphe précédent, les molécules formant une monocouche au premier plateau voient alors leur partie hydrophobe exposée au solvant ce qui rendrait la surface de la particule hydrophobe. Au second plateau, la surface de la particule redeviendrait hydrophile par la présence d'une bicouche exposant dans ce cas, la partie hydrophile du tensioactif au solvant (Figure 38). Des expériences de partition ont alors été menées et les photographies sont exposées sur la Figure 40. Un solvant apolaire a été ajouté à trois échantillons :

- 1^{er} échantillon contient la suspension de kaolinite dans de l'eau avec ajout de soude ou d'acide chlorhydrique afin de fixer le pH.
- 2nd échantillon contient la suspension de kaolinite dans une solution d'AOT, à une concentration inférieure à la CMC, dans les conditions du premier plateau de l'isotherme d'adsorption.
- 3^{ème} échantillon contient la suspension de kaolinite dans une solution d'AOT, à une concentration supérieure à la CMC, dans les conditions du second plateau de l'isotherme d'adsorption.

Ces trois échantillons ont été préparés à trois pH différents : à pH 3 (Figure 40-A), à pH 11 (Figure 40-B) et à pH neutre (Figure 40-C). La concentration en argile ne varie pas et est fixée à 10 g/L dans chaque échantillon. La phase supérieure constitue la phase cyclohexane et la phase inférieure correspond à la phase aqueuse dans chaque flacon.

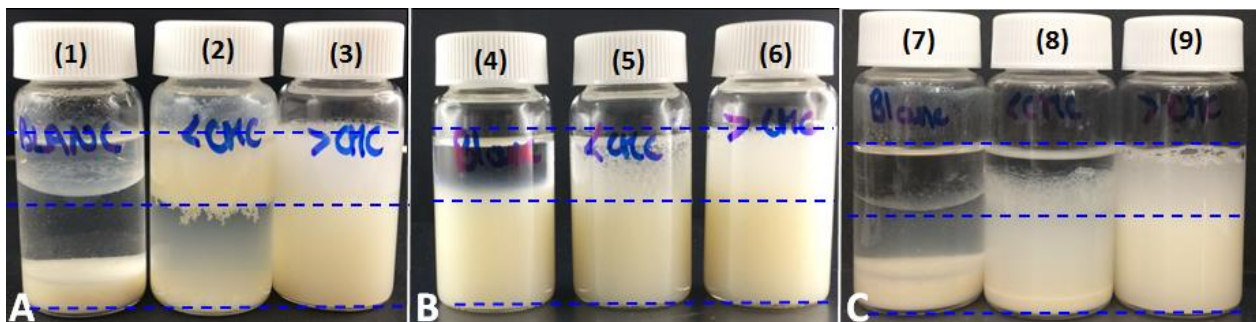


Figure 40. Expériences de partition de la kaolinite : une suspension de kaolinite à pH 3 (1) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT inférieure à la CMC, à pH 3 (2) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT supérieure à la CMC, à pH 3 (3) ; une suspension de kaolinite à pH 11 (4) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT inférieure à la CMC à pH 11 (5) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT supérieure à la CMC à pH 11 (6) ; une suspension de kaolinite à pH 7 (7) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT inférieure à la CMC à pH 7 (8) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT supérieure à la CMC à pH 7 (9). La phase supérieure correspond à la phase cyclohexane et la phase inférieure correspond à la phase aqueuse.

Milieu acide (Figure 40-A)

En milieu acide, dans le premier échantillon, sans tensioactif, les particules de kaolinite restent dans la phase aqueuse ce qui signifie que la surface des particules est hydrophile. Dans le second échantillon les particules se placent dans la phase cyclohexane ce qui témoigne du caractère hydrophobe des surfaces des particules. Enfin, dans le dernier échantillon, les particules restent dans la phase aqueuse, les surfaces redeviennent alors hydrophiles. Dans ce dernier cas, la phase cyclohexane est constituée de mousse liée à la présence du tensioactif.

Ces observations sont en accord avec l'hypothèse émise : au premier plateau de l'isotherme les tensioactifs s'adsorbent en monocouche sur les faces latérales rendant la surface hydrophobe puis, au second plateau les tensioactifs s'adsorbent en bicouche redonnant un caractère hydrophile à la surface des particules.

L'adsorption de tensioactifs modifiant la mouillabilité de la surface des particules est un procédé utilisé notamment dans la flottation des minerais [128]. L'étude du changement de mouillabilité des surfaces de kaolinite en présence de tensioactif anionique, le Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) a été étudié par Bi *et al.* [105] pour des applications dans le domaine de l'EOR. D'après leurs mesures, les particules sont hydrophobes avant la CMC puis, deviennent hydrophiles à partir des concentrations en tensioactifs supérieures à la CMC, tout comme cela semble être le cas lors de nos expériences. La théorie avancée par les auteurs est que le tensioactif s'adsorbe par la chaîne alkyle sur les parties hydrophobes de la kaolinite puis, une fois la CMC atteinte, les tensioactifs adsorbés formeraient alors une monocouche exposant la tête polaire au solvant et rendant alors la surface hydrophile. Ce mécanisme d'adsorption ne correspond pas à celui que nous supposons mais, le changement de mouillabilité des surfaces observé est en accord avec nos observations. D'autres études montrant un changement de mouillabilité des surfaces par adsorption de tensioactifs ont été menées, notamment dans la cadre de l'adsorption de tensioactifs non ioniques sur des hydroxydes de fer [150], ou l'adsorption de tensioactifs non-ioniques et anioniques sur de la silice [151], ou encore l'adsorption de tensioactifs anioniques sur de l'alumine [152]. Dans cette dernière étude il est bien précisé que la mouillabilité des minéraux ne dépend pas uniquement de la quantité de tensioactifs adsorbés mais, également de la conformation des molécules adsorbées à la surface.

Milieu basique (Figure 40-B)

En milieu basique, quelle que soit la concentration en tensioactif dans l'échantillon, les particules de kaolinite restent dans la phase aqueuse. D'après l'isotherme (Figure 37), les tensioactifs ne s'adsorbent pas à la surface de la particule dans ces conditions. Par conséquent, il est normal de n'observer aucun changement sur la mouillabilité de la surface.

On peut noter sur la Figure 40-B l'influence du pH sur la stabilité des suspensions. En effet, en milieu basique les suspensions restent stables dans les trois échantillons tandis qu'aux autres pH, sans la présence de fortes concentrations en tensioactifs dans l'échantillon, les particules sédimentent. Ce phénomène sera abordé plus en détails dans le chapitre IV.

Milieu neutre (Figure 40-C)

Tout comme en milieu basique, quel que soit la concentration en tensioactif dans l'échantillon, les particules restent dans la phase aqueuse. D'après l'isotherme, dans ce cas les tensioactifs s'adsorbent en faible quantité sur la surface de la kaolinite certainement en raison de la présence de quelques charges positives mais, cette faible adsorption ne semble pas suffisante pour modifier la mouillabilité de la surface.

Dans le but d'obtenir des informations sur la conformation des molécules adsorbées à la surface des minéraux des analyses en spectroscopie IR-ATR ont été réalisées sur les culots des centrifugations en milieu acide, c'est-à-dire sur les particules d'argiles dont la surface est saturée par des tensioactifs adsorbés. Les résultats obtenus, placés en annexe 6 pour une meilleure visibilité, ne nous ont pas permis d'obtenir des conclusions sur l'arrangement des molécules à la surface.

La forme de l'isotherme d'adsorption en milieu acide laisse penser que les molécules d'AOT s'adsorbent en monocouche sur les faces latérales des particules de kaolinite puis, en bicouche à partir des concentrations supérieures à la CMC. Cette hypothèse est confortée par les observations faites à l'aide des expériences de partition. A pH neutre, les tensioactifs sont adsorbés mais, en faible quantité certainement par l'intermédiaire de quelques charges positives restant à la surface. Enfin, à pH basique, l'adsorption des tensioactifs est quasi nulle n'impactant pas la mouillabilité des surfaces. On peut alors s'interroger : ce comportement est-il identique pour tous les minéraux argileux ? Nous nous sommes alors intéressés à l'illite.

3. RETENTION DE L'AOT SUR L'ILLITE

Un travail similaire à celui réalisé sur la kaolinite a été mené sur les suspensions d'illite.

3.1. Isothermes de rétention de l'AOT sur l'illite

Les isothermes de rétention de l'AOT sur l'illite sont représentées sur la Figure 41. En milieu acide, le pH des suspensions d'illite a été fixé à 3 avant d'être mélangées avec les solutions de tensioactifs car, des premières expériences réalisées sans ajustement du pH de la suspension ont montré qu'il n'y avait pas d'adsorption. Le pH des solutions à l'équilibre a été mesuré à environ 6.5 - 7. Sans ajustement du pH de la suspension, on se place au-dessus du point de charge nulle et on n'observe pas d'adsorption dans ces conditions.

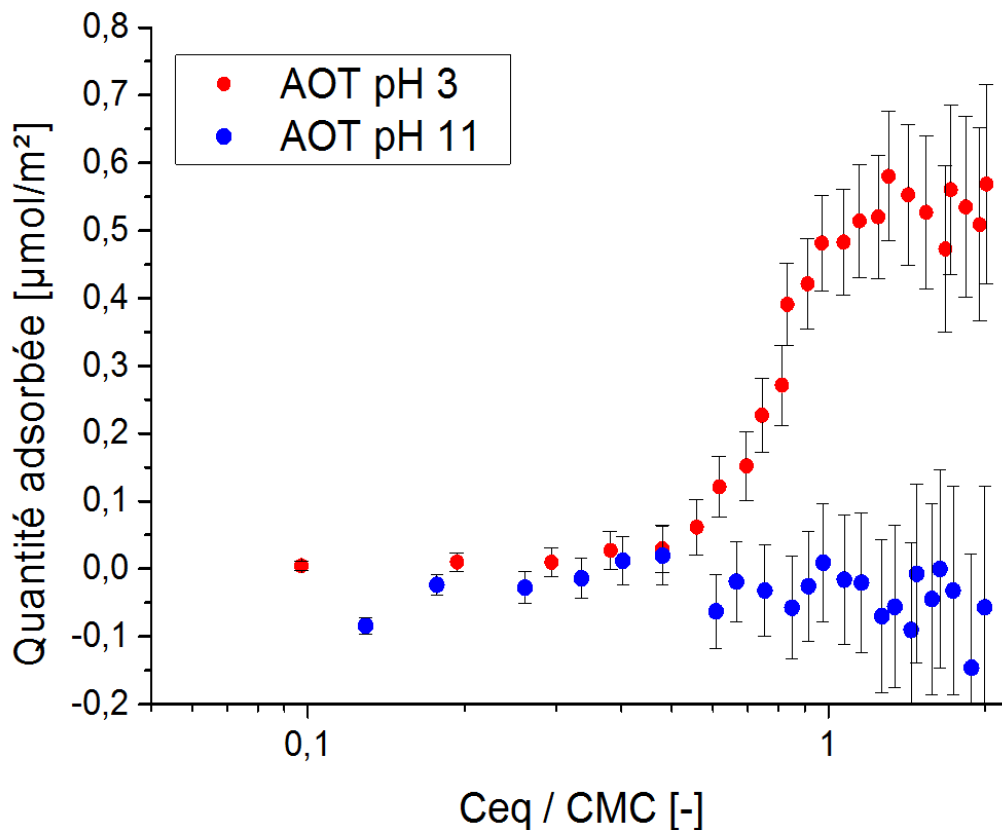


Figure 41. Isothermes de rétention de l'AOT sur l'illite en milieu acide et basique

Tout comme pour la kaolinite, le comportement est très différent selon le pH.

Milieu basique

En milieu basique, le tensioactif ne s'adsorbe pas à la surface de l'illite tout comme pour la kaolinite. Cela est cohérent car, on se situe au-dessus du point de charge nulle de cette argile, toutes les charges à la surface sont donc négatives. Tout comme cela était le cas pour la kaolinite, les interactions avec un tensioactif anionique sont répulsives dans ces conditions.

Milieu acide

En milieu acide, l'adsorption est bien plus importante mais, la forme de l'isotherme diffère de celle obtenue pour la kaolinite. En effet, en ce qui concerne l'illite, l'isotherme a une forme d'isotherme à un plateau qui amène à penser que les tensioactifs s'adsorbent en monocouche sur les faces latérales des particules au plateau. Tout comme pour la kaolinite le calcul de l'aire occupée par le tensioactif au plateau de l'isotherme à l'aide de l'équation (III.11) conduit à une surface de 24 m²/g. En considérant que la surface des faces latérales constitue environ 22 % de la surface totale [86], soit environ 29 m²/g, on peut considérer que les tensioactifs recouvrent les faces latérales des particules d'illite au plateau de l'isotherme.

On peut alors s'interroger : qu'est-ce qui explique que dans le cas de la kaolinite les tensioactifs formeraient une bicouche sur les faces latérales et pas dans le cas de l'illite ?

En ce qui concerne la kaolinite, la monocouche sur les faces latérales apparaît pour des concentrations bien inférieures à la CMC. Les tensioactifs ont alors la possibilité de se réarranger et de former une seconde couche condensée à partir de la CMC. En ce qui concerne l'illite, la formation de la monocouche se fait proche de la CMC, les tensioactifs ne peuvent alors plus se réarranger à ce stade et forment une monocouche à la surface. Toutefois, cette configuration n'est pas stable car, les parties hydrophobes des molécules adsorbées ne souhaitent pas rester au contact de l'eau et risquent donc de s'assembler entre elles. Les particules d'illite s'assembleraient alors par l'intermédiaire des interactions hydrophobes des tensioactifs adsorbés ce qui entraînerait l'agrégation des particules solides, comme cela est schématisée sur la Figure 42.

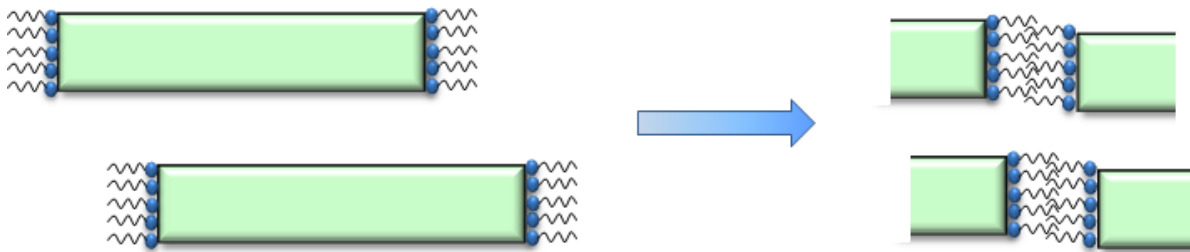


Figure 42. Schématisation de l'agrégation des particules d'illite par interaction entre les monocouches de tensioactifs adsorbés – Vue de coupe

Le pH des solutions à l'équilibre a été mesuré à l'aide d'un pH mètre entre 4.5 et 5.

3.2. Expériences de partition

Les expériences de partition ont également été réalisées dans le cas de l'illite. Les photographies sont exposées sur la Figure 43. Tout comme pour la kaolinite trois échantillons ont été préparés : un échantillon sans tensioactif, un échantillon contenant une concentration en tensioactifs inférieure à la CMC et un échantillon contenant une concentration en tensioactif supérieure à la CMC. Ces trois échantillons ont été préparés à la fois en milieu acide, à pH 3 (Figure 43-A), et en milieu basique, à pH 11 (Figure 43-B). Tout comme pour la kaolinite, la concentration en argile est fixée à 10 g/L dans chaque échantillon.

Quel que soit le pH et quelle que soit la concentration en tensioactif dans l'échantillon, les particules d'illite restent dans la phase aqueuse. En milieu basique, cela semble cohérent car, d'après l'isotherme (Figure 41) les tensioactifs ne s'adsorbent pas dans ces conditions, ils ne modifient donc pas la surface des particules.

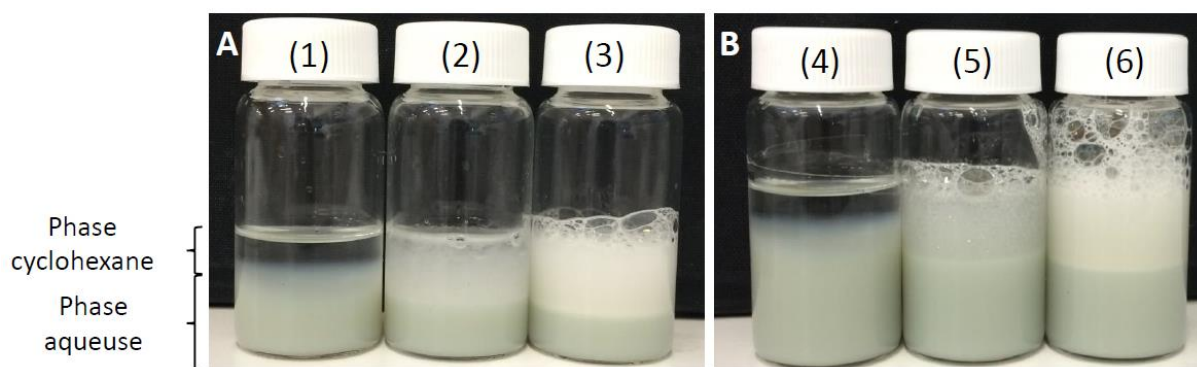


Figure 43. Expériences de partition de l'illite : illite à pH 3 (1), illite à pH 3 avec une concentration d'AOT inférieure à la CMC (2), illite à pH 3 avec une concentration en AOT supérieure la CMC (3), illite à pH 11 (4), illite à pH 11 avec une concentration d'AOT inférieure à la CMC (5), illite à pH 11 avec une concentration en AOT supérieure la CMC (6).

En ce qui concerne le milieu acide, l'isotherme montre que les tensioactifs s'adsorbent et d'après l'hypothèse émise, ils formeraient une monocouche sur les faces latérales de l'illite au plateau. Dans ce cas, en suivant le même raisonnement que pour la kaolinite, la partie hydrophobe du tensioactif est exposée au solvant et devrait alors rendre la surface de la particule hydrophobe pour des concentrations en tensioactifs supérieures à la CMC. On devrait alors voir les particules d'illite dans la phase cyclohexane dans l'échantillon (3) sur la Figure 43-A mais, il n'en est rien. En réalité, la surface de l'illite est bien plus hydrophile que celle de la kaolinite [153]. En effet, l'illite possède une charge permanente négative due aux substitutions isomorphiques au sein du feuillet, contrairement à la kaolinite. Par conséquent, des cations hydratés sont susceptibles de se placer à proximité de la surface des particules d'illite, rendant la surface hydrophile. L'adsorption des tensioactifs en monocouche sur les faces latérales ne suffirait pas à rendre la surface entièrement hydrophobe. Tandis que dans le cas de la kaolinite l'adsorption sur les faces latérales suffirait à modifier la mouillabilité de la surface.

Le mécanisme d'adsorption de l'AOT sur l'illite en milieu acide n'est pas identique à celui sur la kaolinite. Dans le cas de l'illite, la forme de l'isotherme à un plateau laisse penser que le tensioactif s'adsorberait en monocouche sur les faces latérales des particules. La mouillabilité de la surface des particules n'est pas affectée par cette adsorption en raison de la nature hydrophile des particules d'illite. En milieu basique, l'adsorption de l'AOT est nulle, tout comme pour la kaolinite. Les interactions dans le système sont principalement répulsives dans ces conditions.

Ces observations restent-elles valables pour d'autres tensioactifs anioniques que l'AOT ?

4. ISOTHERMES DE RETENTION DU SDBS SUR LA KAOLINITE

L'influence de la nature du tensioactif a ensuite été étudiée en réalisant les isothermes d'adsorption du SDBS ayant la même tête polaire que l'AOT sur la kaolinite. La Figure 44 représente les isothermes de rétention réalisées à différents pH, différents rapports S/L et en comparaison avec l'isotherme d'adsorption de l'AOT en milieu acide.

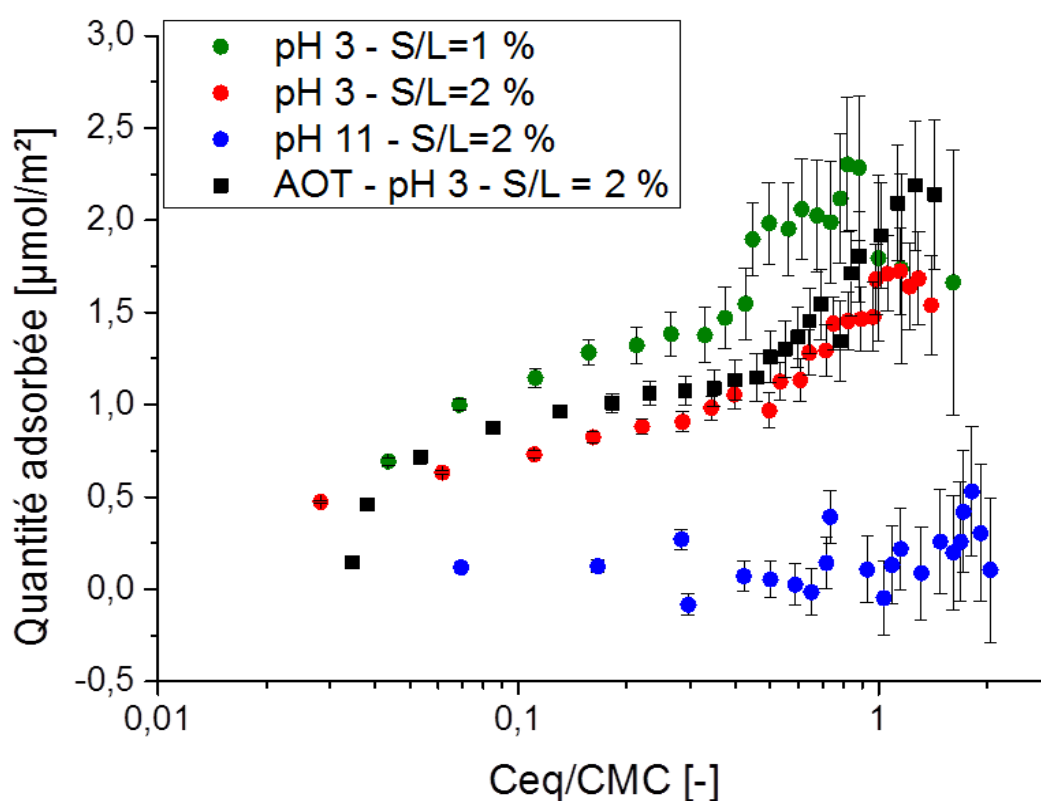


Figure 44. Isothermes de rétention du SDBS sur la kaolinite

Tout comme pour l'AOT, il est possible de distinguer le comportement en milieu acide du comportement en milieu basique.

Milieu acide

Les isothermes d'adsorption à un rapport S/L de 2 % des deux tensioactifs (AOT et SDBS) en milieu acide se superposent. On peut en déduire que le mécanisme d'adsorption des deux tensioactifs à la surface de la kaolinite est par conséquent identique. Les quantités adsorbées diffèrent légèrement certainement dû à l'aire occupée par les têtes polaires des tensioactifs qui ne sont pas identiques. L'isotherme réalisée à un rapport S/L de 1 % a une forme similaire à celle réalisée avec un rapport S/L de 2 % mais, les quantités adsorbées sont légèrement supérieures. Cet écart est peut-être dû à une erreur dans l'estimation de la masse d'argile contenue dans la suspension.

Milieu basique

En milieu basique, l'adsorption est négligeable par rapport à la rétention en milieu acide, tout comme cela était le cas concernant l'AOT. Ce résultat est en accord avec le fait que les interactions sont répulsives dans ces conditions.

Expériences de partition

Les expériences de partition ont également été réalisées sur trois échantillons contenant des concentrations de SDBS en milieu acide. Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec les solutions d'AOT : avec une solution de SDBS inférieure à la CMC les particules se situent dans la phase cyclohexane tandis qu'en présence d'une solution de SDBS au-dessus de la CMC les particules restent dans la phase aqueuse. Ces observations sont en accords avec les hypothèses émises sur les étapes d'adsorption des molécules le long de l'isotherme.

Dans le but d'obtenir des informations sur la conformation des molécules à la surface, quelques culots après centrifugation ont également été analysés par spectroscopie IR et les courbes sont exposées en annexe 6. Tout comme pour les culots de l'AOT sur la kaolinite, cette technique d'analyse n'est pas suffisante pour apporter des informations sur la couche adsorbée.

L'adsorption des tensioactifs étudiés (AOT et SDBS) sur les particules de kaolinite est importante en milieu acide contrairement, au milieu basique pour lequel l'adsorption est négligeable. Les faces latérales des particules étant chargées positivement en milieu acide et négativement en milieu basique, les comportements observés vis-à-vis de l'adsorption des molécules anioniques sont cohérents. Nous notons qu'à pH 7 l'AOT s'adsorbe sur la kaolinite certainement dû à la présence de quelques charges positives à la surface du minéral. Les interactions électrostatiques gouvernent les mécanismes d'adsorption. La nature du tensioactif, AOT ou SDBS, n'a pas d'influence sur le mécanisme d'adsorption. L'hypothèse avancée est que les tensioactifs s'adsorbent, en milieu acide, en monocouche au premier plateau de l'isotherme puis, en bicouche au second plateau, pour des concentrations en tensioactifs supérieures à la CMC. Les expériences de partition réalisées vont dans le sens de cette hypothèse. Pour aller plus loin, une expérience supplémentaire permettant de caractériser la couche adsorbée est indispensable pour valider ou non cette théorie. Par exemple, une expérience de *contrast matching* par diffusion de neutrons aux petits angles pourrait permettre de caractériser la couche de molécules adsorbées [116]. Cela a été réalisé pour caractériser la couche de tensioactifs non-ioniques adsorbés à la surface de laponite [154]. D'autres outils tels que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [155] ou la

microcalorimétrie permettraient éventuellement d'obtenir de plus amples informations sur la couche de molécules adsorbées [156].

5. ISOTHERMES DE RETENTION DU SDBS SUR L'ILLITE

Enfin, les expériences d'adsorption du SDBS sur l'illite à différents pH ont également été réalisées. La Figure 45 présente les isothermes d'adsorption du SDBS sur l'illite à pH acide et à pH basique.

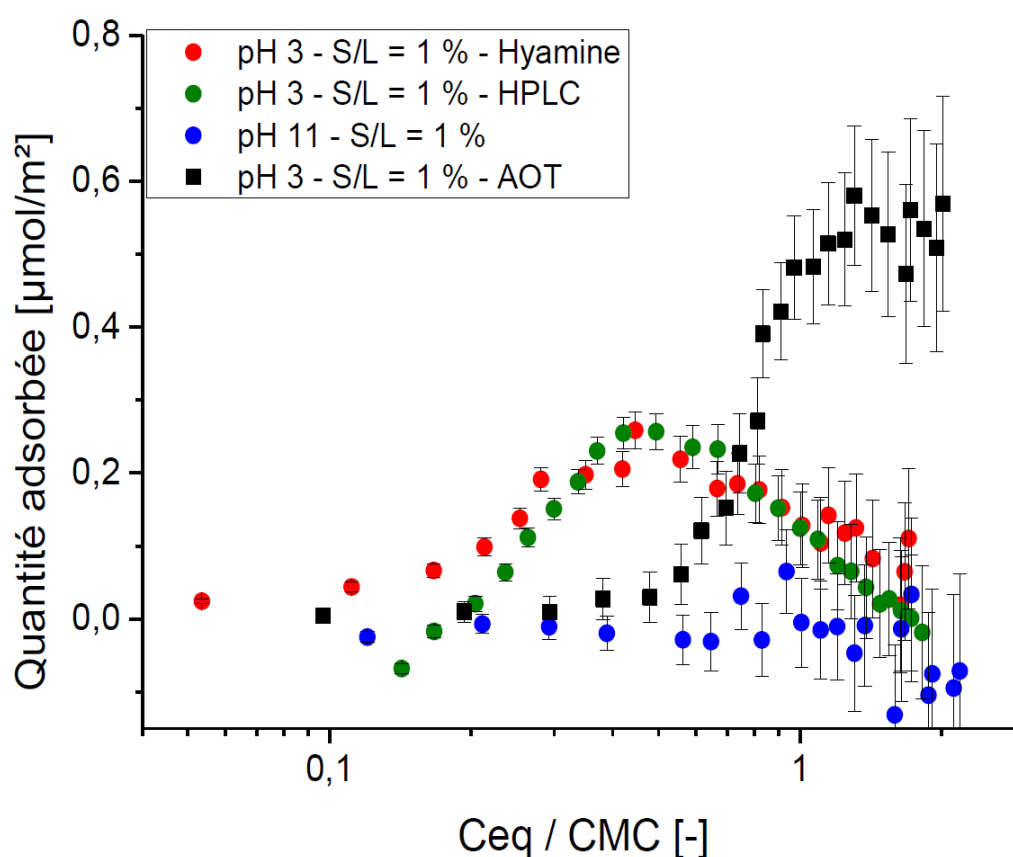


Figure 45. Isothermes de rétention du SDBS sur l'illite en milieu acide et en milieu basique

Milieu basique

Tout comme dans les cas précédents, en milieu basique l'adsorption est négligeable en raison des répulsions électrostatiques entre les particules d'argiles chargées négativement et les tensioactifs anioniques.

Milieu acide

L'isotherme d'adsorption du SDBS sur l'illite en milieu acide a une forme particulière présentant un maximum. Les tensioactifs sous forme de monomères avant la CMC, s'adsorbent à la surface des particules. Puis, à partir d'une concentration en tensioactif inférieure à la CMC (environ 0,5.CMC) la quantité adsorbée diminue significativement. Les mesures ont été répétées et la méthode de dosage changée afin de s'assurer des résultats : lors de la première expérience, les solutions à l'équilibre ont été dosées par dosage colorimétrique à la hyamine et lors de la seconde, les solutions à l'équilibre ont été dosées à l'aide de la HPLC. Les deux courbes obtenues se superposent, le phénomène observé n'est donc pas lié à un problème expérimental. Des isothermes présentant des maximums ont déjà été observées dans la littérature [80]. Dans cette étude, la précipitation du tensioactif en présence d'ions calcium explique ce phénomène. Toutefois, dans notre cas, la surface de l'argile a été échangée avec l'ion sodium, la présence de calcium doit donc être quasi inexistante. De plus le maximum n'est pas atteint à la CMC mais bien avant.

L'isotherme serait à réaliser de nouveau à pH 4 afin d'observer si ce phénomène se reproduit ou si cela viendrait du pH trop acide qui entraînerait une dissolution de l'illite.

Dans le cas de l'adsorption du SDBS, le comportement n'est pas similaire à l'adsorption de l'AOT. En effet, dans ce cas l'isotherme présente un maximum bien avant la CMC qui pourrait être dû à la dissolution de l'argile. En milieu basique, quelle que soit la nature du tensioactif, l'adsorption est quasi nulle comme cela été le cas pour la kaolinite en raison des répulsions électrostatiques entre deux espèces chargées négativement.

Conclusion

En conclusion, l'adsorption des tensioactifs anioniques (AOT et SDBS) sur les minéraux argileux (kaolinite et illite) est gouvernée par les interactions électrostatiques. En milieu basique, l'adsorption est quasi nulle, quels que soient l'argile étudiée et les tensioactifs, en raison des répulsions électrostatiques entre les molécules et le solide. En milieu acide, les mécanismes d'adsorption diffèrent selon l'argile étudiée. La Figure 46 synthétise la forme des isothermes obtenues pour la kaolinite et l'illite en milieu acide et schématise les hypothèses émises sur les conformations des molécules adsorbées. En ce qui concerne la kaolinite, deux comportements se dégagent de la forme des isothermes : le premier constitue la formation d'une monocouche sur les faces latérales rendant la surface des particules hydrophobes pour des concentrations en tensioactifs inférieures à la CMC ; le second est la formation d'une bicouche sur les faces latérales redonnant un caractère hydrophile aux surfaces, une fois la CMC atteinte. Ensuite, concernant l'illite, la forme de l'isotherme laisse penser que les molécules s'adsorbent en monocouche sur les faces latérales mais, cela n'impacte pas la mouillabilité des surfaces.

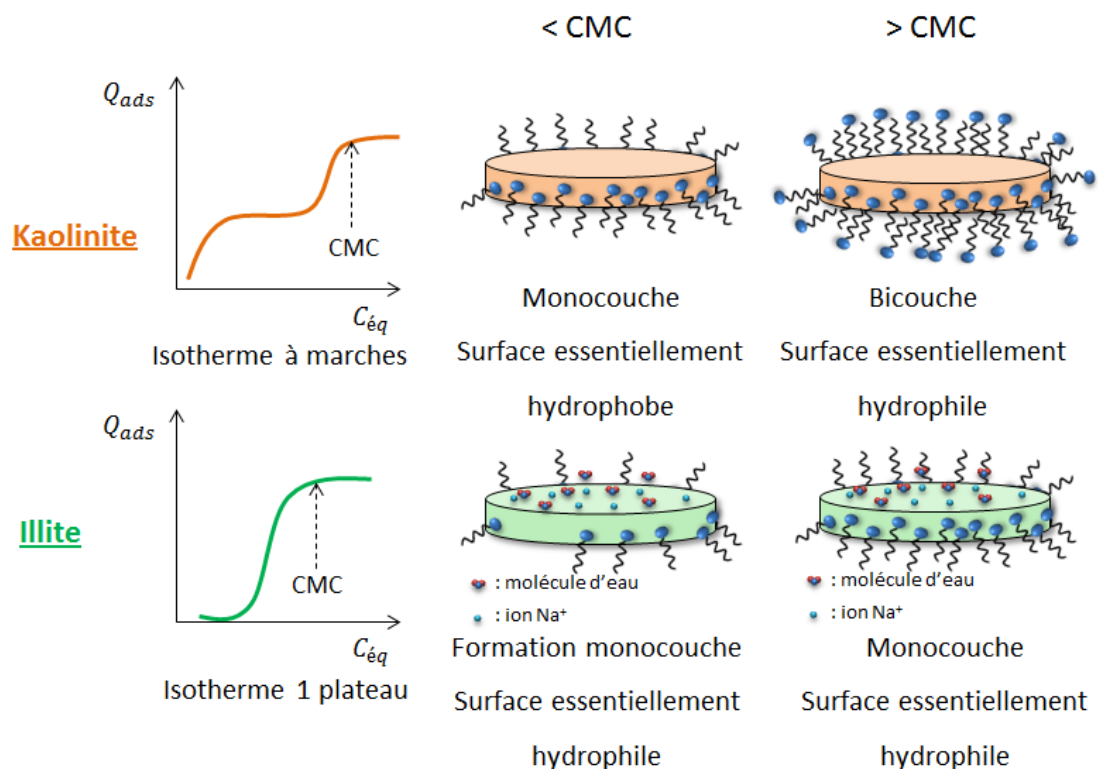


Figure 46. Schéma des mécanismes d'adsorption des molécules organiques à la surface de la kaolinite et de l'illite en milieu acide

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA SÉDIMENTATION DES PARTICULES ET DE LA STABILISATION DES SUSPENSIONS

Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de la sédimentation des particules d'argiles ainsi qu'à la stabilisation des suspensions en présence de tensioactifs. Les problèmes rencontrés dans le réservoir pétrolier lors de l'injection de formulations en présence de minéraux argileux peuvent être liés à l'adsorption des tensioactifs (chapitre III) mais les tensioactifs peuvent également modifier les interactions interparticulaires des argiles. Par conséquent, l'ajout de tensioactif peut agréger ou au contraire disperser les particules. Ces phénomènes peuvent engendrer une modification des écoulements dans le milieu poreux d'une part, par un changement de la viscosité des fluides et d'autre part, par l'agrégation des particules pouvant obstruer les pores. Au sein du réservoir pétrolier, ces phénomènes peuvent entraîner le décrochage de particules et une nouvelle agrégation à un autre endroit pouvant ainsi engendrer une baisse d'injectivité liée à l'obturation des pores. De plus, l'orientation des particules au sein du milieu poreux peut contrôler le transfert des fluides et des solutés au sein du réservoir.

La stabilité et la rhéologie des suspensions en présence de tensioactifs sont étudiées dans ce chapitre permettant de rendre compte de l'impact du tensioactif sur l'agrégation des particules. Nous étudierons également l'effet du tensioactif sur l'orientation des particules dans le sédiment.

Dans un souci de clarté, la première partie de ce chapitre répertorie les protocoles et les conditions expérimentales des expériences qui ont été réalisées dans le but de caractériser la sédimentation des particules d'argiles et la stabilité des suspensions en présence de tensioactif.

Puis, la deuxième partie détaille les résultats obtenus. Pour une argile donnée et une condition de pH donnée des études de rhéologie sur les suspensions ainsi que des expériences macroscopiques de sédimentation permettent de rendre compte des effets du tensioactif sur la désagrégation des particules. Puis, la mesure de l'orientation des particules dans le sédiment est réalisée par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).

Enfin, la dernière partie sera consacrée à la synthèse des résultats ainsi qu'à leur interprétation.

I. MATERIEL ET METHODES

1. MESURES RHEOLOGIQUES

La rhéologie permet de déterminer certains paramètres liés aux comportements d'écoulement des suspensions, dont notamment la viscosité. De plus, l'interprétation des rhéogrammes peut donner des informations sur la structure microscopique de la suspension. Quelques définitions essentielles sont introduites ci-dessous mais, si le lecteur souhaite d'avantage d'explications, il peut se référer à l'ouvrage [157].

1.1. Généralités

Lors d'une expérience de rhéologie, le fluide étudié est placé entre deux parois, une paroi mobile et l'autre fixe. Les forces appliquées au fluide entraînent un mouvement laminaire de cisaillement. Le mouvement du matériau considéré peut se décomposer en couches adjacentes infiniment minces, se déplaçant les unes par rapport aux autres sans qu'il y ait de transfert de matière entre les couches. Des forces de frottement apparaissent alors entre deux couches : ces forces sont appelées forces de cisaillement. La grandeur la plus communément utilisée est la **contrainte de cisaillement** (ou *shear stress*) qui représente le rapport entre les forces de cisaillement et la surface sur laquelle elles s'exercent :

$$\sigma = \frac{dF}{dS} \quad (\text{IV.1})$$

Avec dF représentant la projection algébrique de la force de cisaillement s'exerçant sur une couche sur un axe orienté parallèlement au mouvement et dS l'unité de surface sur laquelle elle s'exerce. La contrainte de cisaillement s'exprime en pascals [Pa].

La déformation que subit le matériau sous cette force de cisaillement est appelée déformation de cisaillement. Les rhéogrammes sont généralement tracés dans le plan (contrainte de cisaillement, vitesse de cisaillement). La **vitesse de cisaillement** (ou *shear rate*) représente l'évolution de la déformation en fonction du temps. Elle s'exprime en $[s^{-1}]$.

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad (\text{IV.2})$$

Avec γ la déformation du matériau sous les forces appliquées [sans dimension].

Enfin on définit la **viscosité dynamique** qui représente le rapport entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement. Elle s'exprime en [Pa.s].

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (\text{IV.3})$$

Dans le cadre de l'étude des dispersions, la viscosité relative est fréquemment employée, car elle permet de distinguer l'influence de la viscosité du soluté par rapport à celle du solvant. Cette grandeur sans dimension est définie de la manière suivante :

$$\mu_{rel} = \frac{\mu}{\mu_s} \quad (\text{IV.4})$$

Où μ et μ_s représentent respectivement la viscosité dynamique de la dispersion et la viscosité dynamique du solvant.

1.2. Protocole expérimental

Plusieurs solutions d'AOT ont été préparées à plusieurs concentrations et à 3 pH différents (pH 3, pH 7 et pH 11) par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) et par ajout de soude (NaOH). Puis, ces solutions ont été mélangées aux suspensions de kaolinite et d'illite dont les pH ont été préalablement ajustés. Les échantillons ont été préparés à de fortes concentrations en argiles ($C=100$ g/L) afin d'éviter la sédimentation des particules au cours de l'expérience. Ces échantillons sont ensuite placés dans un rhéomètre Anton Paar MCR 301 à géométrie cône plan, dont le diamètre du cône mesure 50 mm et l'angle est de 2 °. Les mesures ont été réalisées à une température de 25 °C.

Après un pré cisaillement à 1000 s^{-1} pendant 2 minutes, les échantillons sont soumis à une vitesse de cisaillement allant de 0.1 s^{-1} à 1000 s^{-1} . Cette partie est appelée la montée en raison des valeurs croissantes de la vitesse de cisaillement, puis à une vitesse de cisaillement allant de 1000 s^{-1} à 0.1 s^{-1} , appelée la descente. Les rhéogrammes sont tracés dans le plan (viscosité, vitesse de déformation) en échelle log-log afin d'interpréter les comportements des suspensions en fonction de la concentration en tensioactif. Les rhéogrammes tracés dans le plan (contrainte, vitesse de déformation) sont placés en annexe 7.

1.3. Traitements des données

Dans le cas des dispersions de minéraux argileux, le comportement observé n'est pas toujours Newtonien et la viscosité n'est pas constante en fonction de la vitesse de cisaillement. Les rhéogrammes peuvent être modélisés par un modèle de sphère dure étendue [37,38,158,159]. Ce modèle basé sur l'approche de Quemada exprime la viscosité de la dispersion de la manière suivante :

$$\eta = \eta_{\infty} \cdot \left(\frac{1 + Pe}{\chi + Pe} \right)^2 \quad (\text{IV.5})$$

Avec η_{∞} la viscosité sous un cisaillement infini et Pe le nombre de Peclet adimensionnel traduisant la compétition entre le cisaillement et l'agitation thermique liée au mouvement Brownien. Il peut être évalué à partir du rapport σ/σ_c , où σ_c représente la contrainte de cisaillement critique à laquelle les effets thermiques Browniens sont comparables aux effets hydrodynamiques. Enfin le paramètre χ peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\chi = \frac{1 - \frac{\alpha \cdot \phi_{eff}}{\phi_0^*}}{1 - \frac{\alpha \cdot \phi_{eff}}{\phi_{\infty}^*}} \quad (IV.6)$$

Avec α un paramètre permettant d'ajuster la valeur de ϕ_{eff} en prenant en compte la possible orientation des particules, ϕ_0^* et ϕ_{∞}^* sont les fractions volumiques effectives critiques respectivement au repos et sous un cisaillement infini et ϕ_{eff} la fraction volumique effective d'une sphère dure prenant en compte le volume hydrodynamique. Il prend en compte le volume de fluide piégé par les particules. Dans le cas de particules anisotropes, elles sont susceptibles d'emmener dans leur mouvement le fluide autour d'elles.

La fraction volumique effective se calcule de la manière suivante :

$$\phi_{eff} = \frac{4}{3} \cdot \frac{R^3}{r^2 \cdot e} \cdot \phi \quad (IV.7)$$

Avec r le rayon de la particule, e l'épaisseur de la particule, ϕ la fraction volumique en particules dans l'échantillon et R représentant le rayon de la sphère générée par le mouvement de la particule.

Le paramètre χ indique la tendance liquide ou solide de l'échantillon [38]:

- $\chi = 1$, pour les fluides Newtonien ;
- $0 < \chi < 1$, pour les fluides rhéofluidifiants ;
- $-1 < \chi \leq 0$, pour les solides comme les dispersions.

La viscosité peut alors être modélisée en ajustant les paramètres η_{∞} , χ , et σ_c .

2. ETUDE DE LA STABILITE DES SUSPENSIONS

Afin d'étudier la stabilité des suspensions, plusieurs dispersions ont été préparées à plusieurs teneurs en tensioactifs et à différents pH dans des flacons. La concentration en particules d'argiles reste constante dans chaque échantillon ($C_{argile} = 10 \text{ g/L}$). Chaque flacon est agité trois ou quatre fois manuellement, en retournant le flacon, afin d'homogénéiser le mélange. Le suivi de la sédimentation des particules dans ces flacons a été effectué par acquisition de photos à un intervalle de temps régulier (toutes les 30 secondes), pendant 24 h. Un suivi dans le temps a ensuite été fait en

observant l'évolution des flacons après 10 jours puis, 3, 6 et 9 semaines. Les photos ont été prises à l'aide d'une caméra Raspberry Pi.

3. ETUDE PAR DIFFUSION DE RAYONS X AUX PETITS ANGLES (SAXS)

3.1. Préparation des échantillons

Plusieurs solutions d'AOT à différentes concentrations et différents pH ont été mélangées à des suspensions de kaolinite afin d'obtenir des suspensions à différentes concentrations en particules d'argiles (10 g/L – 50 g/L – 100 g/L) et différentes teneurs en tensioactif. Pour chacune de ces trois concentrations en argile, six suspensions ont été préparées à six concentrations en AOT : 0 g/L, 0.5 g/L, 0.7 g/L, 1 g/L, 3 g/L et 5 g/L afin de se placer en-dessous et au-dessus de la CMC (≈ 1.2 g/L). Ces échantillons ont ensuite été placés dans des capillaires en quartz de diamètre 1.5 mm qui ont été scellés par de la pâte à modeler puis, de la colle Epoxy bi composant. La pâte à modeler forme ainsi une barrière afin d'éviter que les vapeurs de solvants de la colle ne contaminent l'échantillon. Les capillaires sont ensuite maintenus à la verticale dans des portes échantillons afin de laisser les particules sédimenter. La sédimentation a été accélérée en centrifugeant les capillaires à 500 tours/min pendant 5 minutes.

Des capillaires ont également été préparés de la même manière avec des suspensions d'illite, concentrées à 10 g/L, à pH 3 et pH 11. Les concentrations en tensioactif ont également été variées dans ce cas.

3.2. Conditions expérimentales sur la ligne Swing, Synchrotron Soleil

Après 10 jours de sédimentation, les capillaires ont été analysés sur la ligne Swing du Synchrotron Soleil, à Saclay. Deux configurations ont été utilisées afin de recouvrir une large gamme de vecteur d'onde q : entre $2.10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $1.8 \text{ \AA}^{-1}$. Les conditions expérimentales utilisées lors des deux configurations sont répertoriées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Conditions expérimentales des deux configurations utilisées lors des acquisitions SAXS

	Configuration 1	Configuration 2
Energie [keV]	15.9	10
Distance échantillon – détecteur [m]	0.55	6
Longueur d'onde λ [Å]	0.7796	1.2396

Le faisceau mesure 400 μm de largeur et 75 μm de hauteur. Il a alors été possible de scanner les capillaires dans leur hauteur, avec des pas de 100 μm , permettant ainsi de suivre l'évolution de

l'orientation des particules dans le sédiment, à différentes concentrations en particules, en fonction de la hauteur dans le capillaire.

3.3. Traitement des données

Les résultats SAXS obtenus peuvent être traités de différentes manières et donner plusieurs types d'informations :

- L'intégration radiale, régulièrement utilisée dans le traitement des données SAXS, permet d'obtenir l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q et ainsi obtenir des informations sur la taille, la forme ou la surface spécifique des particules, comme cela a été fait dans le cas des micelles d'AOT au chapitre II.
- En intégrant la figure de diffusion selon l'angle azimutal, à un vecteur d'onde q donné, il est possible de suivre l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de l'angle azimutal. Ce traitement permet d'obtenir des informations sur l'orientation des particules dans le sédiment.

3.3.1. Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde

Tout d'abord, il est nécessaire de soustraire le signal du capillaire vide et de l'eau afin d'obtenir uniquement l'intensité diffusée par les objets étudiés. Pour ces raisons, les intensités et les transmissions des capillaires vides et remplis d'eau ont été mesurées avant de remplir les capillaires avec les échantillons afin de pouvoir les soustraire lors du traitement des données.

Dans le cas des figures de diffusion isotropes, l'intégration se fait sur l'ensemble du détecteur. Dans le cas des figures de diffusion anisotropes, il est nécessaire de sélectionner un secteur angulaire. Dans notre cas, nous avons choisi un secteur angulaire de 10° autour de l'angle d'orientation des particules correspondant à l'angle entre la normale des particules et le vecteur vertical z .

Selon la gamme de q étudiée, l'échantillon est observé à différentes échelles. Les courbes de diffusion peuvent être divisées en trois domaines dans lesquels des lois permettent de remonter à diverses informations : la taille, la forme et le rapport surface sur volume des objets diffusants de la suspension.

Régime de Guinier

En se plaçant aux faibles valeurs de q , on observe l'objet de loin et à l'aide de la loi de Guinier cette région peut apporter des informations sur le rayon de giration de l'objet diffusant et donc par conséquent, sur ses paramètres géométriques. En effet, on se place dans les conditions telles que

$q \cdot R_g \ll 1$, où R_g représente le rayon de giration de l'objet. L'intensité diffusée peut alors être approximée à :

$$I(q) = I_{q=0} \cdot \left(1 - \frac{q^2 \cdot R_g^2}{3}\right) = I_{q=0} \cdot \exp\left(-\frac{q^2 \cdot R_g^2}{3}\right) \quad (\text{IV.8})$$

Dans la pratique, aux faibles valeurs de q , on trace la droite $\ln(I)$ en fonction de q^2 . La pente permet ainsi de déterminer la valeur du rayon de giration. Il est important de vérifier que $q \cdot R_g$ est bien petit devant 1. Le rayon de giration renseigne sur la taille et la géométrie de l'objet. Par exemple, pour un objet sphérique, la relation entre le rayon de giration et le rayon de la sphère (R) est la suivante :

$$R_g^2 = \frac{3}{5} \cdot R^2 \quad (\text{IV.9})$$

Domaine intermédiaire

Le domaine intermédiaire renseigne sur le facteur de forme de l'objet à l'aide de la loi de puissance en q déterminée :

- Une évolution en q^{-1} est synonyme d'objets cylindriques comme des bâtonnets ;
- Une évolution en q^{-2} est à assimiler à des objets tels des disques ou des lamelles.

Régime de Porod

Enfin, aux grandes valeurs de q , on est sensible à l'interface entre la particule et le solvant. La loi de Porod permet de déterminer la surface spécifique des objets. Ainsi l'intensité diffusée suit une loi en q^{-4} :

$$I(q \rightarrow \infty) = \Delta\rho^2 \cdot \frac{2\pi}{q^4} \cdot \frac{S}{V} \quad (\text{IV.10})$$

Avec $\Delta\rho$ la variation de contraste entre les objets et le solvant, S la surface des objets diffusants et V le volume total.

Dans la pratique, on trace la courbe $I \cdot q^4$ en fonction du vecteur d'onde q . La courbe présente alors un palier égal à $2\pi \cdot \Delta\rho^2 \cdot S/V$. On détermine ainsi la surface spécifique volumique de l'objet.

3.3.2. Intensité diffusée en fonction de l'angle azimutal

Tout d'abord, comme dans le cas précédent, il est nécessaire de soustraire le signal du capillaire vide et la contribution de l'eau, en prenant en compte également l'épaisseur du capillaire et le temps de la mesure, afin de se placer en échelle absolue. L'orientation des particules dans le sédiment a pu être mesurée à l'aide de la diffusion de rayons X aux petits angles. Lorsque les particules sont

désorientées dans l'échantillon, elles diffusent de la même manière dans toutes les directions, la diffusion est dite isotrope. Tandis que dans le cas de particules orientées, la diffusion est plus intense selon les directions d'orientation des particules, la figure de diffusion est alors anisotrope. La figure de diffusion est intégrée en fonction de l'angle azimutal, à un vecteur d'onde q donné. Dans le cas des minéraux argileux, l'intensité a été intégrée au vecteur d'onde q correspondant à la position du pic de la raie (001), représentant la distance entre deux feuillets. Le vecteur d'onde correspondant est calculé de la manière suivante :

$$q = \frac{2 \cdot \pi}{d} \quad (\text{IV.11})$$

Avec d correspondant à la distance entre deux feuillets d'argile.

Le Tableau 13 répertorie les distances entre deux feuillets ainsi que les vecteurs d'onde associés pour la kaolinite et l'illite.

Tableau 13. Valeurs des distances entre deux feuillets et le vecteur d'onde associé pour la kaolinite et l'illite.

	Distance entre deux feuillets [Å]	Vecteur d'onde associé [Å ⁻¹]
Kaolinite	7.2	0.87
Illite	10.1	0.62

Une fois les points expérimentaux tracés dans le plan (intensité, angle azimutal), un modèle est appliqué à la courbe obtenue qui est la fonction de Maier Saupe [160,161] :

$$f(\psi) = A + B \cdot \exp(\cos^2 \left(m \cdot (\psi - \alpha) \cdot \frac{\pi}{180} \right)) \quad (\text{IV.12})$$

Avec A un terme incluant le bruit de fond lié au signal autre que les particules diffusantes ainsi que le signal des particules isotropes, B un terme multiplicateur, m le terme traduisant l'orientation des particules, ψ l'angle azimutal [°], α angle d'orientation des particules [°].

Une fois les paramètres A , B , m et α du modèle de Maier Saupe déterminés, il est possible de calculer le paramètre d'ordre S dont la valeur est comprise entre 0 et 1 et s'exprime de la manière suivante :

$$S = \left\langle \frac{3 \cdot \cos^2(\theta) - 1}{2} \right\rangle \quad (\text{IV.13})$$

Avec θ l'angle entre le vecteur normal à la particule et l'axe z .

Lorsque le paramètre S est proche de 0, les particules sont désorientées dans l'échantillon. Lorsque le paramètre d'ordre se rapproche de 1, cela signifie que les particules sont très orientées.

Pour le calcul du paramètre S, la fonction f issue du modèle de Maier Saupe (équation (IV.12)) a été normalisée tel que :

$$\int_0^{\pi} f(\theta) \cdot \sin(\theta) \cdot d\theta = A \quad (\text{IV.14})$$

$$f_{norm}(\theta) = \frac{f(\theta)}{2\pi \cdot A} \quad (\text{IV.15})$$

Ensuite, cette fonction est intégrée dans toutes les directions de l'espace selon l'angle solide $d\Omega = \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$. L'expression de S s'écrit alors :

$$S = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} f_{norm}(\theta) \cdot \left[\frac{3 \cdot \cos^2\theta - 1}{2} \right] \cdot \sin\theta \cdot d\theta \quad (\text{IV.16})$$

Les intégrales ont été calculées à l'aide de la méthode des trapèzes.

L'intensité diffusée comporte à la fois la contribution de particules désorientées et également de particules orientées. Deux paramètres d'ordre sont calculés :

- Le **paramètre d'ordre S** de l'ensemble des particules comportant à la fois le signal de particules désorientées et de particules orientées. Il est calculé à partir de l'expression de la fonction f de l'équation (IV.12).
- Le **paramètre d'ordre S anisotrope** traduisant l'orientation des particules orientées uniquement. Il est calculé à partir de la fonction suivante :

$$f(\psi) = \exp(\cos^2 \cdot (m \cdot (\psi - \alpha) \cdot \frac{\pi}{180})) \quad (\text{IV.17})$$

La Figure 47 trace l'évolution de la fonction f du modèle de Maier Saupe (équation (IV.12)) en fonction de l'angle azimutal. Pour une meilleure visibilité des courbes, les graphiques ont été tracés à différentes échelles en fonction de la valeur du paramètre d'ordre S. Lorsque la valeur du paramètre d'ordre est très élevée, $S=0.95$ (Figure 48-A), l'intensité des deux maximums de la courbe est très importante et les pics sont très fins. Lorsque la valeur du paramètre d'ordre diminue l'intensité des maximums est de plus en plus faible et les pics s'élargissent. Dans notre étude, le paramètre d'ordre S maximum mesuré dans un sédiment de particules de kaolinite est de 0,47 pour un facteur m égal à 4,7. Le paramètre d'ordre S anisotrope associé, correspondant au signal des particules orientées uniquement, est égal à 0,62.

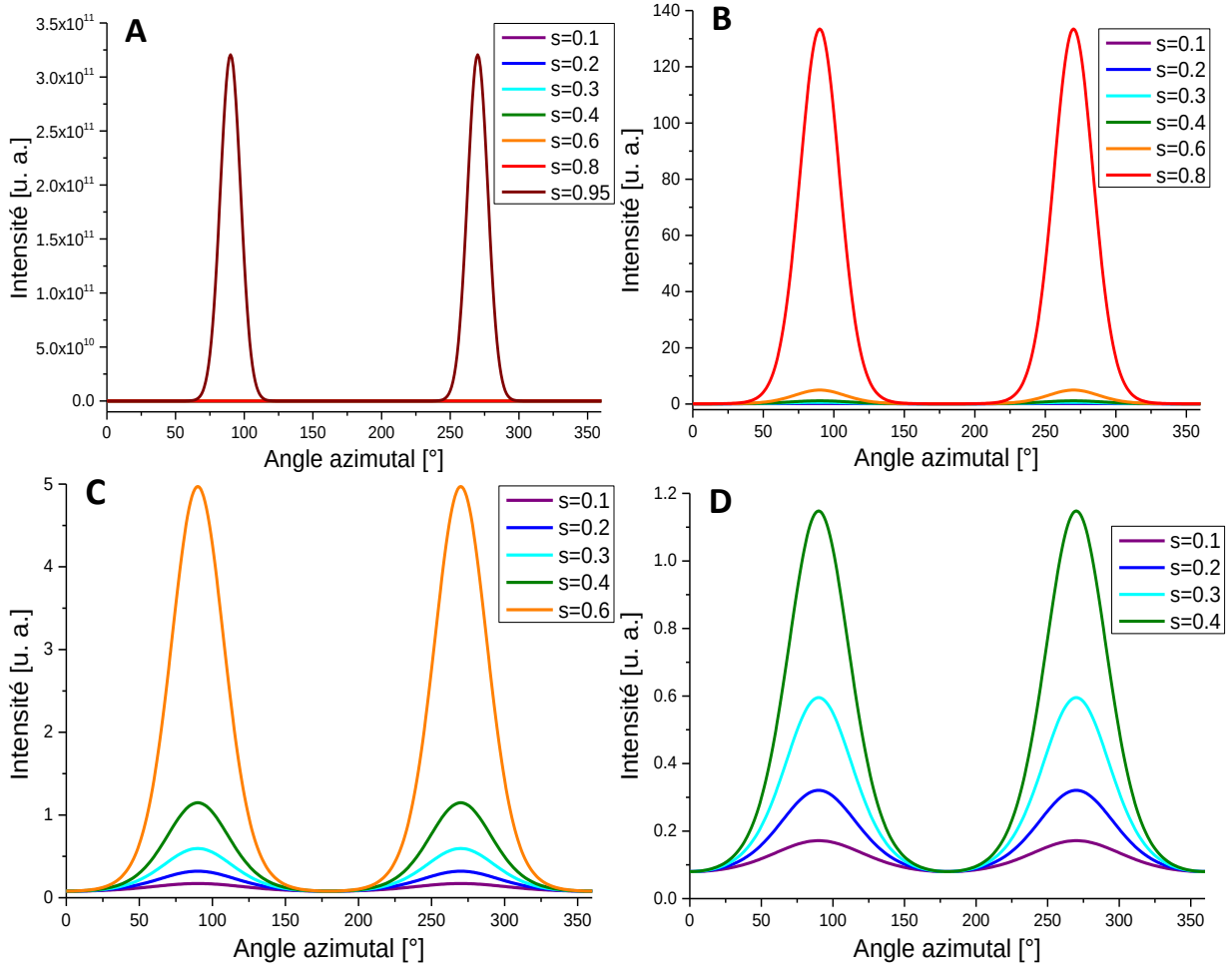


Figure 47. Courbes traçant l'évolution de la fonction f du modèle de Maier Saupe en fonction de l'angle azimutal pour différentes valeurs du paramètre d'ordre S . Pour une meilleure visibilité des courbes, les graphiques ont été tracés à différentes échelles afin de mieux les distinguer selon la valeur du paramètre d'ordre S : paramètre d'ordre S de 0.95 (A), paramètre d'ordre S de 0.8 (B), paramètre d'ordre S de 0.6 (C) et paramètres d'ordre de 0.4/0.3/0.2/0.1 (D).

La Figure 48 illustre les figures de diffusion obtenues à trois hauteurs différentes dans un capillaire ainsi que les courbes représentant l'évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal associées à chaque figure de diffusion. Dans le cas de particules désorientées, en suspension par exemple, les figures de diffusion sont isotropes (Figure 48-A et Figure 48-B). Les particules diffusent de la même manière dans toutes les directions. La courbe 1 associée à la figure isotrope (Figure 48-A) montre que dans le cas de particules désorientées, l'intensité est constante en fonction de l'angle azimutal. Ensuite, plus l'orientation est importante, plus la courbe montre une allure de courbe périodique dont les maximums sont atteints pour un angle θ représentant l'angle formé entre le vecteur normal à la particule et l'axe z , et un angle $\theta + \pi$. Dans le cas de particules orientées, la figure de diffusion

est alors anisotrope (Figure 48-C). L'intensité est plus intense selon les directions d'orientation des particules.

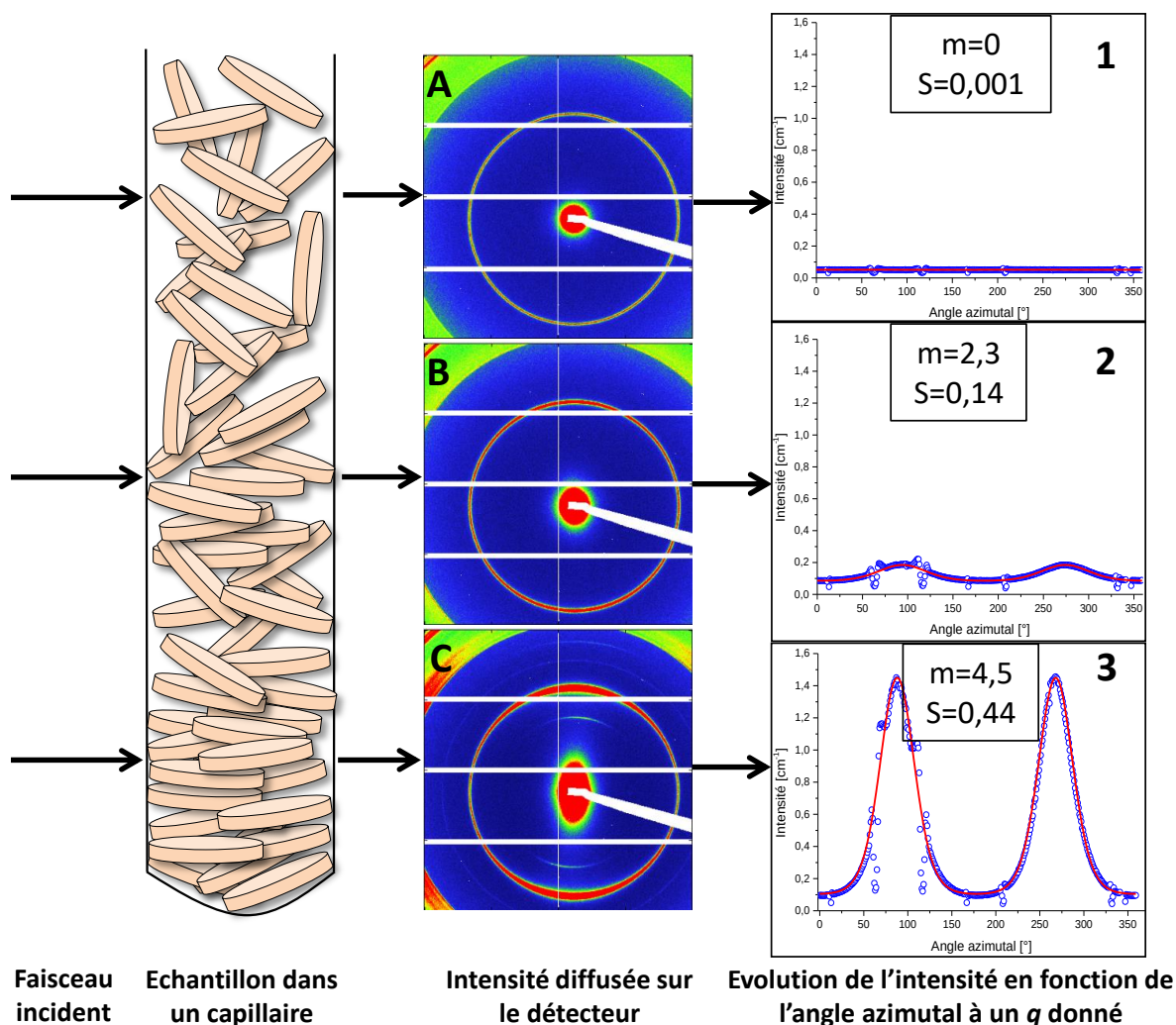


Figure 48. Schéma des figures de diffusion des particules obtenues en fonction de leur orientation à différentes hauteurs d'un capillaire. Les figures A et B sont dites isotropes et correspondent à la diffusion de particules désorientées et la figure C est anisotrope et correspond à la diffusion de particules orientées. Les courbes 1, 2 et 3 représentent l'évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal intégrée le long de l'anneau de diffusion correspondant à la position du pic de la raie (001), ici $q=0.87 \text{ \AA}^{-1}$ (cas de la kaolinite). Les points bleus correspondent aux points expérimentaux et les courbes en ligne continue rouge au modèle de Maier Saupe appliqué permettant de calculer le paramètre d'ordre S .

La Figure 49 schématise les deux manières dont les données SAXS ont été traitées et les informations qu'elles permettent d'obtenir. Tout d'abord, en suivant l'évolution de l'intensité en fonction du vecteur d'onde, il est possible d'obtenir des informations sur la taille, la forme et le

rapport surface sur volume des objets diffusants en fonction du domaine sondé. Ensuite, l'évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal à un vecteur d'onde donné renseigne sur l'orientation des particules dans l'échantillon.

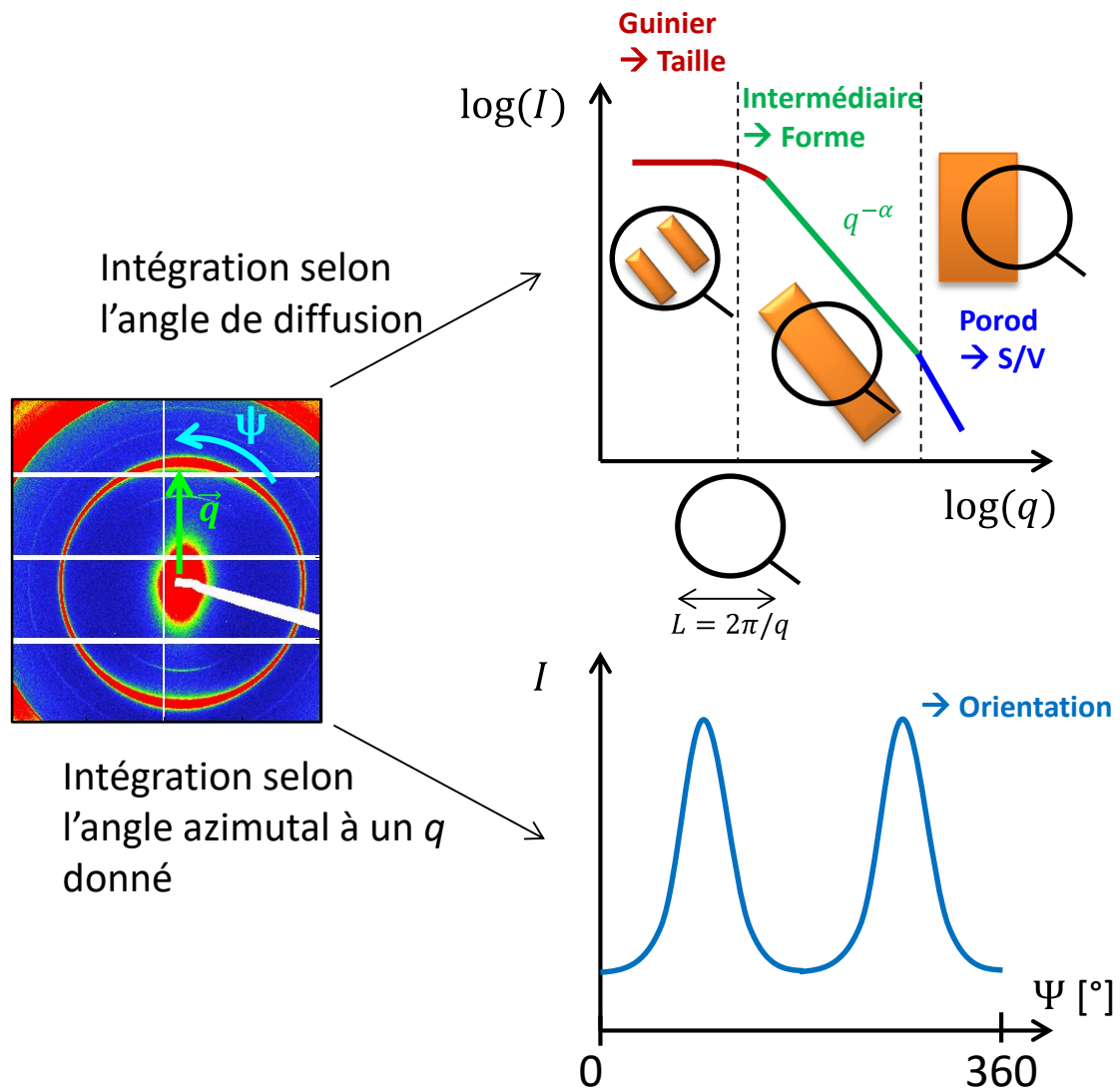


Figure 49. Schématisation du traitement des données de deux manières différentes pouvant donner plusieurs types d'informations : l'intégration selon le vecteur d'onde et l'intégration selon l'angle azimutal.

Plusieurs paramètres dont notamment l'épaisseur des capillaires et la fraction volumique en particules sont essentiels aux traitements des données et notamment afin d'obtenir l'intensité diffusée en unité absolue. L'obtention de ces paramètres est détaillée dans l'annexe 8.

II. RESULTATS

1. KAOLINITE

1.1. Kaolinite en présence d'AOT en milieu basique

1.1.1. Rhéologie des suspensions

Les mesures rhéologiques des suspensions de kaolinite réalisées en milieu basique sont représentées sur la Figure 50. La montée et la descente sont identiques, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'effet thixotrope. Pour une meilleure visibilité des courbes, les descentes uniquement sont représentées sur le graphique.

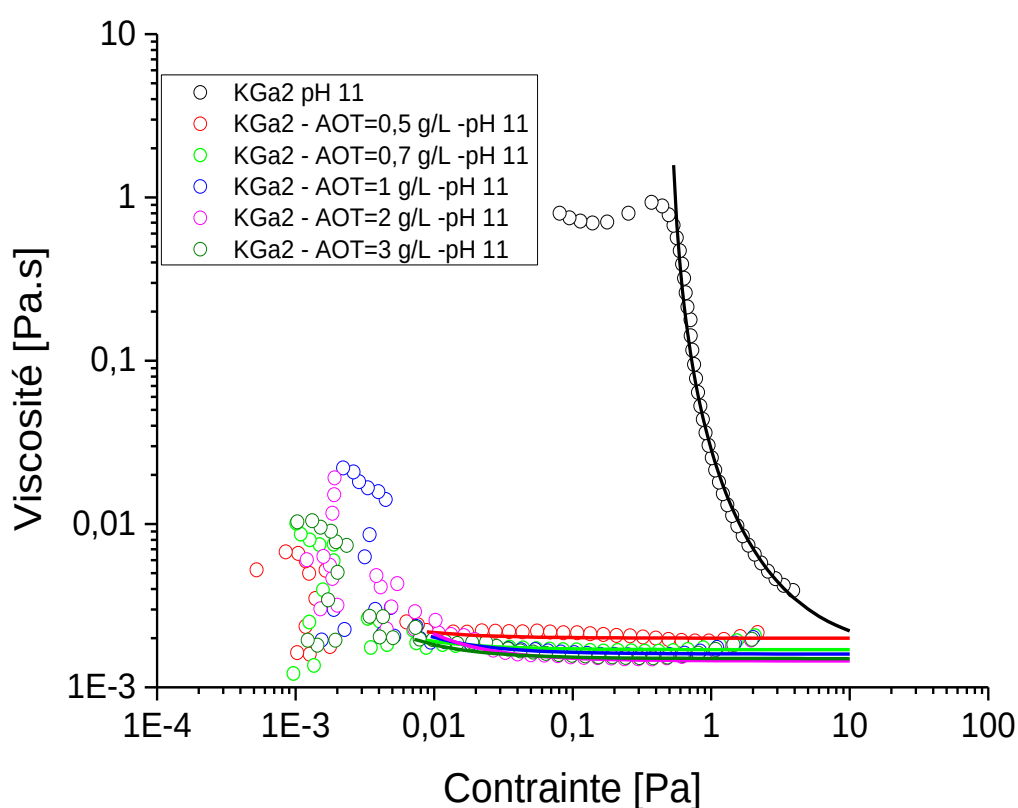


Figure 50. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions de kaolinite en milieu basique à différentes concentrations d'AOT. Les points correspondent aux points expérimentaux et les courbes en ligne correspondent au modèle de sphères dures appliqué.

En absence de tensioactif, la dispersion a un comportement rhéofluidifiant comme cela est le cas généralement pour les dispersions d'argiles. Au niveau structural, une interprétation possible de ce comportement est que les particules s'orientent sous l'effet du cisaillement et laissent alors circuler le solvant entre chacune d'entre elles. Cela entraîne alors une diminution de la viscosité lorsque le cisaillement augmente.

Avec l'ajout du tensioactif, la suspension se comporte comme un fluide Newtonien. Plus la quantité en AOT dans la suspension est importante et plus la valeur de la viscosité tend vers celle de l'eau. Le tensioactif semble donc avoir un effet lubrifiant sur les particules de kaolinite qui entraîne leur désagrégation.

1.1.2. Stabilité des suspensions

Les photos de la sédimentation des particules de kaolinite en présence d'AOT en milieu basique, à différents temps, sont exposées sur la Figure 51. De la gauche vers la droite la concentration en tensioactif est croissante dans chaque flaon mais, la concentration en argile est maintenue constante dans chaque flaon ($C=10$ g/L).

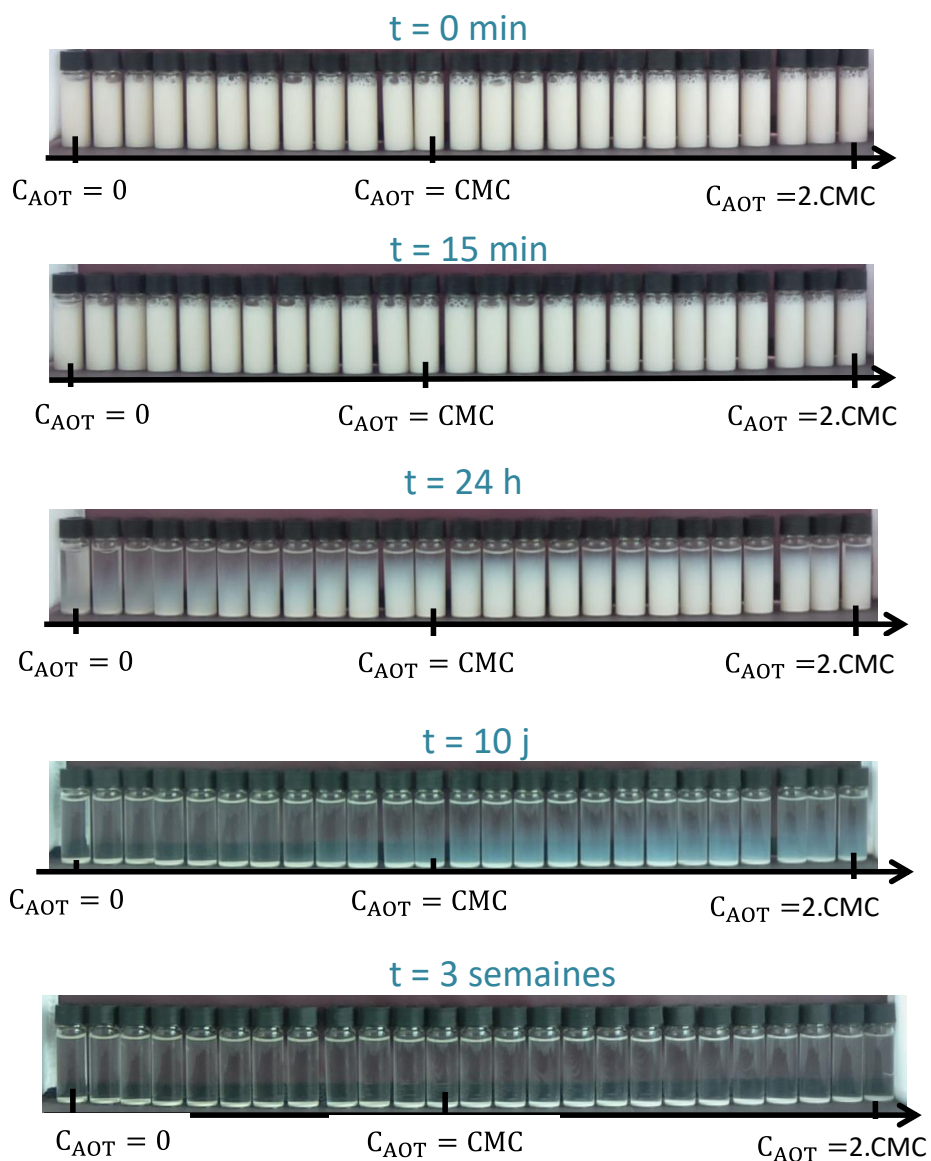


Figure 51. Expériences de sédimentation des particules de kaolinite en présence de différentes concentrations en AOT, en milieu basique, à différents temps.

Après 24 heures de sédimentation, on distingue une différence entre les dispersions contenant des concentrations en tensioactifs supérieures à la CMC et celles ayant des concentrations en tensioactifs faibles ou nulle. En effet, les particules de kaolinite sont stabilisées en suspension à partir d'une concentration en AOT d'environ 0.45 g/L ($\sim 0,4.CMC$). Cet effet est bien plus prononcé à partir d'une concentration égale à 1.1 g/L, soit proche de la CMC. Toutefois, dans les flacons contenant la dispersion stabilisée, on distingue un gradient de concentration entre le haut et le bas des flacons. Les particules sont donc en train de sédimenter.

En analysant attentivement le bas du flacon des suspensions stabilisées, on distingue un sédiment extrêmement fin dès 24 h de sédimentation. Les particules de kaolinite sont polydisperses et leur taille est comprise entre 50 nm et 1600 nm environ, d'après l'étude réalisée à l'aide de la microscopie électronique (chapitre II). Les particules les plus grandes sédimenter rapidement et forment ce sédiment très fin tandis que les plus fines restent en suspension plus longtemps. La stabilisation des suspensions permet donc de réaliser un tri en taille des particules par sédimentation.

Après des temps plus longs, trois semaines environ, toutes les particules ont sédimenter. Cette observation a été vérifiée à l'aide d'un laser.

Macroscopiquement, l'étude de la sédimentation montre que le tensioactif a un effet sur la stabilisation des suspensions qui est de plus en plus important avec la teneur en AOT dans la suspension. Les clichés de sédimentation des particules couplés aux expériences de rhéologie montrent que les particules de kaolinite sont désagrégées par la présence de tensioactif anionique. Les particules isolées les unes des autres s'orientent lorsqu'elles touchent le fond du flacon en se déposant préférentiellement sur leurs faces basales plus étendues. Cette désagrégation permet également un tri en tailles de particules : les particules les plus grandes sédimenter plus rapidement tandis que les particules les plus petites restent en suspension. La mesure de l'orientation des particules au sein du sédiment fournira des renseignements additionnels sur les propriétés géométriques du système.

1.1.3. Orientation des particules dans le sédiment

L'étude de l'orientation des particules dans un milieu poreux est capitale dans les études de transferts de fluides et de soluté dans les milieux poreux [8,10,162–164].

L'évolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau des suspensions de kaolinite en milieu basique est représentée sur la Figure 52. On remarque tout d'abord que les particules sont orientées dans le sédiment en milieu basique même en absence de tensioactif, mais le paramètre d'ordre S reste assez faible (~ 0.15). Cela signifie qu'en milieu basique les particules

sont désorientées dans le sédiment mais quelques particules sont orientées signe qu'une partie des particules est désagrégée dans la suspension.

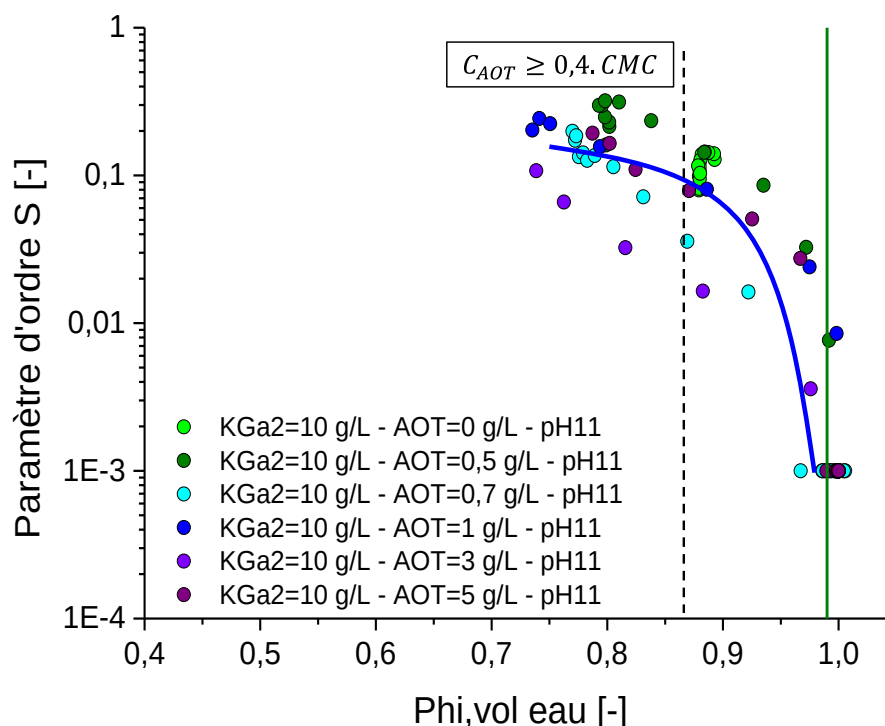


Figure 52. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau des suspensions de kaolinite en milieu basique en fonction de la concentration en AOT. La courbe bleue est un guide pour les yeux de la relation liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique. La droite verte verticale correspond à la fraction volumique en eau initiale dans l'échantillon.

De plus, lorsque la concentration en tensioactif augmente dans l'échantillon, le paramètre d'ordre est de plus en plus important. En effet, le paramètre S est plus élevé lorsque les concentrations en AOT sont supérieures à 0.5 g/L ($\sim 0.4.CMC$), ce qui correspond à la concentration à partir de laquelle la suspension a un comportement Newtonien et également la concentration à partir de laquelle la suspension est stabilisée dans les expériences de sédimentation macroscopiques.

La Figure 53 représente l'évolution du paramètre d'ordre S anisotrope, correspondant au signal anisotrope des particules uniquement, en fonction de la fraction volumique en eau. Le paramètre d'ordre S anisotrope est un peu plus élevé que le paramètre d'ordre S. Cependant, la tendance est similaire à celle observée précédemment : le paramètre d'ordre augmente avec la concentration en tensioactif dans l'échantillon et la fraction volumique en eau dans le sédiment est alors plus faible.

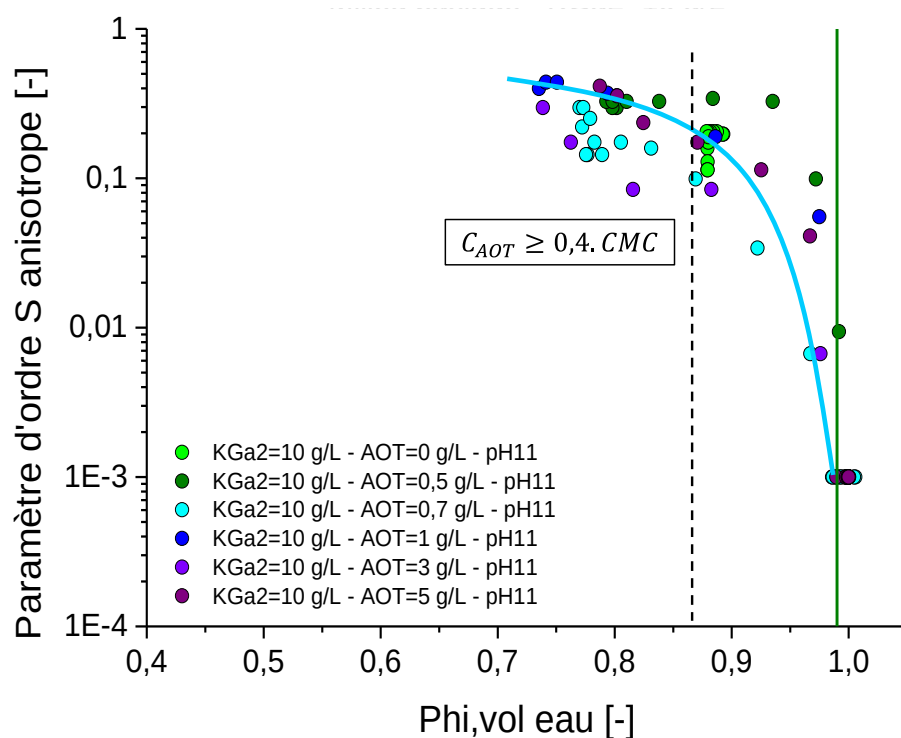


Figure 53. Evolution du paramètre d'ordre S anisotrope en fonction de la fraction volumique en eau des suspensions de kaolinite en milieu basique en fonction de la concentration en AOT. La courbe bleue est un guide pour les yeux de la relation liant le paramètre d'ordre S anisotrope en fonction de la fraction volumique. La droite verte verticale correspond à la fraction volumique en eau initiale dans l'échantillon.

On peut s'interroger si l'orientation des particules est bien liée à la désagrégation ou bien uniquement à une vitesse de sédimentation plus lente des particules. En effet, les particules en sédimentant plus lentement pourraient avoir le temps de se réarranger et s'orienter dans le sédiment. Pour répondre à cette interrogation un test en présence de glycérol a été réalisé dont les détails sont présentés en annexe 12. En présence de glycérol la sédimentation des particules est freinée par la viscosité de la solution mais la suspension n'est pas stabilisée comme dans le cas d'une suspension contenant du tensioactif. La figure de diffusion de la suspension contenant le glycérol est isotrope : il n'y a pas d'orientation dans ce cas. Donc, la vitesse de chute plus lente des particules ne suffit pas à orienter les particules lorsqu'elles sont agrégées. Cette expérience est un argument supplémentaire en faveur de la désagrégation des particules en présence de tensioactif.

Le tensioactif a un effet sur la désagrégation des particules de kaolinite en milieu basique dès l'ajout de faible concentration en AOT ($C \geq 0.4.CMC$). Cette désagrégation entraîne l'orientation des particules dans le sédiment. L'orientation augmente avec la concentration en tensioactif dans la suspension et on distingue une relation liant S à la fraction volumique en eau.

1.1.4. Tailles et formes des objets diffusants

La Figure 54 présente l'évolution de l'intensité en fonction du vecteur d'onde d'une suspension de kaolinite en milieu basique en absence de tensioactif. L'ensemble des courbes des suspensions ayant des concentrations en tensioactif variables est reporté en annexe 9.

Sur l'ensemble des courbes à partir de $q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$, on observe une remontée de l'intensité aux faibles valeurs du vecteur d'onde. L'origine de cette augmentation anormale de l'intensité nous est inconnue mais elle semble être plus intense pour les volumes sondés proches du porte-échantillon, donc en bas du capillaire. Cette remontée viendrait peut-être d'une erreur du logiciel lors de l'intégration sur un secteur angulaire car cet artefact est davantage visible sur les courbes anisotropes et qui ont donc été intégrées en sélectionnant un secteur angulaire de 10° .

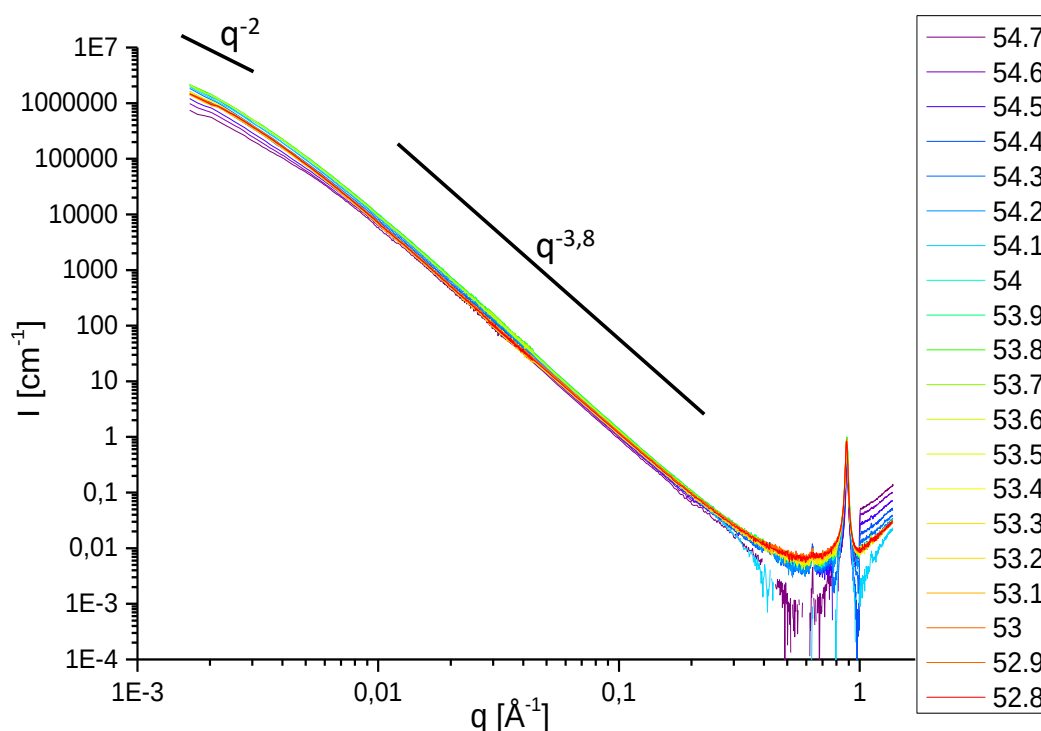


Figure 54. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, sans tensioactif. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.7$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=52.8$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

Etat de la surface

Les pentes des courbes des suspensions ayant des concentrations inférieures à la CMC montrent une décroissance en $q^{-3,8}$, ce qui montre une légère rugosité des surfaces des objets diffusants. En effet, il

est possible de déterminer la dimension fractale de l'objet diffusant (D) à partir de l'exposant α de la décroissance en $q^{-\alpha}$ à l'aide de la relation :

$$D = 6 - \alpha \quad (\text{IV.18})$$

Lorsque la valeur de D est égale à 2 la surface est lisse puis, lorsque la valeur de D se rapproche de 3, la surface est de plus en plus rugueuse.

Lorsque la concentration en tensioactif est supérieure 0,8.CMC la décroissance observée évolue alors en q^{-4} (Figure 124, Figure 125 et Figure 126). Les surfaces sont alors plus lisses dans ces conditions que pour des suspensions ayant des concentrations en tensioactif plus faibles. On pourrait penser que la désagrégation des particules tend à diminuer la rugosité résultant de l'arrangement désordonné des particules agrégées.

A partir de $q \approx 2.10^{-3} \text{\AA}^{-1}$, on observe l'apparition d'un régime en q^{-2} aux faibles valeurs de q . Ce domaine est caractéristique du facteur de forme des particules. La forme des particules peut être assimilée à des disques aplatis.

Rapport surface/volume

La désagrégation des particules favorise un tri en taille des particules qui se fait par gravité. Les plus grandes particules tombent les premières et les plus fines sont maintenues en suspension. La loi de Porod permet de caractériser l'interface de la particule avec la solution. Il est alors possible de déterminer la surface spécifique ainsi que le diamètre moyen des particules. La surface spécifique peut se déterminer à l'aide de la formule suivante :

$$S_p = \frac{S}{V} \cdot \frac{1}{\phi_{vol,arg} \cdot \rho_{arg}} \quad (\text{IV.19})$$

Avec S/V le rapport surface sur le volume total déterminé par la loi de Porod, $\phi_{vol,arg}$ la fraction volumique en argile et ρ_{arg} la masse volumique de l'argile.

Le rayon moyen des particules peut être calculé à l'aide de l'équation suivante, en considérant une géométrie des particules équivalente à un cylindre aplati :

$$r = \frac{2 \cdot e \cdot \phi_{vol,arg}}{e \cdot \left(\frac{S}{V}\right) - 2 \cdot \phi_{vol,arg}} \quad (\text{IV.20})$$

Avec e l'épaisseur moyenne des particules ($\sim 50 \text{ nm}$ pour la kaolinite), $\phi_{vol,arg}$ la fraction volumique en argile et S/V le rapport surface sur volume déterminé par la loi de Porod.

Ces calculs ont été réalisés sur les suspensions en milieu basique ayant des concentrations en AOT supérieures et égales à 1 g/L car, sur ces suspensions l'évolution de l'intensité en fonction du vecteur d'onde montre une décroissance en q^{-4} . La Figure 55-A montre l'évolution de la surface spécifique déterminée à partir de l'équation (IV.19) en fonction de la hauteur dans le capillaire. Les surfaces spécifiques obtenues avec cette méthode sont environ 1 à 2 fois supérieure à celle obtenue par la méthode BET, qui est de 21 m²/g. Ce résultat est cohérent car, la méthode BET est réalisée sur des particules sous forme de poudre qui peuvent être agrégées et par conséquent moins de surface est accessible que sur les particules en suspension. Toutefois, on ne constate pas d'augmentation claire de la valeur de la surface spécifique avec la hauteur dans le capillaire comme on pourrait l'imaginer avec le tri en taille des particules par gravité. Cependant, les valeurs obtenues pour la suspension contenant la concentration en AOT la plus élevée (~ 4.CMC) sont bien supérieures à celles obtenues pour les suspensions ayant des concentrations en tensioactifs plus faibles.

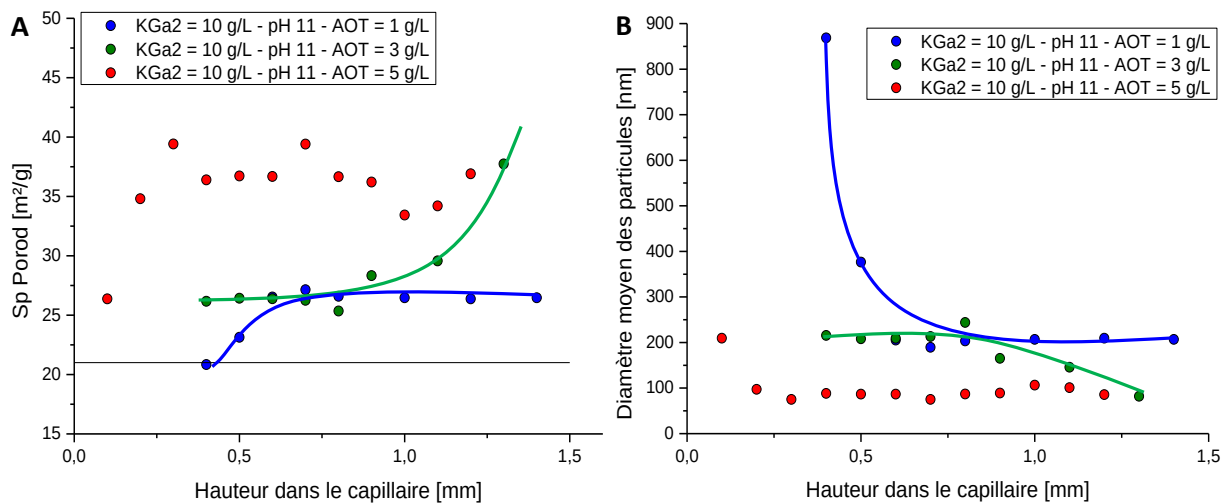


Figure 55. Evolution de la surface spécifique déterminée à partir de l'équation (IV.18) en fonction de la hauteur dans le capillaire (A). La ligne horizontale correspond à la valeur de la surface spécifique obtenue à l'aide de la méthode BET. Evolution du diamètre moyen des particules déterminé à partir de l'équation (IV.19) en fonction de la hauteur dans le capillaire (B). La position 0 de la hauteur dans le capillaire correspond au fond du capillaire. Les courbes vertes et bleues sont des guides pour les yeux

De la même manière, les diamètres des particules (Figure 55-B) ne montrent pas d'évolution claire avec la hauteur du capillaire. Les diamètres des particules déterminés pour la suspension ayant la plus forte concentration en tensioactif sont inférieurs à ceux calculés pour les autres suspensions. Une hypothèse est que la désagrégation est plus forte lorsque la teneur en tensioactif augmente. La surface spécifique des petites particules désagrégées est par conséquent elle aussi plus élevée.

Rayon de giration

La formule de Guinier (équation IV.8) renseigne sur le rayon de giration des objets diffusants. Des simulations de particules ayant le rayon moyen de particules de kaolinite observées en microscopie électronique (chapitre II), soit environ 200 nm, et différentes épaisseurs ont été réalisées à l'aide du logiciel SASfit (Figure 56).

On remarque tout d'abord que le domaine de Guinier pour de telles particules apparaît à de très faibles valeurs de q ($q \approx 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$). Dans la gamme de q sondée ici, il n'est donc pas possible de déterminer le rayon de giration des particules dans les conditions du domaine de Guinier. Il serait nécessaire d'obtenir l'intensité diffusée pour des valeurs de vecteur d'onde plus faible, inférieures à $10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$.

De plus l'intersection entre les droites de pentes q^{-2} et q^{-4} renseigne sur l'épaisseur des particules. L'intersection des droites de pentes q^{-2} et $q^{-3.8}$ des données expérimentales se situe à $q \approx 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. Cette valeur correspond à l'intersection des droites de pentes q^{-2} et q^{-4} de la simulation de particules ayant une épaisseur de 50 nm et de rayon 200 nm. **Ces paramètres sont en accords avec dimensions des particules déterminées par microscopie électronique au deuxième chapitre.**

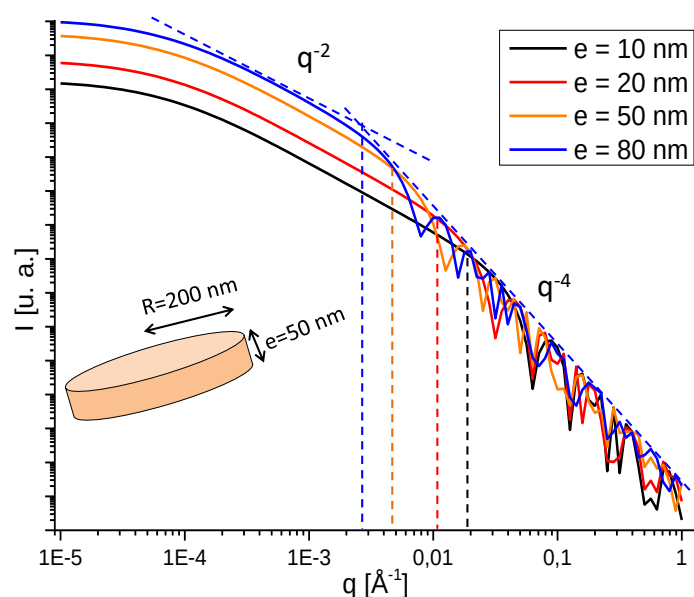


Figure 56. Simulations réalisées à l'aide du logiciel SASfit de l'intensité en fonction du vecteur d'onde de particules cylindriques aplaties similaires aux particules de kaolinite (rayon de 400 nm, une polydispersité de 0.9, contraste avec l'eau de $1.25 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) et différentes épaisseurs de particules.

Les données SAXS renseignent sur l'état de rugosité des surfaces des particules et celui-ci semble évoluer avec la concentration en tensioactif. Les surfaces sont plus lisses pour des

concentrations en tensioactif supérieures à la CMC. La surface spécifique déterminée dans le régime de Porod est légèrement supérieure à celle déterminée par la méthode BET mais, l'ordre de grandeur est similaire. On ne distingue pas d'évolution de la taille ou de la surface spécifique des particules avec la hauteur dans le capillaire.

CONCLUSION SUR LES SUSPENSIONS DE KAOLINITE EN MILIEU BASIQUE

En conclusion, la Figure 57 schématise les principaux résultats obtenus concernant l'influence du tensioactif sur les suspensions de kaolinite en milieu basique. Le comportement rhéologique des suspensions ainsi que la stabilisation des particules montrent que la présence d'AOT désagrège les particules de kaolinite et cet effet est visible à partir de faibles concentrations en tensioactif ($C \geq 0.4.CMC$). De plus, l'orientation des particules est plus importante lorsque la concentration en tensioactif augmente dans l'échantillon. Ces résultats montrent que le tensioactif désagrège les particules de kaolinite, qui sont alors stabilisées en suspension et sédimentent plus lentement. Les particules désagrégées s'orientent dans le sédiment et piègent moins d'eau entre elles. On distingue une relation liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique en eau dans le sédiment.

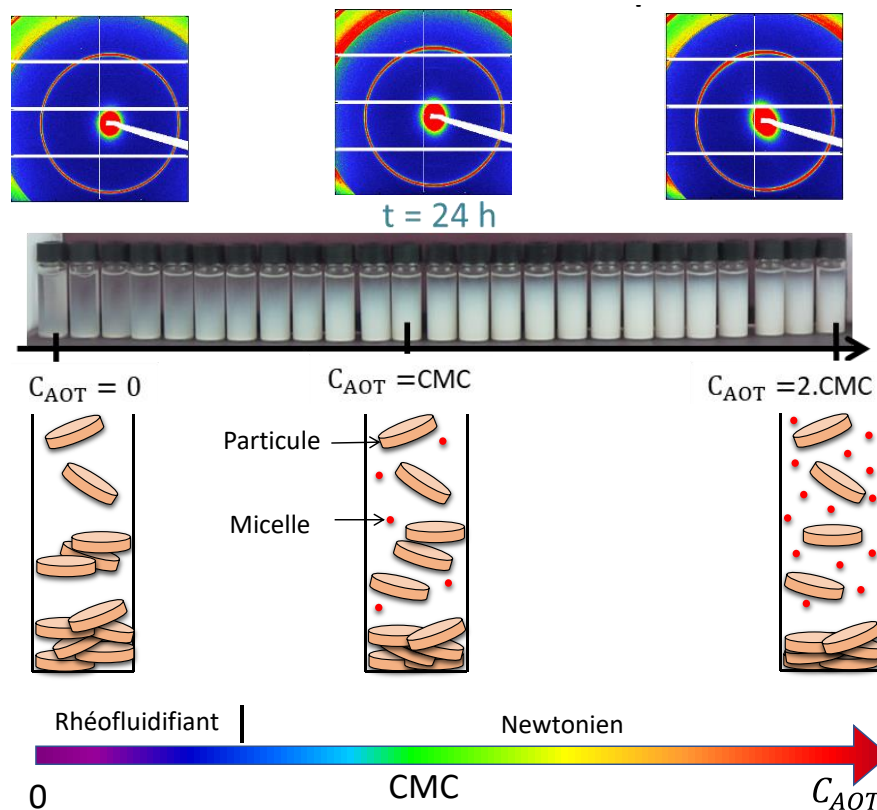


Figure 57. Schématisation des principaux résultats obtenus sur les suspensions de kaolinite en milieu basique.

1.2. Kaolinite en présence d'AOT en milieu neutre

Ces expériences ont été menées sans ajustement du pH de la suspension.

1.2.1. Rhéologie des suspensions

Les courbes traduisant l'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte pour la kaolinite à différentes concentrations en AOT sans ajustement du pH sont exposées sur la Figure 58. Seules les descentes sont représentées sur ces graphiques, car les montées et les descentes se superposent. Tout comme en milieu basique, il n'y a pas d'effet thixotrope.

Sans tensioactif, le comportement de la dispersion est rhéofluidifiant comme cela était le cas en milieu basique. L'ajout de solutions de tensioactif ayant des concentrations inférieures à la CMC entraîne une diminution de la viscosité mais le comportement reste rhéofluidifiant. Puis, l'ajout de concentrations en AOT supérieures à la CMC provoque une modification brutale du comportement de la suspension : le fluide a alors un comportement Newtonien.

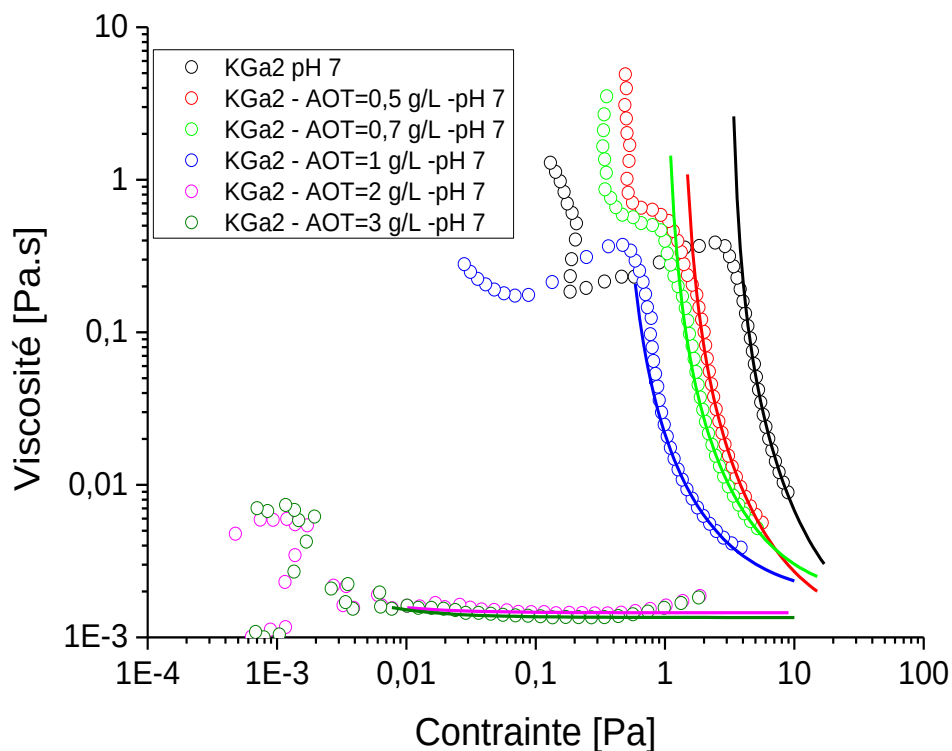


Figure 58. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions de kaolinite à différentes concentrations d'AOT, sans ajustement du pH. Les points correspondent aux points expérimentaux et les courbes en ligne correspondent au modèle de sphères dures appliqué.

A pH neutre les particules de kaolinite sont désagrégées en présence de solutions de tensioactif ayant des concentrations supérieures à la CMC.

1.2.2. Stabilité des suspensions

Les photos de la sédimentation des suspensions de kaolinite sans ajustement du pH avec l'ajout d'AOT sont représentées sur la Figure 59. Après 24 heures de sédimentation, les dispersions sont stabilisées pour des concentrations en AOT supérieures à la CMC, tout comme cela était le cas en milieu basique. Cependant, à pH neutre pour les concentrations inférieures à la CMC, les suspensions ne sont pas stabilisées comme cela était le cas précédemment.

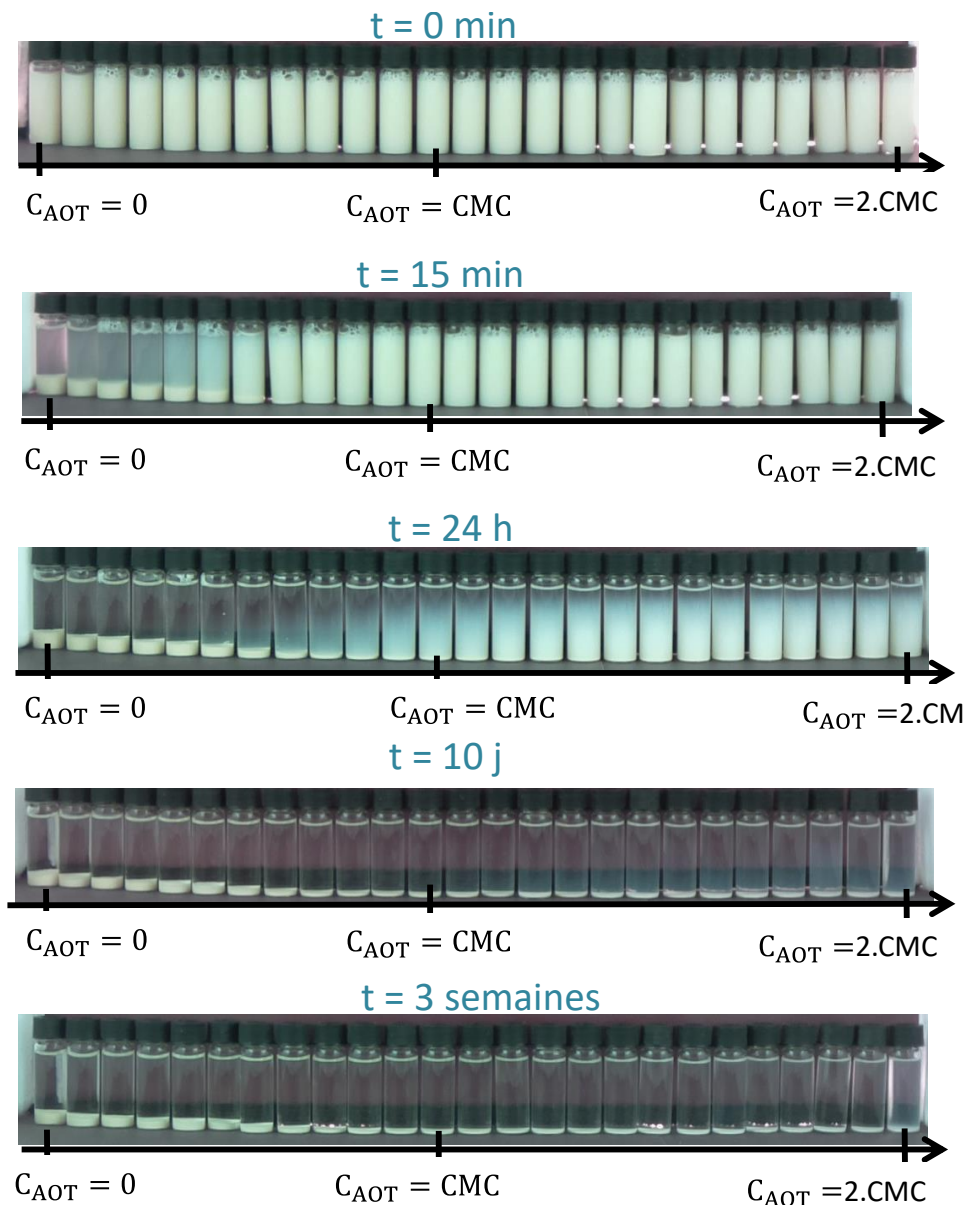


Figure 59. Expérience de l'étude de la stabilité des suspensions de particules de kaolinite en fonction de la concentration en AOT, en milieu neutre, à différents temps.

En considérant la dispersion sans tensioactif, c'est-à-dire le premier flacon à gauche, on remarque que la sédimentation est bien plus rapide par rapport au milieu basique. En effet, à pH neutre, les

particules ont quasiment toutes sédimenté après 15 minutes tandis qu'en milieu basique elles sont toujours en suspension après ce temps. Cette observation témoigne de la différence des interactions interparticulaires dans la dispersion en fonction du pH.

Les échantillons sans ajustement de pH n'ont pas été analysés en diffusion de rayons X aux petits angles. Cependant, la différence d'épaisseur des culots après des temps de sédimentation longs donne une idée sur l'orientation des particules dans le sédiment. En effet, après trois semaines de sédimentation, les sédiments des suspensions contenant de fortes concentrations en AOT sont moins épais que ceux contenant de faibles concentrations en AOT. Un culot fin est un culot dans lequel les particules ont sédimenté lentement en s'orientant piégeant ainsi peu d'eau entre elles. *A contrario*, un culot épais est un culot dans lequel les particules ont sédimenté rapidement, de manière désorientée, piégeant de l'eau entre les particules. On peut donc en déduire que la stabilisation des particules par les micelles de tensioactif entraîne également l'orientation des particules dans le sédiment sans ajustement du pH.

En conclusion, à pH neutre les effets du tensioactif pour de fortes concentrations, supérieures à la CMC, sont similaires à ceux observés en milieu basique : le tensioactif désagrège les particules qui sont alors stabilisées en suspension. On note que le comportement pour de faibles concentrations en tensioactif diffère de celui en milieu basique, ce qui témoigne d'un changement du comportement de la suspension lié au pH de la suspension.

1.3. Kaolinite en présence d'AOT en milieu acide

Ces expériences ont également été réalisées en milieu acide. Rappelons qu'en milieu acide les faces latérales des particules de kaolinite portent des charges positives. Par conséquent, les tensioactifs anioniques peuvent s'adsorber à la surface ce qui peut également modifier la mouillabilité des surfaces (chapitre III).

1.3.1. Rhéologie des suspensions

Des études rhéologiques ont été réalisées sur les suspensions en milieu acide. Les montées et les descentes ne sont pas identiques sur tous les rhéogrammes en fonction de la concentration en tensioactifs dans l'échantillon. Les courbes obtenues pour les différentes concentrations en AOT sont représentées sur la Figure 60.

Tout d'abord, sans tensioactif, le comportement de la suspension est rhéofluidifiant comme cela a été observé aux pH précédents. Avec l'ajout d'AOT, le comportement des suspensions en milieu acide se complexifie. En effet, concernant les échantillons ayant des concentrations en AOT inférieures ou égales à 1 g/L ($\sim 0,8.CMC$), les montées et les descentes ne se superposent pas. Ces conditions correspondent au premier plateau de l'isotherme d'adsorption.

D'après l'étude réalisée au chapitre III, dans ces conditions, une monocouche de tensioactif serait adsorbée sur les faces latérales des particules ce qui implique une modification de la mouillabilité des surfaces, les rendant hydrophobes. Ces phénomènes peuvent alors complexifier le comportement rhéologique des suspensions. En effet, la compétition entre les interactions au sein du système et le cisaillement apporté qui déstabilise ces interactions peut induire une différence de comportement rhéologique entre la montée et la descente. Les interactions au sein du système peuvent donc être à l'origine de ce comportement rhéologique complexe pour les suspensions contenant des concentrations en tensioactif inférieures à la CMC.

Toutefois, on constate qu'à partir de fortes concentrations en tensioactifs, supérieures à la CMC, les suspensions ont un comportement Newtonien, tout comme aux pH précédents.

Le tensioactif désagrège donc les particules de kaolinite pour de fortes concentrations en AOT, supérieures à la CMC, quel que soit le pH de la suspension.
--

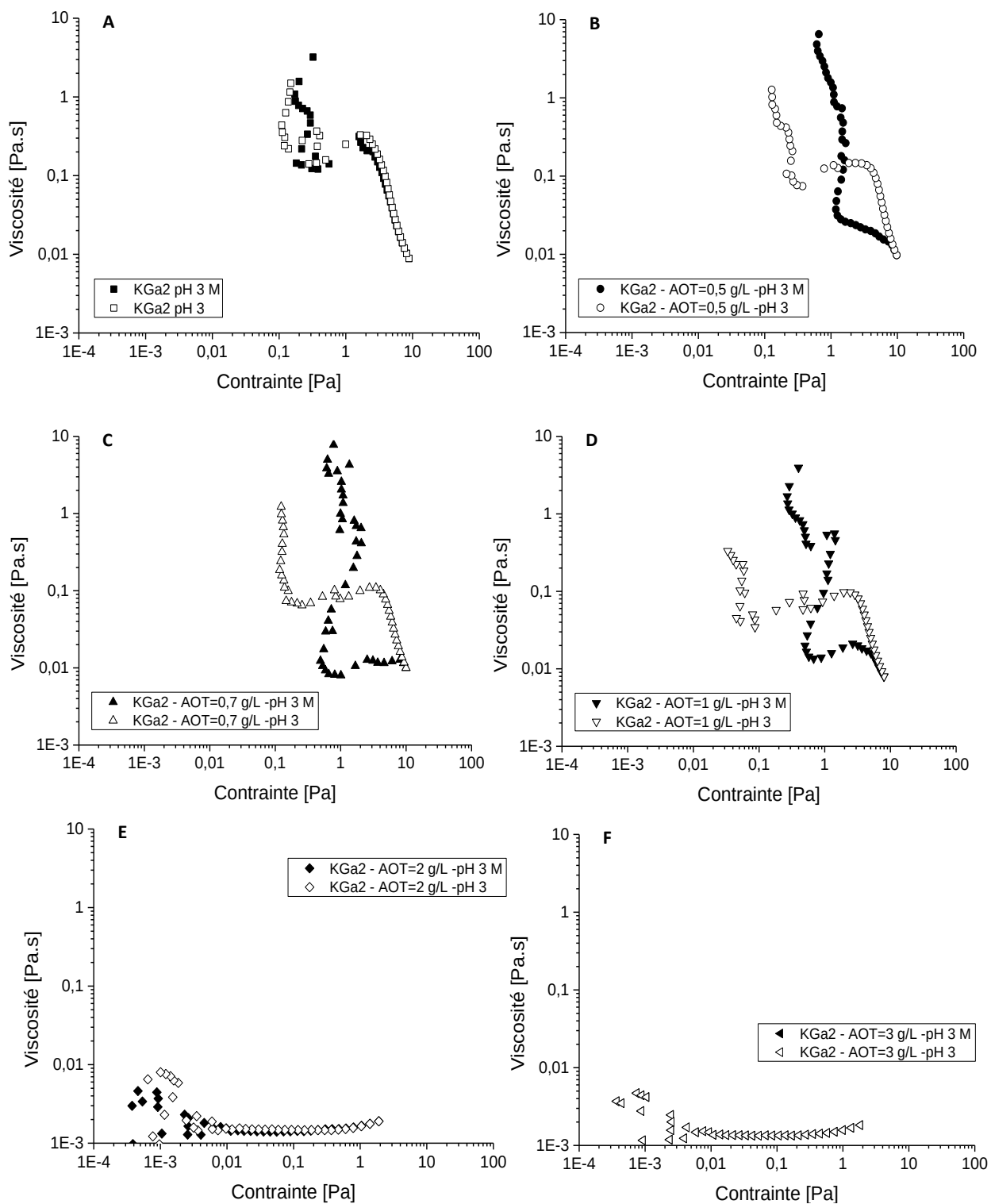


Figure 60. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte pour les échantillons Kaolinite – AOT en milieu acide : $C_{AOT}=0$ g/L (A) ; $C_{AOT}=0.5$ g/L (B) ; $C_{AOT}=0.7$ g/L (C) ; $C_{AOT}=1$ g/L (D) ; $C_{AOT}=2$ g/L (E) ; $C_{AOT}=3$ g/L (F).

Les montées correspondent aux points pleins et les descentes correspondent aux points vides.

1.3.2. Stabilité des suspensions

Les photos des expériences de sédimentation sur les suspensions de kaolinite en milieu acide sont présentées sur la Figure 61. Tout d'abord, le tensioactif a un effet similaire à celui observé aux pH précédents sur la stabilisation des particules, aux concentrations supérieures à la CMC. Après 24 heures de sédimentation, les particules sont stabilisées à partir d'une concentration en AOT de 0.8 g/L, soit plus élevée qu'en milieu basique mais comparable au pH 7.

En milieu acide, sans tensioactif, la sédimentation des particules est bien plus rapide qu'en milieu basique. Dans le premier flacon à gauche, les particules sédimentent plus rapidement en milieu acide par rapport au milieu basique, comme cela avait déjà été constaté à pH neutre. Dans ces conditions, les particules ont sédimenté après 15 minutes, tandis qu'en milieu basique les particules sont toujours en suspension après ce temps et elles commencent à sédimenter après 9 heures. Ce comportement montre que les particules s'agrègent plus rapidement en conditions acides et à pH neutre par rapport au milieu basique. Les interactions au sein de la dispersion ne sont pas les mêmes en fonction du pH notamment en raison des charges de surface de la particule qui évoluent selon les conditions du milieu. Les différences entre les réactions interparticulaires en fonction du pH entraînent des différences du point de vue de l'agrégation des particules et par conséquent affectent leur comportement en sédimentation.

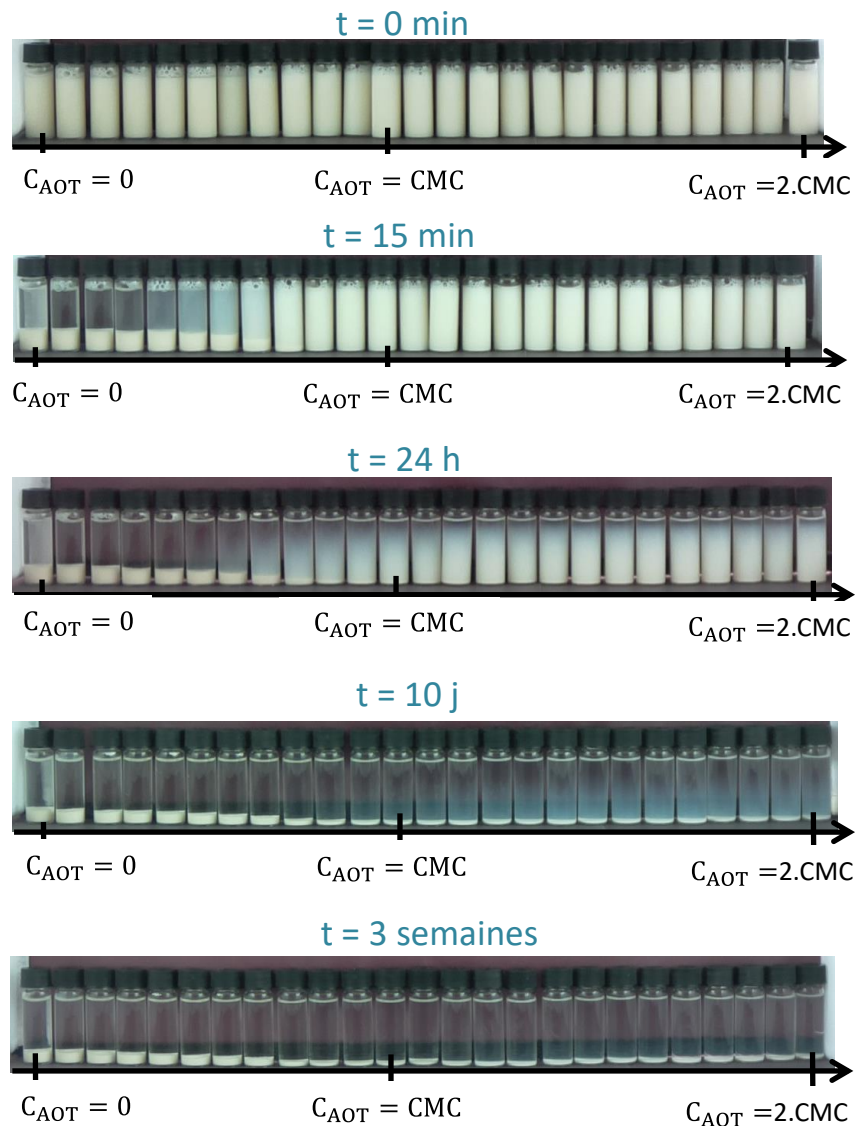


Figure 61. Expérience de l'étude de la sédimentation des suspensions de particules de kaolinite en fonction de la concentration en AOT, en milieu acide, à différents temps.

1.3.3. Orientation des particules dans le sédiment

L'évolution du paramètre d'ordre S des suspensions de kaolinite en milieu acide en fonction de la fraction volumique en eau est représentée sur la Figure 62. Tout d'abord, en milieu acide, sans la présence de tensioactif, contrairement au milieu basique, les particules sont totalement désorientées dans le sédiment. Les agrégats de particules se forment plus rapidement ou sont de tailles plus importantes en milieu acide. Par conséquent, les particules n'ont pas le temps de s'orienter et les agrégats sédimentent plus vite par rapport au milieu basique, comme cela a pu être observé sur les expériences de sédimentation de la Figure 61.

L'ajout de tensioactif entraîne une augmentation du paramètre d'ordre S et une fraction volumique en eau moins importante. Les valeurs du paramètre S les plus élevées correspondent aux quantités en tensioactifs supérieures et égales à 3 g/L ($\sim 2,5.CMC$) ce qui correspond à la concentration à partir de laquelle le fluide devient Newtonien et la suspension est stabilisée. On peut ainsi découper le graphique en différentes zones en fonction de la concentration en tensioactif, de la valeur du paramètre d'ordre S et de la fraction volumique en eau. La courbe maitresse traduisant la relation entre le paramètre d'ordre S et la fraction volumique en eau est similaire à celle établie en milieu basique.

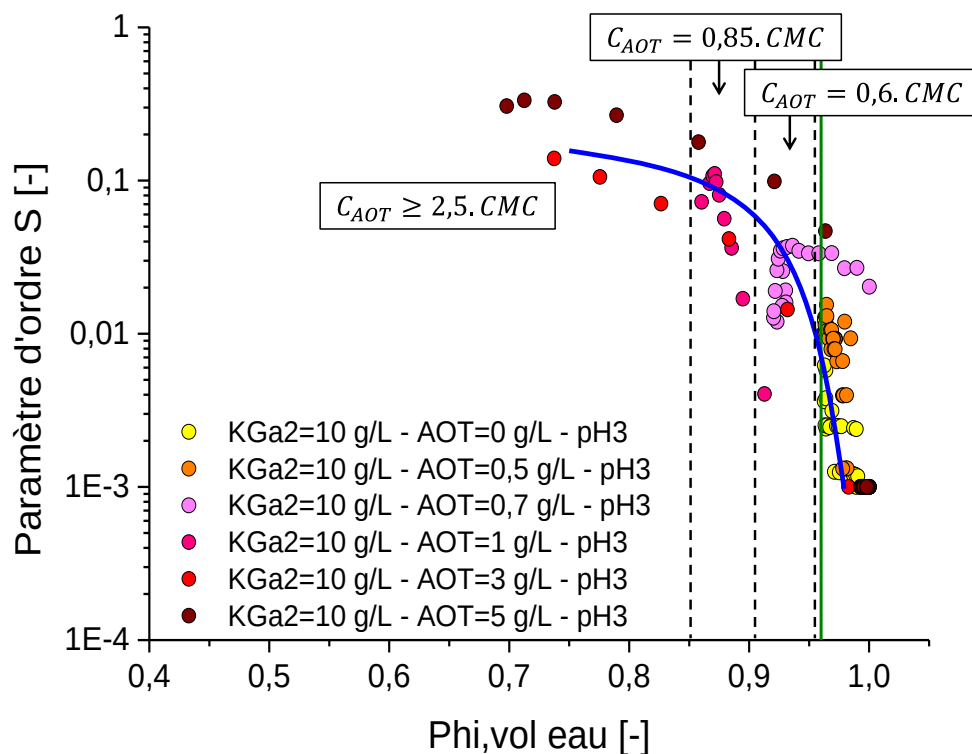


Figure 62. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau des suspensions de kaolinite en milieu acide, en fonction de la concentration en AOT. La courbe bleue représente un guide pour les yeux de la relation liant le paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique. La droite verte correspond à la fraction volumique initiale de la suspension lorsque celle-ci est considérée comme étant homogène.

La Figure 63 montre l'évolution du paramètre S anisotrope, calculé à partir du signal anisotrope, en fonction de la fraction volumique en eau dans l'échantillon. De nouveau, les paramètres d'ordre S anisotropes sont plus élevés que les paramètres d'ordre S mais, l'évolution avec la fraction volumique en eau et la concentration en tensioactif est similaire à celle observée pour le paramètre d'ordre S . L'orientation est de plus en plus importante lorsque la concentration en AOT augmente dans l'échantillon. Toutefois, on remarque que certains points ont un paramètre d'ordre S anisotrope assez élevé pour des fractions volumiques en eau assez faibles, pour l'échantillon ayant

une concentration en AOT=5 g/L, par exemple. Ces points correspondent à la limite entre le sédiment et la solution aqueuse. Cet écart à la tendance pourrait venir de l'erreur faite sur la fraction volumique à cette limite.

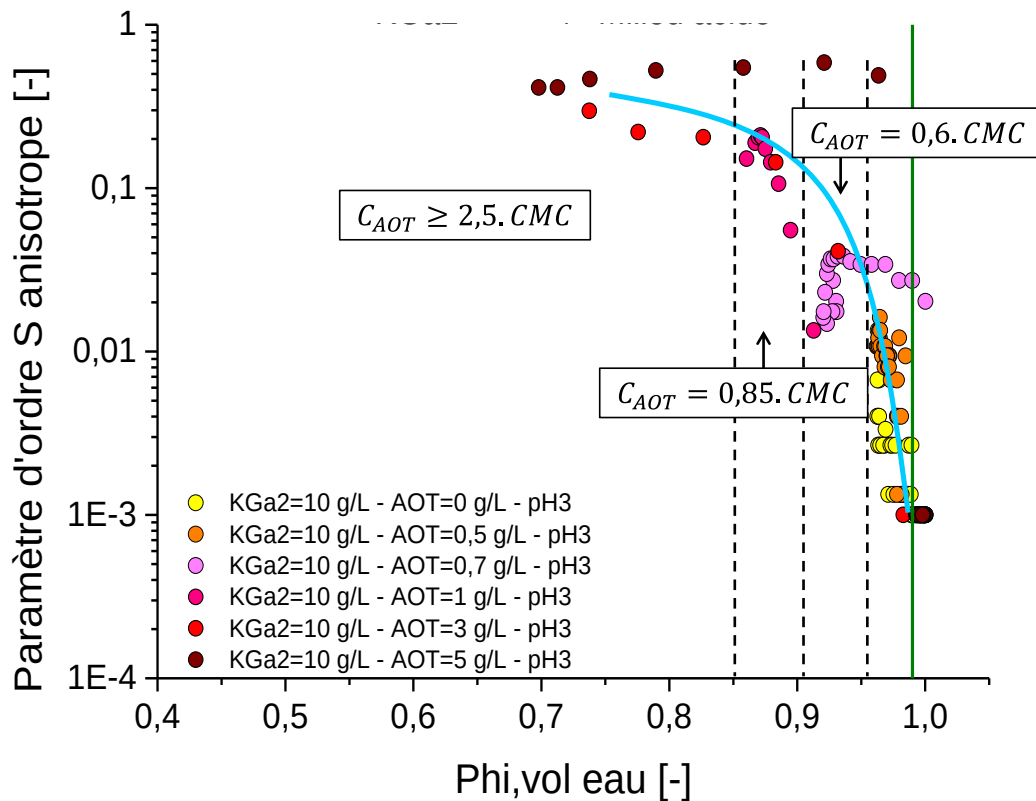


Figure 63. Evolution du paramètre d'ordre S anisotrope en fonction de la fraction volumique en eau des suspensions de kaolinite en milieu acide, en fonction de la concentration en AOT. La courbe bleue représente un guide pour les yeux de la relation liant le paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique. La droite verte correspond à la fraction volumique initiale de la suspension lorsque celle-ci est considérée comme étant homogène.

Ces résultats montrent l'influence du tensioactif sur la désagrégation des particules quel que soit le pH de la suspension. L'orientation des particules dans le sédiment augmente avec la teneur en tensioactif.

1.3.4. Tailles et formes des objets diffusants

L'évolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu acide, sans tensioactif est représentée sur la Figure 64. L'ensemble des courbes pour différentes concentrations en tensioactifs sont placées en annexe 9.

La décroissance des courbes évolue en $q^{-3,8}$ quelle que soit la teneur en tensioactif dans la suspension. Contrairement au milieu basique pour lequel on observe une décroissance en q^{-4} à forte teneur en AOT, en milieu acide, le tensioactif ne semble pas avoir d'impact sur la rugosité des surfaces des particules. Cette évolution montre que les surface des particules de kaolinite sont légèrement rugueuses.

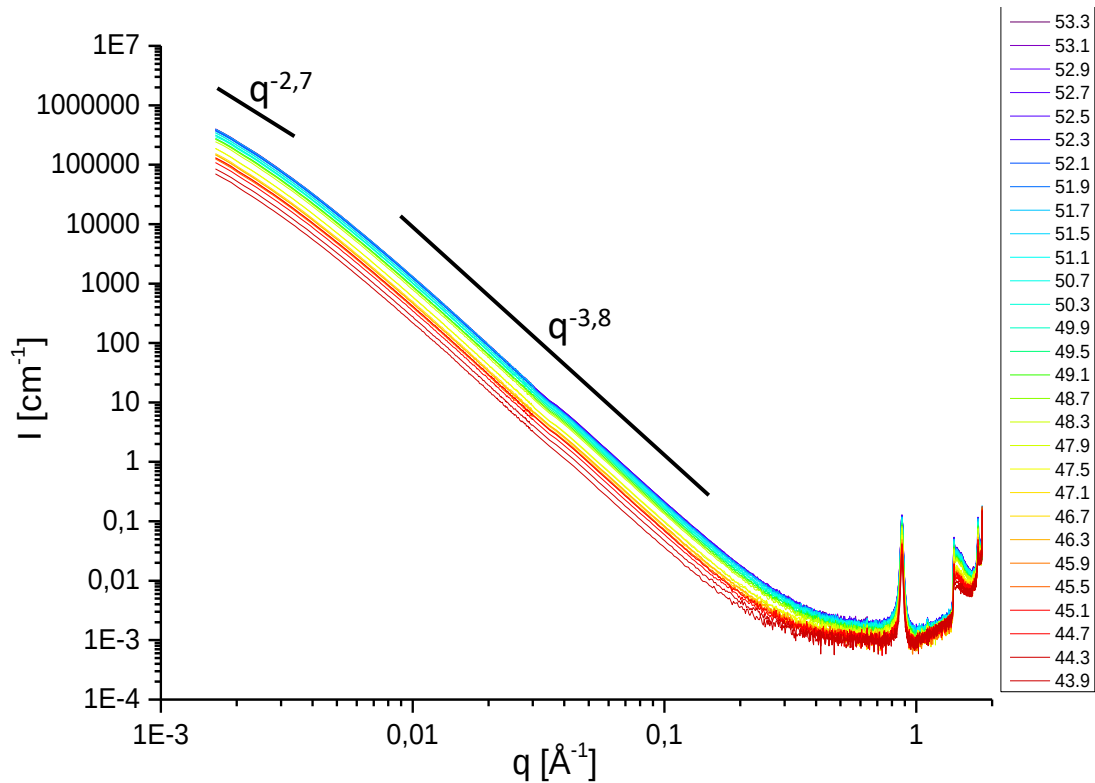


Figure 64. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu acide, sans tensioactif. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=53.3$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=43.9$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

De plus, à faible valeur du vecteur d'onde, le régime évolue en $q^{-2,7}$ tandis qu'en milieu basique on distingue un régime en q^{-2} caractéristique du facteur de forme des particules. Dans ce cas, on commence à distinguer un changement de régime aux faibles valeurs du vecteur d'onde. **Les particules sont donc plus agrégées en milieu acide par rapport au milieu basique.**

Dans ce cas, tout comme en milieu basique, il n'est pas possible de déterminer le rayon de giration des particules dans ce domaine de q . La surface spécifique et le diamètre des particules sont également des paramètres difficiles à déterminer car on ne distingue pas de régime de Porod en q^{-4} .

CONCLUSION SUR LES SUSPENSIONS DE KAOLINITE EN MILIEU ACIDE

En conclusion, la Figure 65 schématise les principaux résultats obtenus concernant l'effet du tensioactif sur les suspensions de kaolinite en milieu acide.

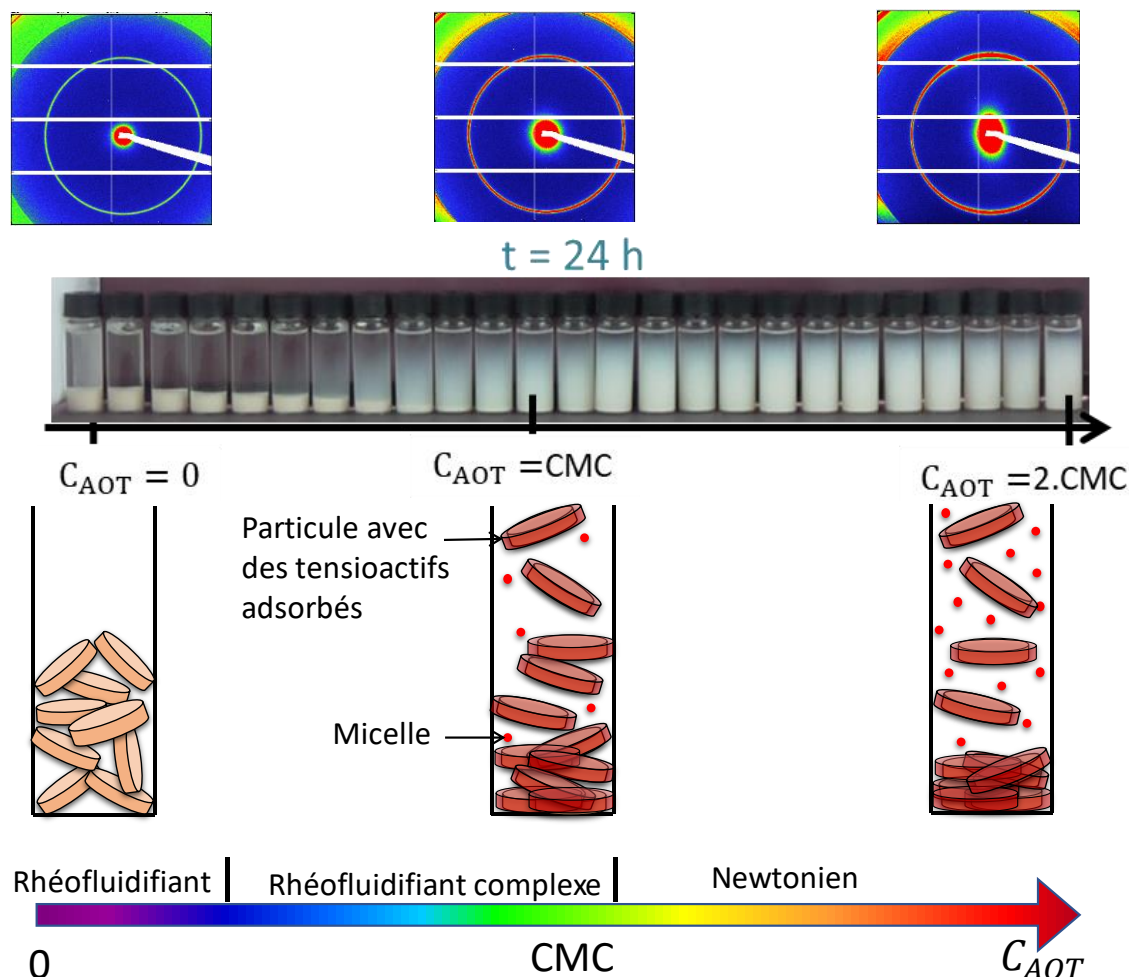


Figure 65. Schématisation des principaux résultats obtenus pour les suspensions de kaolinite en milieu acide

Pour de fortes concentrations en tensioactif, supérieures à la CMC, les phénomènes observés sont similaires à ceux constatés en milieu basique et à pH neutre : le tensioactif désagrège les particules qui sont alors stabilisées en suspension. Les particules sédimentent plus lentement et se déposent alors en s'orientant au fond du flacon en piégeant moins d'eau entre elles. Concernant les concentrations en tensioactif inférieures à la CMC, le comportement est rhéofluidifiant, les particules sont agrégées. Lorsque la teneur en tensioactif augmente, le comportement rhéologique des suspensions se complexifie certainement en raison des interactions au sein du système liées à l'adsorption du tensioactif à la surface des particules modifiant la mouillabilité des surfaces (chapitre III).

1.4. Influence de la concentration en kaolinite

1.4.1. Stabilité des suspensions

Les expériences ont été réalisées pour des concentrations en particules de kaolinite plus élevées afin d'observer l'influence de la teneur en particules dans la suspension. En effet, lorsque les particules sont plus nombreuses, elles risquent de se gêner et donc se réarranger plus difficilement. Par conséquent les effets d'orientation seront certainement moindres que pour de faibles teneurs en particules. La Figure 66 représente la sédimentation de suspensions de kaolinite à 50 g/L en présence de différentes solutions d'AOT, aux 3 pH de l'étude : pH 3, pH 7 et pH 11. Le comportement diffère selon le pH des suspensions.

Milieu acide

En milieu acide, les suspensions sont stables pour des concentrations en tensioactifs supérieures à la CMC. Pour les concentrations inférieures à la CMC, les comportements sont similaires : les particules sédimentent avec une limite nette entre le sédiment et le solvant. Après un mois de sédimentation on remarque les différences de tailles de sédiment. Plus la concentration en AOT est grande et plus la taille des sédiments est petite. L'ajout de tensioactif semble avoir un effet sur l'orientation des particules même pour de faibles concentrations en AOT.

Milieu neutre

A pH 7, les suspensions sont également stabilisées pour des concentrations en AOT supérieures à la CMC mais, ce phénomène est visible même pour des concentrations plus faibles, égales à environ 0,8.CMC. Après un mois de sédimentation on observe également des différences de tailles des sédiments tout comme en milieu acide.

A pH 7, l'orientation des particules semble intervenir pour de plus faibles concentrations en tensioactif par rapport au milieu acide. En effet, après un mois de sédimentation les tailles des sédiments dans le flacon contenant une solution d'AOT à 0,8.CMC sont différentes entre le milieu acide et le milieu neutre.

Après un mois de sédimentation, dans le flacon ne contenant pas de tensioactif à pH 7, la limite entre le sédiment et la solution n'est pas horizontale. Ce flacon a certainement été penché et la viscosité du sédiment doit être si importante que cette limite ne se remet pas à l'horizontale immédiatement.

Milieu basique

En milieu basique, la stabilisation des suspensions est observée dès l'ajout de faibles concentrations en AOT, dès 0,4.CMC. On observe également la différence de taille du sédiment après un mois de sédimentation entre les flacons dans lesquels le tensioactif à stabiliser les suspensions et le flacon ne contenant pas de tensioactif.

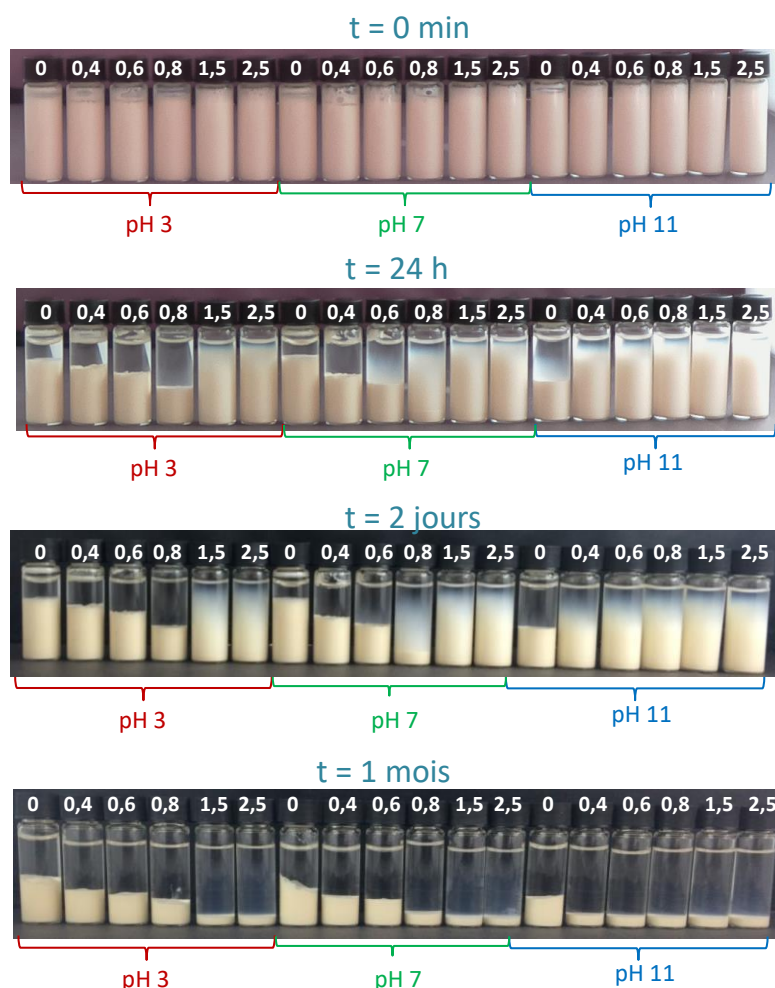


Figure 66. Expérience de sédimentation des suspensions de kaolinite à 50 g/L en présence de solutions d'AOT à différentes concentrations et à plusieurs pH : pH 3, pH 7, et pH 11. Les chiffres notés en blanc sur chaque flacon correspondent au rapport entre la concentration en AOT dans l'échantillon et la CMC.

Les effets sur la stabilisation des suspensions sont identiques à ceux observés pour des suspensions ayant des concentrations en particules plus faibles, à 10 g/L. A partir de concentrations en AOT supérieures à la CMC, les particules sont stabilisées quel que soit le pH. Après un mois de sédimentation, les différences de taille des culots de sédimentation sont frappantes et montrent que les orientations des particules dans le sédiment sont plus importantes en présence de fortes concentrations en tensioactif, supérieures à la CMC, quel que soit le pH. Lorsque le pH augmente,

l'effet du tensioactif sur la stabilisation des suspensions intervient à des teneurs en tensioactif de plus en plus faibles.

Les images de la sédimentation des suspensions de kaolinite à 100 g/L aux 3 pH sont représentées sur la Figure 67. Les mêmes observations faites précédemment restent valables. Le tensioactif stabilise les particules en suspension malgré la forte concentration en particules, pour des solutions de tensioactifs supérieures à la CMC. Dans ce cas également, on peut noter les différences de hauteurs de sédiments après un mois. En effet, les culots sont quasiment deux fois moins grands en présence de solutions en tensioactif supérieures à la CMC par rapport aux solutions contenant peu ou pas d'AOT. Les particules désagrégées sédimentent en piégeant presque pas d'eau entre elles tandis que les particules agrégées peuvent bloquer davantage d'eau entre elles. Le culot est donc bien plus dense dans ce dernier cas.

Cependant, contrairement au cas précédent, aux concentrations en tensioactif inférieures à la CMC, on ne distingue pas d'évolution de la taille du sédiment avec l'ajout d'une solution d'AOT de plus en plus concentrée. En effet, après un mois de sédimentation pour des concentrations comprises entre 0,4.CMC et 0,8.CMC, la hauteur des sédiments ne semble pas beaucoup évoluer tandis que dans les cas précédents, on distingue une évolution de la taille du sédiment avec la concentration en AOT. Pour de fortes concentrations en particules, l'effet sur la désagrégation des particules et par conséquent sur l'orientation des particules dans le sédiment semble être visible uniquement pour des concentrations supérieures à la CMC.

Après 18 h de sédimentation, on distingue des fissures dans les flacons à pH 3 et pH 7 pour des concentrations en tensioactif inférieures à la CMC. Ces fissures sont certainement liées au piégeage des agrégats de particules au sein de la mousse formée par le tensioactif à l'interface eau – air. Lorsque la mousse disparaît, après un mois par exemple, les particules sont dans la partie aqueuse et forment un seul et unique sédiment.

On peut donc en conclure que les effets de stabilité des suspensions de kaolinite en présence de micelles d'AOT sont similaires quelle que soit la concentration en particules dans la suspension.

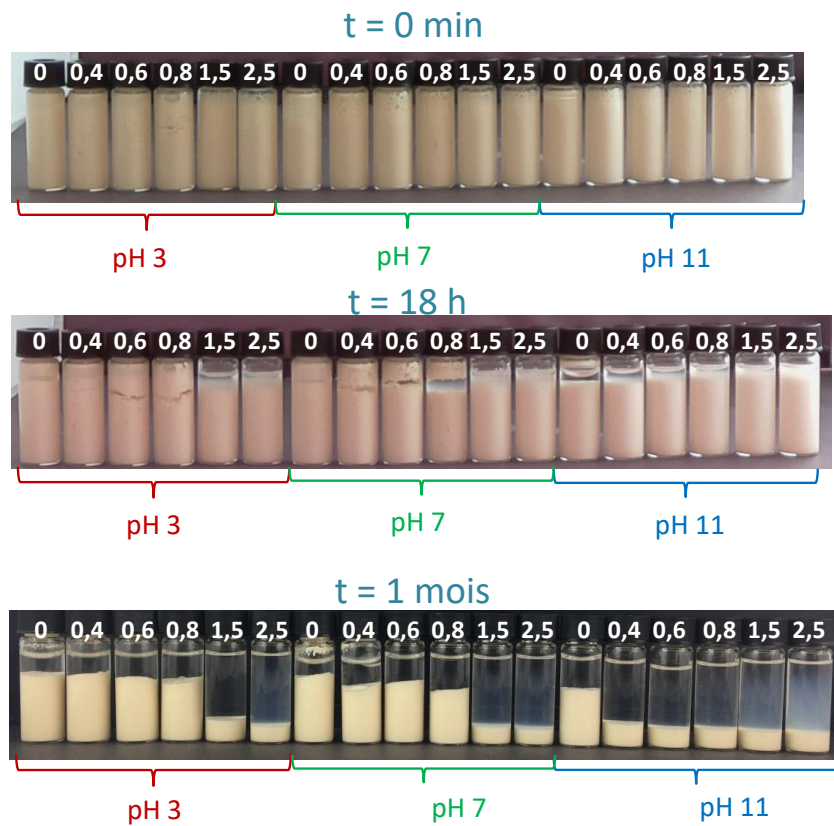


Figure 67. Expérience de sédimentation des suspensions de kaolinite à 100 g/L en présence de solutions d'AOT à différentes concentrations et à plusieurs pH : pH 3, pH 7, et pH 11. Les chiffres notés en blanc sur chaque flacon correspondent au rapport entre la concentration en AOT dans l'échantillon et la CMC.

1.4.2. Orientation des particules dans le sédiment

L'évolution du paramètre S en fonction de la fraction volumique en eau pour les suspensions de kaolinite concentrées à 10 g/L est présentée sur la Figure 68. Quel que soit le pH, plus la concentration en tensioactif est importante et plus l'orientation des particules dans le sédiment est grande. On remarque que la fraction volumique en eau est alors plus faible avec l'augmentation du paramètre S. L'orientation des particules entraîne une diminution de la porosité dans le sédiment.

En milieu basique, sans tensioactif, les particules sont plus orientées par rapport au milieu acide et donc moins agrégées.

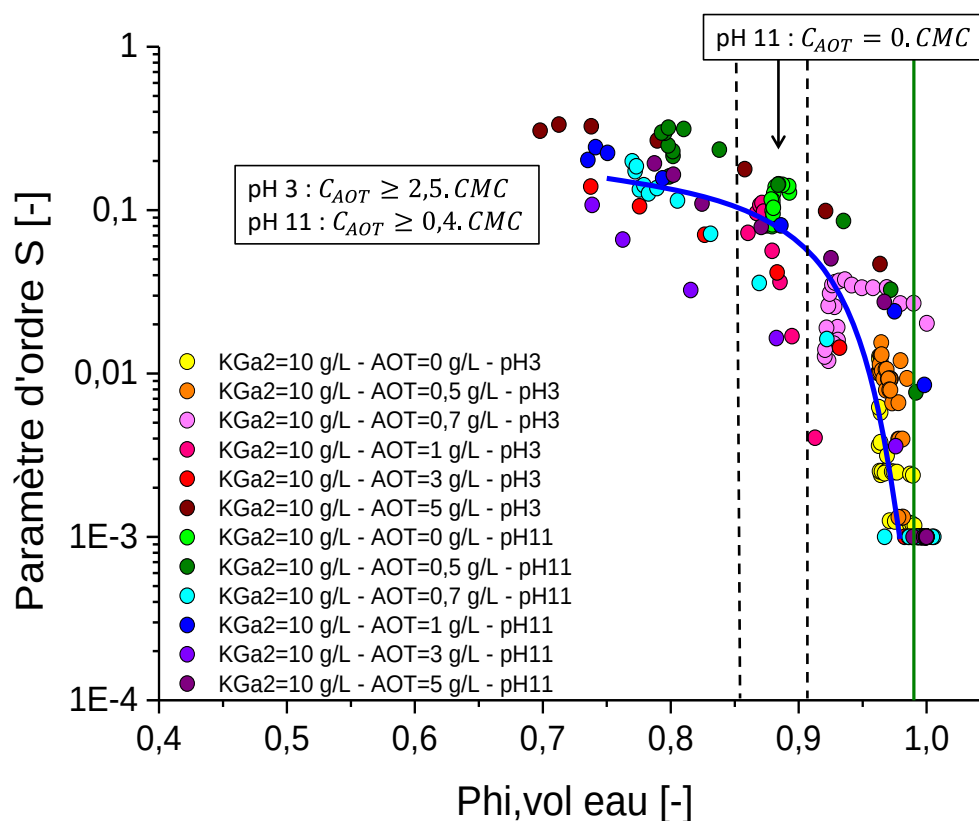


Figure 68. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau pour les suspensions à 10 g/L. La droite verte correspond à la fraction volumique de la suspension initiale lorsque celle-ci est homogène. La courbe bleue est un guide pour les yeux de la relation liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique.

L'évolution du paramètre S en fonction de la fraction volumique d'eau pour des suspensions concentrées à 50 g/L est représentée sur la Figure 69. Comme précédemment, l'orientation des particules dans le sédiment augmente avec la teneur en tensioactif et des zones peuvent être délimitées en fonction de la concentration en AOT dans l'échantillon et la valeur du paramètre d'ordre S .

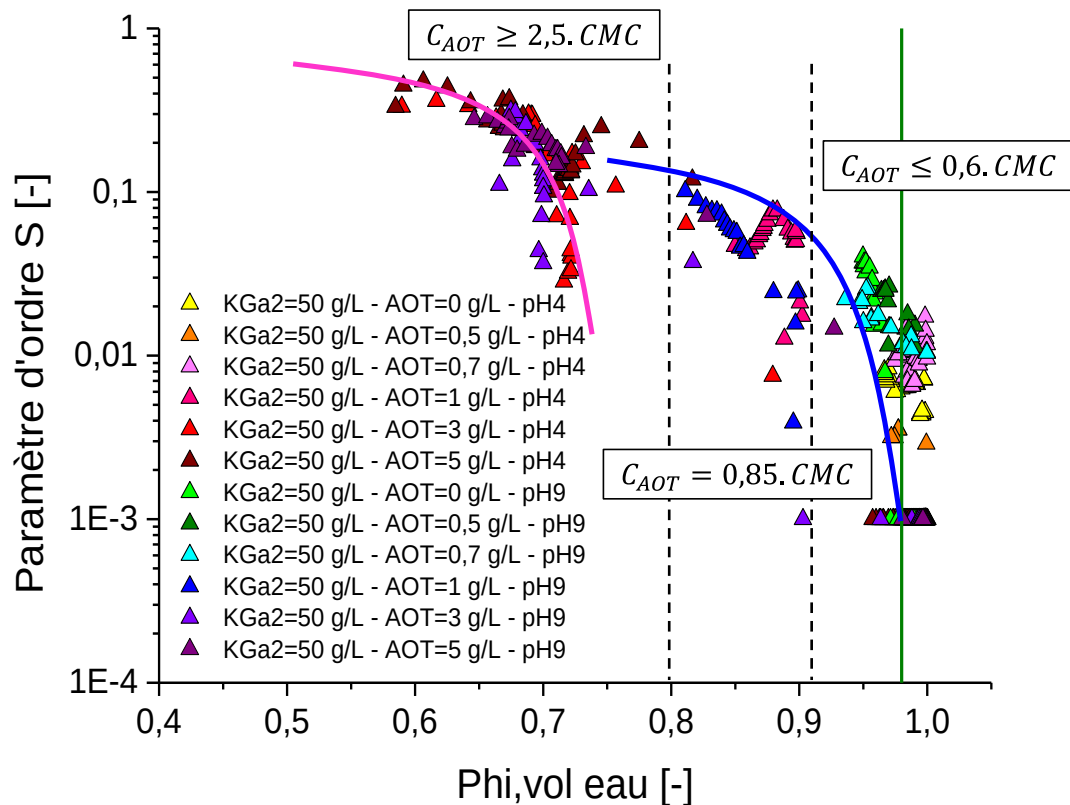


Figure 69. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau pour les suspensions à 50 g/L. La droite verte correspond à la fraction volumique de la suspension initiale lorsque celle-ci est homogène. Les courbes bleue et rose sont des guides pour les yeux des relations liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique.

La Figure 70 présente l'évolution du paramètre S en fonction de la fraction volumique en eau pour les suspensions de kaolinite concentrées à 100 g/L. De nouveau, plus la concentration en tensioactif est grande et plus les particules sont orientées dans le sédiment. Toutefois, on distingue une zone de la courbe ne contenant pas de points : il y a une coupure entre les points ayant un paramètre d'ordre S élevé et ceux ayant un paramètre d'ordre faible. En effet, dans les expériences macroscopiques de sédimentation on observait également que les tailles de sédiment n'évoluaient pas pour des concentrations en AOT inférieures et égales à $0,8.CMC$ contrairement aux suspensions ayant des teneurs en particules initiales plus faibles. L'évolution du paramètre d'ordre S est donc en accord avec ce qui a été observé macroscopiquement.

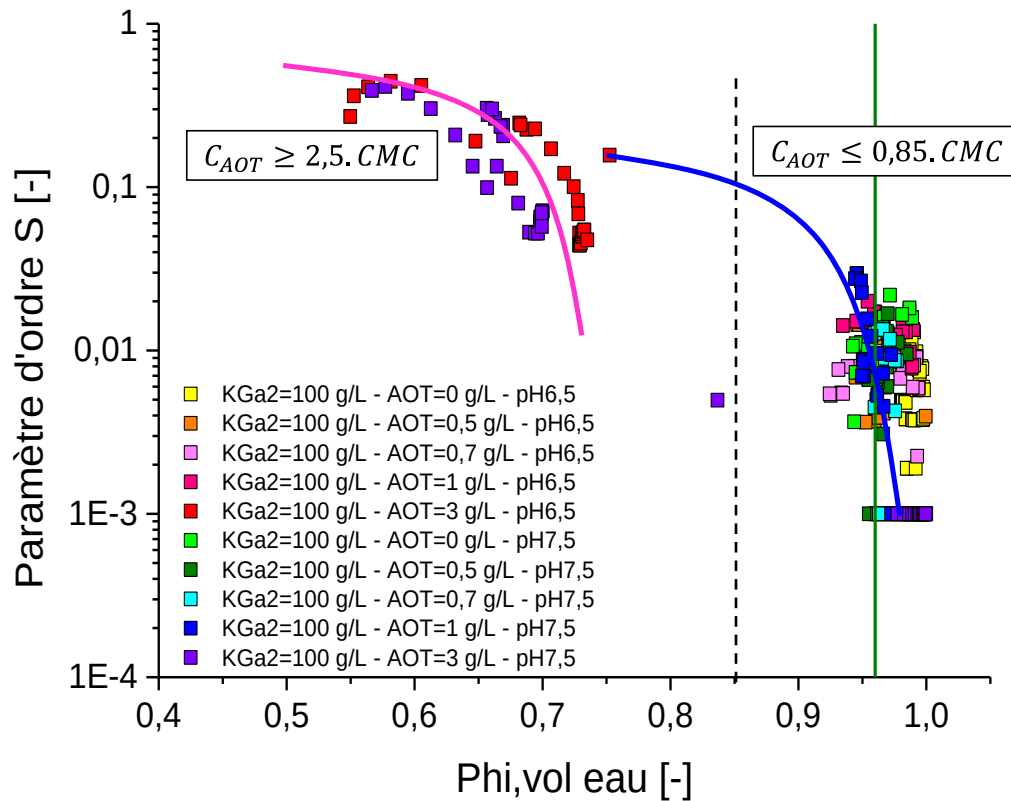


Figure 70. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau pour les suspensions à 100 g/L. La droite verte correspond à la fraction volumique de la suspension initiale lorsque celle-ci est homogène. Les courbes bleue et rose sont des guides pour les yeux des relations liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique.

Enfin, la Figure 71 représente l'évolution du paramètre S en fonction de la fraction volumique en eau pour l'ensemble des suspensions. Une tendance générale est identifiable : lorsque la teneur en tensioactif augmente le paramètre d'ordre S est de plus en plus élevé et la porosité du sédiment s'affaiblit. Toutefois, on peut distinguer deux lois d'évolution différentes. Lorsque la concentration en tensioactif est supérieure et égale à $2,5.CMC$, pour les suspensions à 50 g/L et 100 g/L en particules de kaolinite, la relation liant S vs $\Phi_{vol,eau}$ se rapproche de celle déterminée par simulation dans l'étude de Ferrage *et al.* [162]. Cette observation est cohérente car les simulations considèrent des paquets denses de particules. Il ne sera pas possible d'atteindre cette région avec des suspensions peu concentrées en particules initialement. Pour les plus faibles concentrations en particules initiales et en tensioactifs, une autre tendance est à mettre en évidence. Toutefois, la forme de la courbe liant S vs $\Phi_{vol,eau}$ est similaire dans les deux cas.

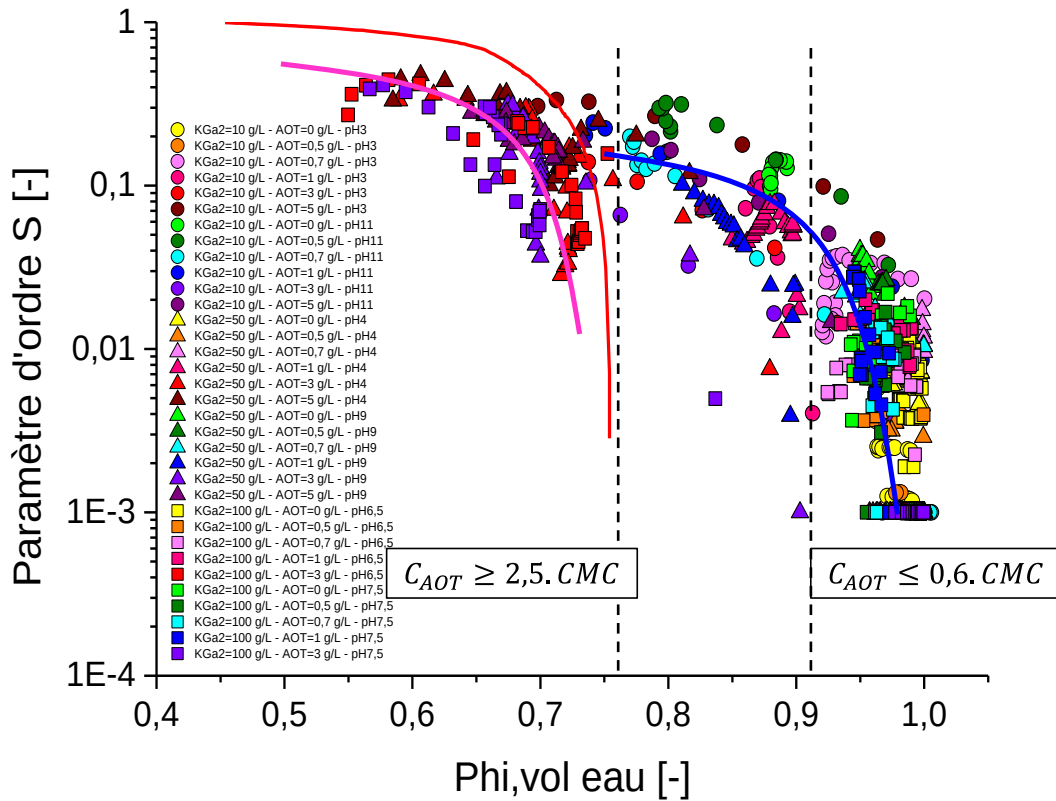


Figure 71. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique pour l'ensemble des suspensions, à tous les pH et toutes les concentrations en AOT. Les ronds correspondent aux suspensions à 10 g/L en kaolin, les triangles aux suspensions à 50 g/L et les carrés aux suspensions à 100 g/L. La courbe rouge représente la loi établie dans l'étude de Ferrage *et al.* [162]. Les courbes bleue et rose sont des guides pour les yeux des relations liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique.

La Figure 72 représente l'évolution du paramètre S anisotrope en fonction de la fraction volumique en eau. Le paramètre d'ordre S anisotrope est plus élevé que le paramètre d'ordre S . En ce qui concerne les concentrations en tensioactif supérieures à la CMC, la tendance de la relation liant S vs $\phi_{vol, eau}$ est similaire à la loi déterminée par l'étude de Ferrage *et al.* [162]. Ensuite, concernant les plus faibles teneurs en tensioactifs, de nouveau on distingue une seconde relation entre le paramètre d'ordre S anisotrope et la fraction volumique en eau ayant une forme similaire à la première.

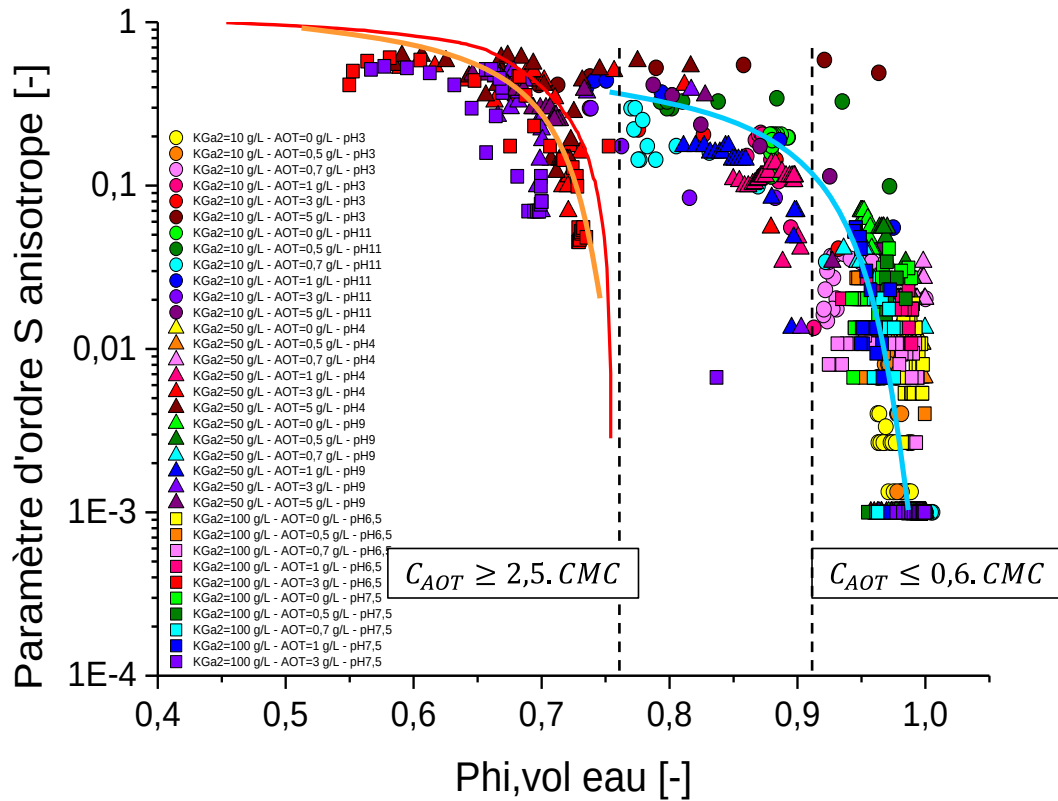


Figure 72. Evolution du paramètre d'ordre S anisotrope en fonction de la fraction volumique pour l'ensemble des suspensions, à tous les pH et toutes les concentrations en AOT. Les ronds correspondent aux suspensions à 10 g/L en kaolinite, les triangles aux suspensions à 50 g/L et les carrés aux suspensions à 100 g/L. La courbe rouge représente la loi établie dans l'étude de Ferrage *et al.* [162]. Les courbes bleue et orange sont des guides pour les yeux des relations liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique.

Les effets des bords des capillaires sur l'orientation des particules ont été étudiés en réalisant des cartographies des capillaires. Cette étude est détaillée en annexe 13. Les bords des capillaires n'ont pas d'influence sur l'orientation des particules dans le sédiment.

Quelle que soit la concentration en particules dans la suspension, plus la teneur en AOT est importante et plus l'orientation dans le sédiment est grande. Les valeurs du paramètre S sont similaires aux fortes concentrations en AOT peu importe la concentration en particules dans l'échantillon. Deux tendances sont à mettre en évidence : une première relation reliant S vs $\Phi_{vol, eau}$ pour les concentrations en AOT supérieures à la CMC qui s'apparente à la relation déterminée dans l'étude de Ferrage *et al.* [162] ; une seconde relation se distingue pour les concentrations en tensioactifs inférieures à la CMC mais ayant une allure similaire à la première.

CONCLUSION SUR LES SUSPENSIONS DE KAOLINITE

En conclusion de l'étude sur les suspensions de kaolinite, aux fortes concentrations en AOT, supérieures à la CMC, le tensioactif désagrège les particules qui sont alors stabilisées en suspension quel que soit le pH. Dans ces conditions, les particules présentent de fortes orientations dans le sédiment, quelle que soit la concentration en particules dans la suspension. Elles forment ainsi des sédiments compacts contenant peu d'eau et qu'il est très difficile de redisperser. Le pH a également une influence sur la désagregation et l'orientation des particules dans le sédiment : les particules sont davantage désagrégées en milieu basique.

Les effets d'un autre tensioactif anionique (SDBS) sur la stabilité des suspensions sont similaires à ceux observés en présence d'AOT et sont détaillés en annexe 10. Ces phénomènes sont donc généralisables à d'autres tensioactifs anioniques.

2. ILLITE

Ces expériences ont été menées sur une autre argile, l'illite, afin d'observer l'influence de la nature du minéral.

2.1. Illite en présence d'AOT en milieu basique

2.1.1. Rhéologie des suspensions

Les comportements rhéologiques des suspensions d'illite en milieu basique sont exposés sur la Figure 73. Dans ce cas, on n'observe pas d'effet thixotrope. Par conséquent, seules les descentes sont re présentées sur la Figure 73.

La suspension d'illite a un comportement Newtonien sans ajout de tensioactif. Plus la concentration en AOT augmente dans la suspension et plus la viscosité augmente. Une fois la CMC atteinte, la suspension se comporte alors comme un fluide rhéofluidifiant.

Ce comportement est différent de celui observé précédemment dans le cas des suspensions de kaolinite.

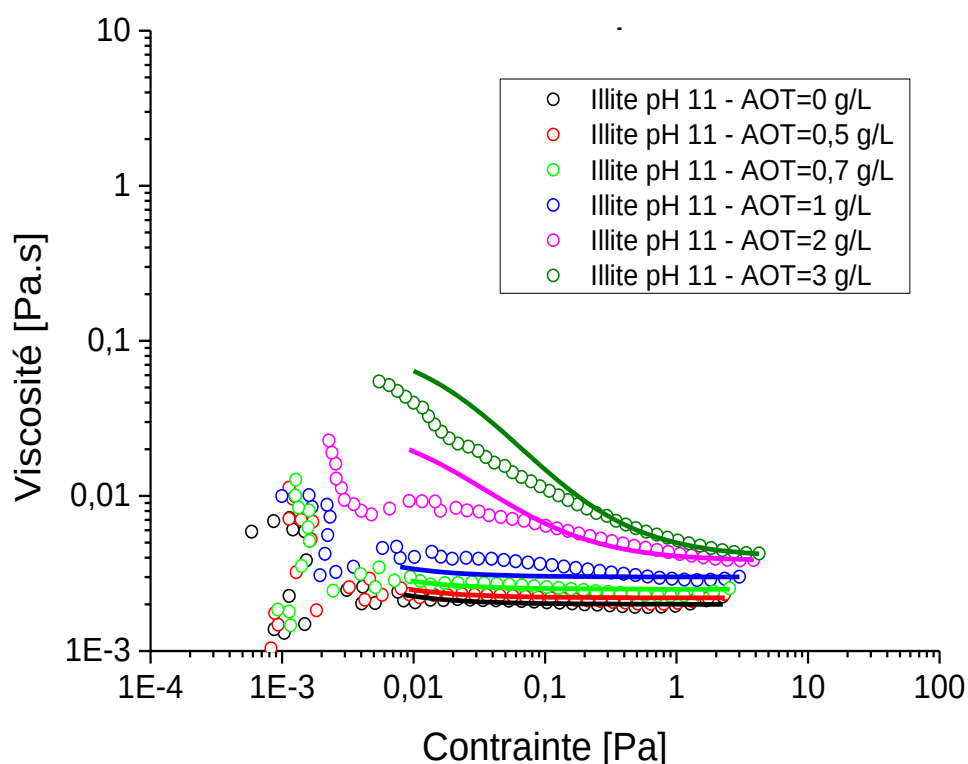


Figure 73. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions de kaolinite à différentes concentrations d'AOT, sans ajustement du pH. Les points correspondent aux points expérimentaux et les courbes en ligne correspondent au modèle de sphères dures appliqué.

De plus, dans le but d'observer l'influence du précisaillement sur le comportement rhéologique des suspensions d'illite, les mesures ont été reproduites sur les mêmes suspensions d'illite mais sans précisaillement, environ 11 semaines après les expériences réalisées avec précisaillement. Les courbes obtenues sont représentées sur la Figure 74. Le comportement de la suspension sans tensioactif n'est pas modifié. Cependant, pour des concentrations en AOT inférieures à 1 g/L, la viscosité augmente légèrement. Lorsque les concentrations en AOT sont supérieures à la CMC, le comportement des suspensions qui n'ont pas subi de précisaillement peut être assimilé au comportement rhéologique d'un gel. L'effet du vieillissement de l'échantillon et le fait que l'échantillon n'est pas subi de précisaillement contribuent à la réorganisation du système au sein de la suspension. **Les suspensions d'illite en présence de micelles de tensioactifs auraient donc tendance à former des gels sur des temps longs en milieu basique.**

Ces mesures ont également été réalisées à pH 7 dans les conditions identiques et ce phénomène n'est pas visible sur les rhéogrammes exposés en annexe 7. **La formation de gel d'illite en présence de micelles de tensioactifs anioniques serait donc spécifique au milieu basique.**

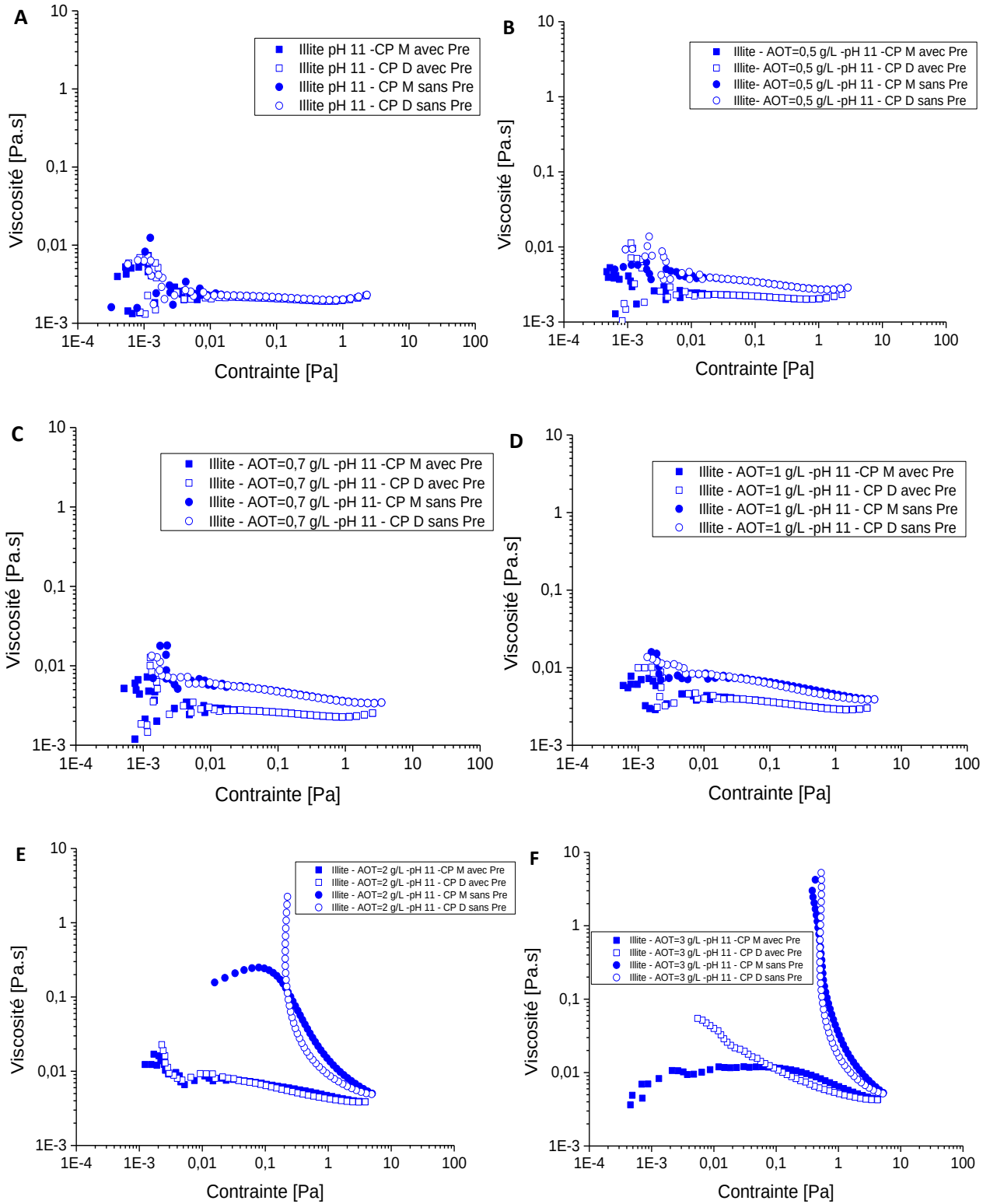


Figure 74. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions d'illite en milieu basique à différentes concentrations en AOT : (A) $C_{AOT}=0$ g/L, (B) $C_{AOT}=0.5$ g/L, (C) $C_{AOT}=0.7$ g/L, (D) $C_{AOT}=1$ g/L, (E) $C_{AOT}=2$ g/L, (F) $C_{AOT}=3$ g/L. Les symboles carrés représentent les mesures réalisées avec un précisaillement et les symboles ronds les mesures réalisées quelques semaines plus tard sans précisaillement. Les symboles pleins correspondent aux montées et les symboles vides correspondent aux descentes.

2.1.2. Stabilité des suspensions

Les photos des expériences de sédimentation des suspensions d'illite en milieu basique à différents temps sont représentées sur la Figure 75. Les flacons ne montrent pas de différence avec la concentration en AOT. Le tensioactif n'a pas d'influence sur la stabilité des suspensions. De plus, les particules sédimentent après des temps bien plus longs par rapport à la kaolinite. En effet, après 10 jours de sédimentation, un gradient de concentration commence à apparaître dans les flacons, signe que les particules sédimentent mais, plusieurs mois de sédimentation seront nécessaires pour qu'elles aient toutes sédimentées. Cette différence est très certainement liée à la différence de taille des particules. Le diamètre des particules d'illite mesure environ 60 nm en moyenne contre 450 nm concernant la kaolinite.

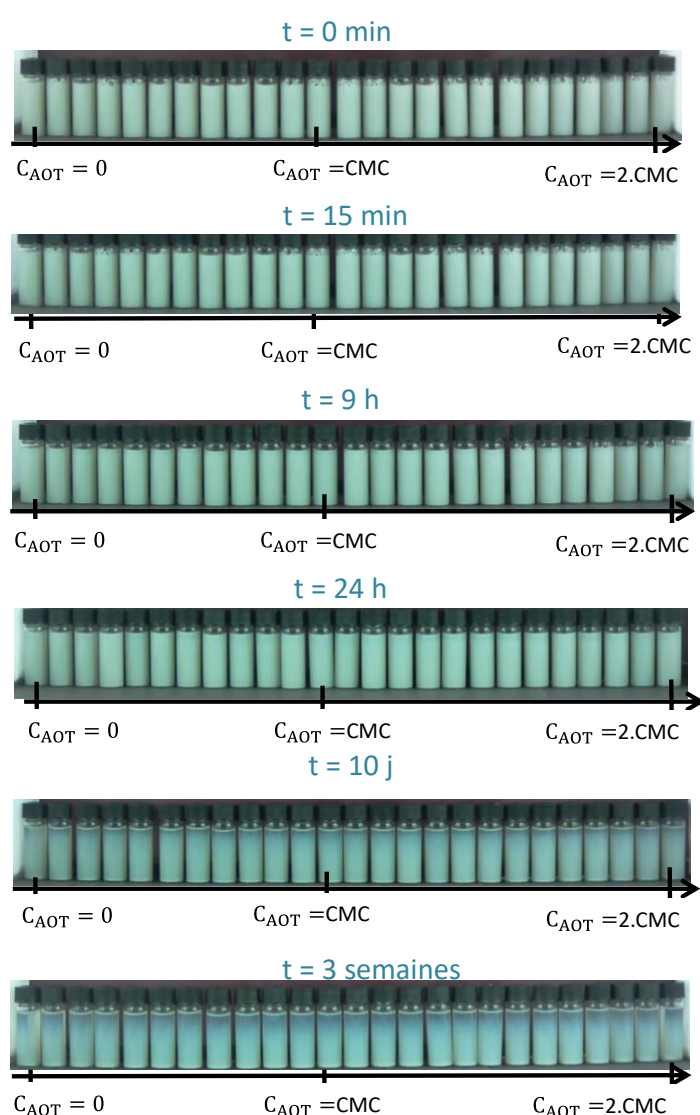


Figure 75. Expérience du suivi dans le temps de la sédimentation des particules d'illite dans des suspensions en milieu basique en fonction de la concentration en AOT.

2.1.3. Orientation des particules dans le sédiment

Le tensioactif n'a pas le même effet sur la stabilisation des particules d'illite ni sur le comportement rhéologique des suspensions que sur les suspensions de kaolinite. On peut donc penser que l'orientation des particules dans le sédiment n'est pas la même non plus. La Figure 76 représente la figure de diffusion ainsi que l'évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal d'une suspension d'illite en milieu basique sans tensioactif (Figure 76-A) et d'une suspension d'illite en milieu basique avec une solution d'AOT ayant une concentration supérieure à la CMC (Figure 76-B).

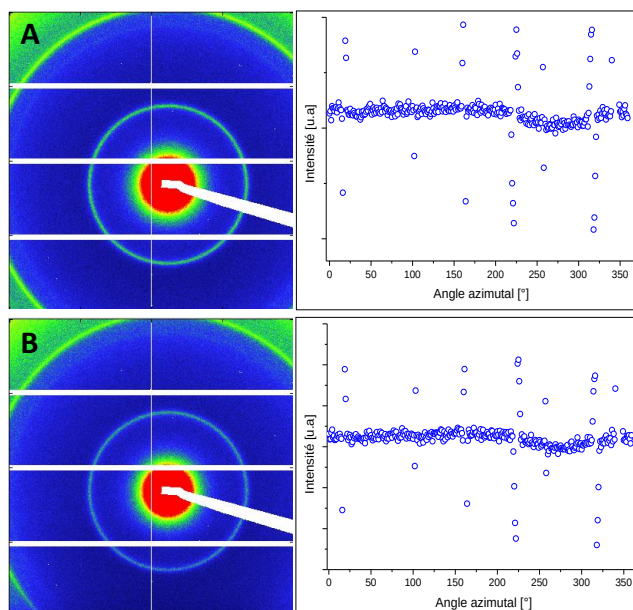


Figure 76. Figure de diffusion et évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal sur l'anneau de diffusion à $q=0.62 \text{ \AA}^{-1}$, d'une suspension d'illite, à pH 11, $C_{AOT}=0.CMC$ (A) et d'une suspension d'illite, à pH 11, $C_{AOT}=1.5.CMC$ (B).

Les images de diffusion sont toutes isotropes dans le cas des suspensions d'illite quelles que soient la concentration en tensioactif et la position dans le capillaire. L'évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal est constante. Les particules sont donc désorientées quelle que soit la concentration en tensioactif dans l'échantillon.

CONCLUSION SUR LES SUSPENSIONS D'ILLITE EN MILIEU BASIQUE

En conclusion, la Figure 77 schématise les principaux résultats obtenus sur les suspensions d'illite en milieu basique.

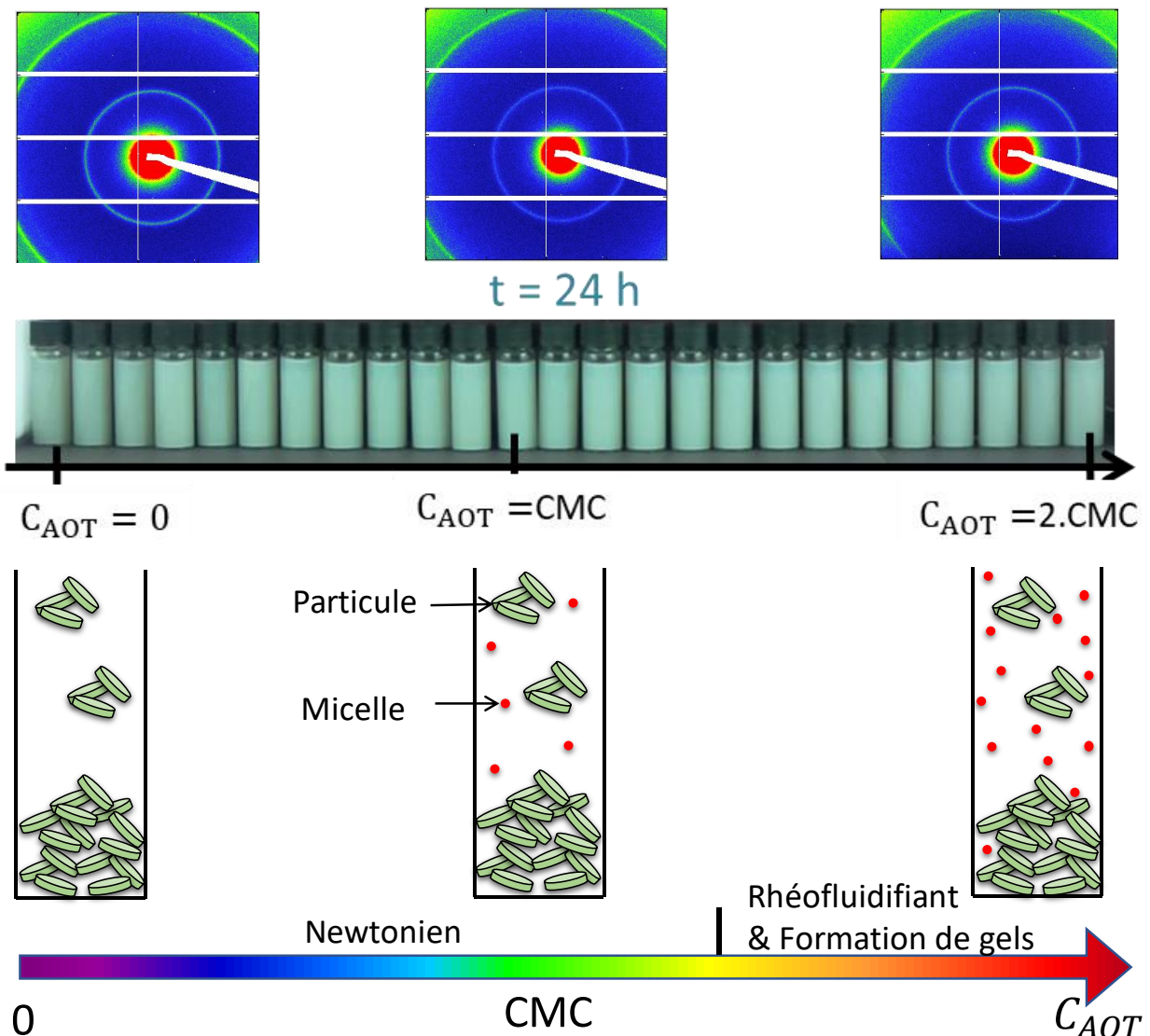


Figure 77. Schématisation des principaux résultats obtenus sur les suspensions d'illite en milieu basique

Dans le cas de l'illite, le tensioactif n'a pas le même effet que sur les particules de kaolinite. Le comportement rhéologique des suspensions est Newtonien pour de faibles concentrations en tensioactif et non rhéofluidifiant comme cela était le cas pour la kaolinite. Pour des concentrations en tensioactifs supérieures à la CMC, les suspensions d'illite auraient tendance à former des gels sur des temps assez longs de l'ordre de plusieurs semaines. Tandis que macroscopiquement, l'ajout d'AOT ne semble pas voir d'influence et n'a ni d'effet sur la stabilité des suspensions ni sur l'orientation des particules dans le sédiment.

2.2. Illite en présence d'AOT en milieu acide

En milieu acide, les surfaces latérales des particules sont chargées positivement. Dans ces conditions, les tensioactifs s'adsorbent en monocouche sur les faces latérales (chapitre III).

2.2.1. Rhéologie des suspensions

La Figure 78 représente l'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement des suspensions d'illite en milieu acide. Sans tensioactif, la suspension d'illite a un comportement rhéofluidifiant. On note ici la différence avec le milieu basique pour lequel la suspension a un comportement Newtonien. Les particules sont donc plus agrégées en milieu acide par rapport au milieu basique. Tout comme pour la kaolinite, le pH a une forte influence sur les interactions interparticulaires modifiant le comportement rhéologique des suspensions.

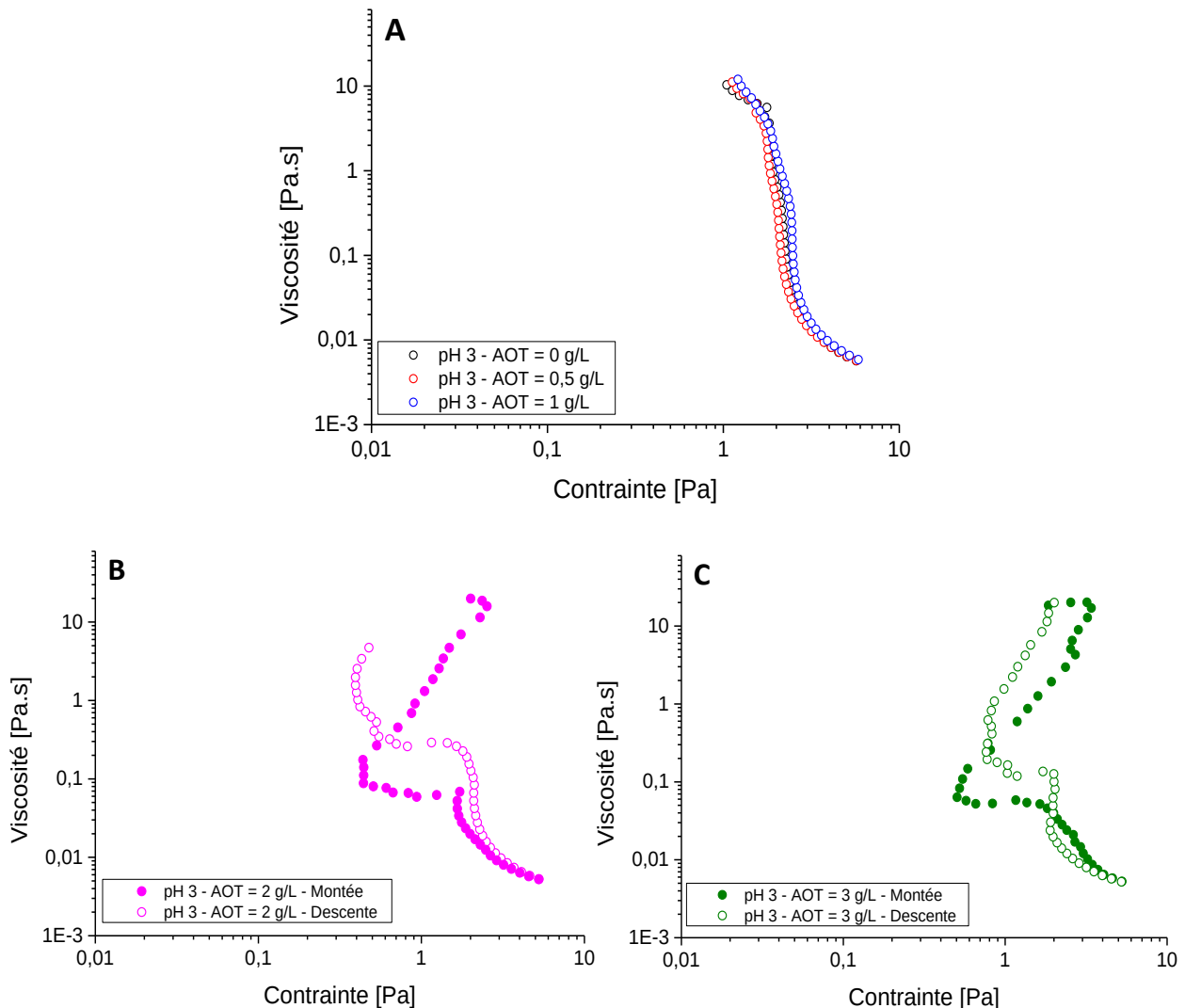


Figure 78. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour des suspensions d'illite en milieu acide contenant : (A) $C_{AOT}=0$ g/L ; $C_{AOT}=0,5$ g/L ; $C_{AOT}=1$ g/L ; (B) $C_{AOT}=2$ g/L ; (C) $C_{AOT}=3$ g/L.

Ensuite, l'ajout de tensioactif ne semble pas influencer le comportement de la suspension aux faibles concentrations en tensioactif, inférieures à la CMC (Figure 78-A). Les rhéogrammes des suspensions se superposent quelle que soit la concentration en AOT. Le comportement est rhéofluidifiant et il n'y a pas d'effet thixotrope les montées et les descentes se superposent.

Cependant, lorsque la concentration en tensioactif augmente et devient supérieure à la CMC, le comportement rhéologique de la suspension se complexifie et les montées et descentes ne se superposent plus (Figure 78-B et Figure 78-C). Ce changement peut être lié à l'adsorption du tensioactif à la surface des particules (chapitre III). Dans le cas de l'illite en milieu acide, l'isotherme d'adsorption amène à penser que les tensioactifs sont adsorbés en monocouche sur les faces latérales des particules ce qui peut entraîner l'agrégation des particules par l'intermédiaire des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles des monomères adsorbés. Les interactions mises en jeu dans le système peuvent impacter le comportement rhéologique des suspensions. En effet, la compétition entre les interactions attractives au sein du système et le cisaillement gênant ces réactions peut être à l'origine de ce comportement complexe.

2.2.2. Stabilité des suspensions

Les photos des expériences de stabilité de l'illite en milieu acide sont représentées sur la Figure 79. Contrairement au milieu basique, dans les conditions acides, la concentration en tensioactif a un impact sur la sédimentation des particules. En effet, à partir de concentrations en AOT supérieures à la CMC, les particules sédimentent après 9 heures, et après des temps un peu plus longs pour des concentrations en AOT inférieures à la CMC. Deux phénomènes peuvent expliquer l'agrégation des particules pour des concentrations supérieures à la CMC.

L'astérisque bleu sur le flacon de la Figure 79 correspond à la concentration à partir de laquelle on se situe au plateau de l'isotherme d'adsorption (chapitre III). Dans ces conditions, une monocouche de tensioactifs se formerait sur les faces latérales des particules d'illite. **Les interactions hydrophobes attractives entre les chaînes alkyles des tensioactifs adsorbés peuvent entraîner l'agrégation des particules d'illite**, comme cela est schématisé sur la Figure 42.

L'agrégation des particules peut également être liée à la force ionique. Des expériences par ajout de NaCl montrent que les particules d'illite sédimentent à partir de concentrations supérieures à 7.10^{-3} mol/L. Le flacon ayant le trait rouge de la Figure 79 correspond à la suspension ayant une force ionique égale à 7.10^{-3} mol/L. Dans le cas de l'illite, en milieu acide, les suspensions ont été fixées à pH 3 avant la mise en contact avec les solutions d'AOT afin de se placer dans les mêmes conditions que pour la réalisation des isothermes d'adsorption, ce qui augmente la force ionique. La force

ionique des suspensions a été calculée en tenant compte de la contribution de la concentration en HCl et en AOT dans la solution.

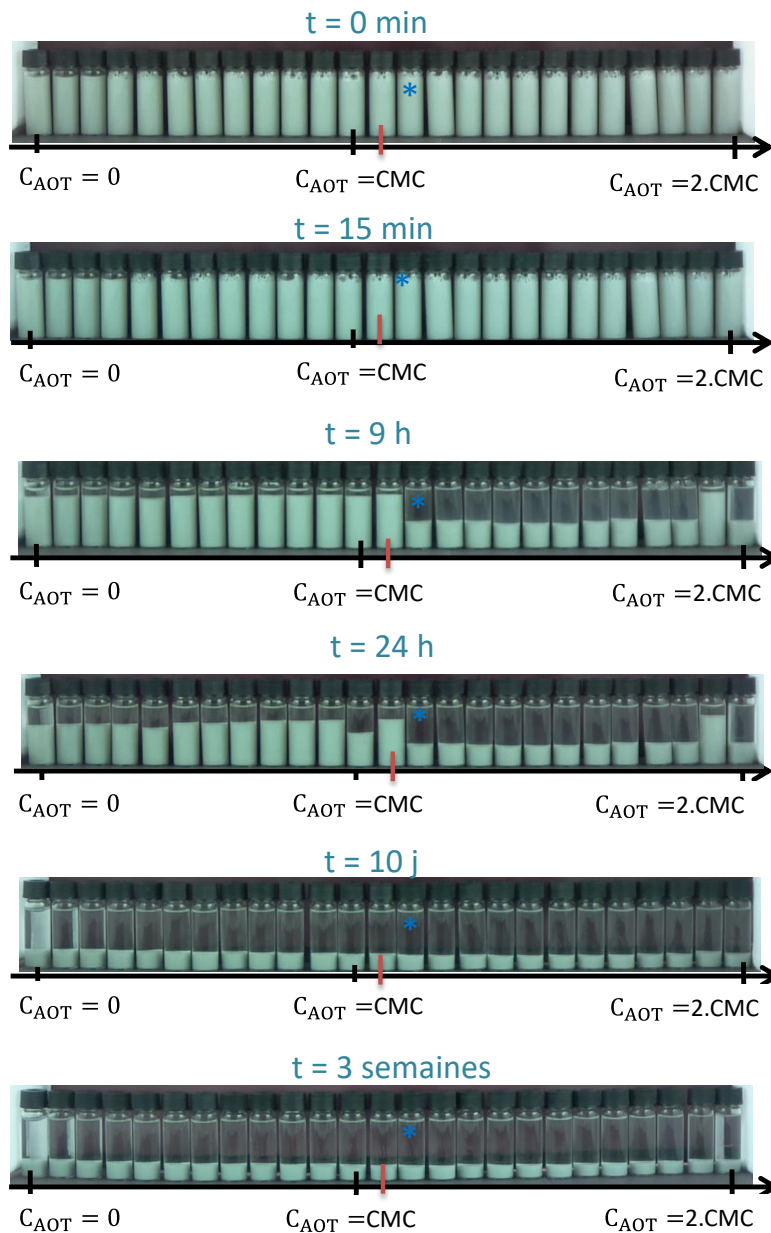


Figure 79. Expérience de l'étude de la stabilité des suspensions de particules d'illite en fonction de la concentration en AOT, en milieu acide, à différents temps. La barre rouge correspond à la force ionique à partir de laquelle l'illite floccule et l'astérisque bleu correspond au début du plateau de l'isotherme d'adsorption.

Par conséquent l'aggrégation des particules pour des concentrations en AOT supérieures à la CMC peut être liée aux deux phénomènes suivants :

- L'adsorption du tensioactif en monocouche sur les faces latérales pouvant entraîner la formation d'un réseau de particules par l'intermédiaire des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles des tensioactifs adsorbés ;

- L'augmentation de la force ionique dans l'échantillon.

Les suspensions sédimentent toutes quelle que soit la concentration en AOT. Après 10 jours, les particules ont toutes sédimentées et les culots de sédimentation sont de tailles identiques.

De plus, tout comme pour la kaolinite, le comportement de la suspension sans tensioactif diffère en fonction du pH. En effet, en milieu basique la suspension est stable pendant plusieurs mois tandis qu'en milieu acide, la suspension commence à être déstabiliser après 9 heures et a complètement sédimenté après 10 jours. Tout comme pour la kaolinite, les interactions interparticulaires diffèrent en fonction du pH car les charges de surface des minéraux argileux sont modifiées. Les comportements d'agrégation des particules et par conséquent de sédimentation sont donc impactés.

2.2.3. Orientation des particules dans le sédiment

La Figure 80 représente les images de diffusion ainsi que l'évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal d'une suspension d'illite sans tensioactif (Figure 80-A) et d'une suspension d'illite avec une concentration en tensioactif supérieure à la CMC (Figure 80-B). Les figures de diffusion sont isotropes quelle que soit la concentration en AOT dans l'échantillon. En milieu acide, les particules ne présentent pas d'orientation dans le sédiment, tout comme en milieu basique.

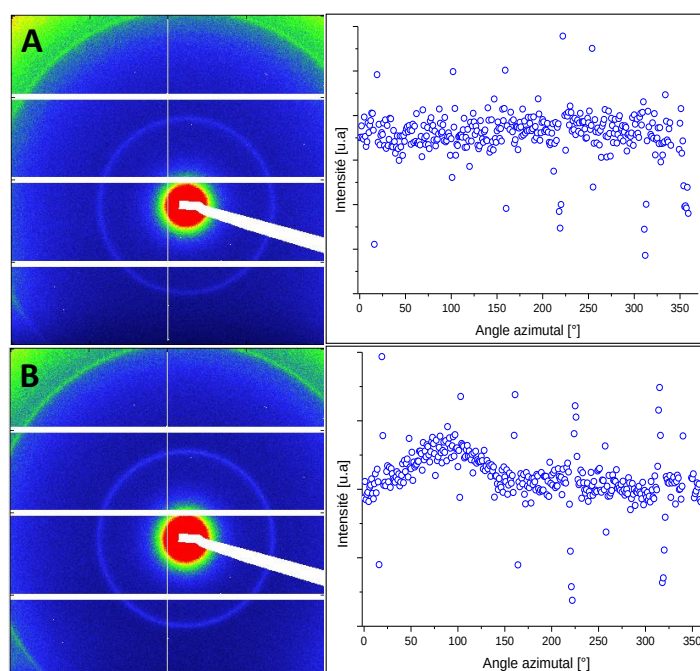


Figure 80. Figures de diffusion 2D et évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal sur l'anneau de diffusion à $q=0.62 \text{ \AA}^{-1}$, d'une suspension d'illite, à pH 3, $C_{AOT}=0.CMC$ (A) et d'une suspension d'illite, à pH 3, $C_{AOT}=1.5.CMC$ (B).

CONCLUSION SUR LES SUSPENSIONS D'ILLITE EN MILIEU ACIDE

En conclusion, la Figure 81 schématise les principaux résultats obtenus concernant l'effet du tensioactif sur les suspensions d'illite en milieu acide.

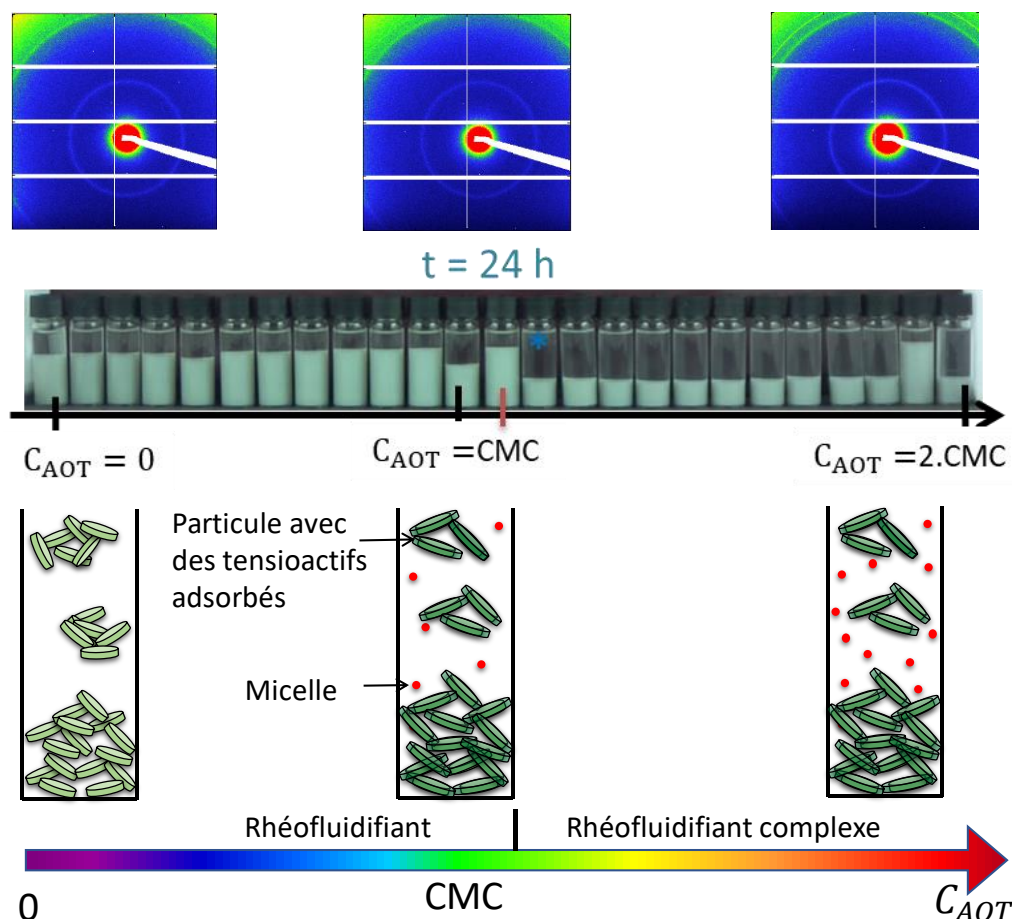


Figure 81. Schématisation des principaux résultats obtenus sur les suspensions d'illite en milieu acide

Le comportement rhéologique de la suspension est rhéofluidifiant mais, aux fortes concentrations, supérieures à la CMC, il se complexifie. Ce phénomène est très certainement lié à l'adsorption du tensioactif en monocouche sur les faces latérales pouvant générer des interactions hydrophobes attractives entre les chaînes alkyles des tensioactifs adsorbés. De plus, les tensioactifs adsorbés en monocouche à la surface des particules et/ou la contribution de la force ionique entraînent une floculation plus rapide des particules aux fortes concentrations en AOT, supérieures à la CMC, par rapport aux faibles concentrations en tensioactif. Contrairement à la kaolinite, le tensioactif ne désagrège pas les particules d'illite. Par conséquent, les particules ne sont pas orientées dans le sédiment.

Enfin, on constate, tout comme cela était également le cas pour la kaolinite, un changement de comportement de la suspension d'illite en fonction du pH sans ajout de tensioactif.

Les effets d'un autre tensioactif anionique (SDBS) sur la stabilité des suspensions sont similaires à ceux observés en présence d'AOT et sont détaillés en annexe 10. Ces phénomènes sont donc valables pour d'autres tensioactifs anioniques.

III. SYNTHÈSE ET DISCUSSION

1. INFLUENCE DU pH

Le pH a une influence sur les charges de surface des minéraux argileux. Ce paramètre influence également les interactions interparticulaires au sein des suspensions.

1.1. Kaolinite

Le comportement rhéologique des dispersions de kaolinite diffère en fonction du pH comme le montre la Figure 82. Sur cette figure sont représentés les rhéogrammes des dispersions de kaolinite sans ajout de tensioactif, à différents pH. Les dispersions montrent toutes des comportements rhéofluidifiants mais, les viscosités ne sont pas identiques. A pH 3 et pH 7 les courbes se superposent tandis qu'en milieu basique la viscosité est bien plus faible. Dans ces conditions, les charges de la kaolinite sont négatives entraînant des répulsions électrostatiques entre les particules. Les particules sont alors stabilisées en suspension bien plus longtemps que dans les conditions acides et neutres (Figure 51). En milieu basique, les interactions interparticulaires ne sont pas identiques à celles à pH 7 et à pH 3.

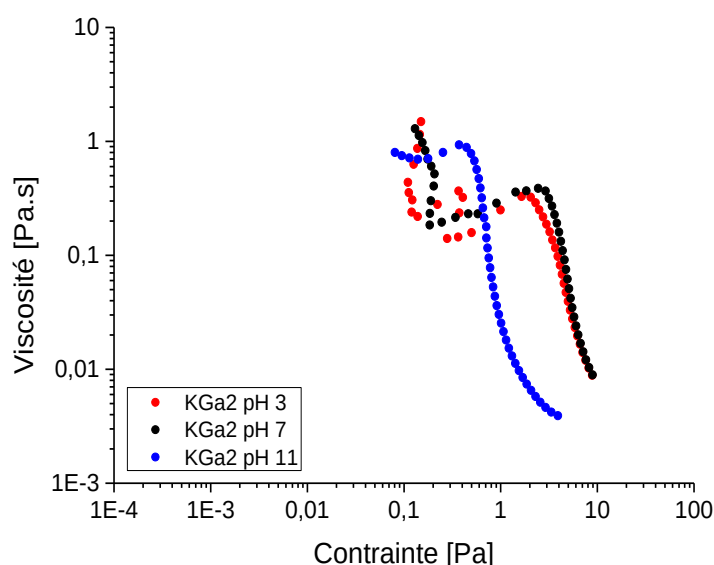


Figure 82. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement de dispersions de kaolinite à différents pH.

La différence des comportements rhéologiques des suspensions de kaolinite en fonction du pH a déjà été étudiée dans la littérature. De nombreuses études proposent un modèle en « château de cartes » ou « en nid d'abeille » pour expliquer les interactions interparticulaires en milieu acide [53,55,56,68]. Selon ces modèles, il existe des interactions électrostatiques attractives entre les bords des particules chargés positivement et les faces basales chargées négativement. Il en résulte une structure d'agrégat dans laquelle les particules sont assemblées bords-faces (B-F) assimilée à un château de cartes. Or, il a été vu que les particules de kaolinite ne comportent pas de charge permanente, les faces basales sont neutres. La capacité d'échange cationique de la kaolinite est essentiellement liée aux faces latérales [147]. Par conséquent, il ne peut y avoir d'interactions entre les faces basales et les faces latérales. Une interprétation possible est qu'en milieu acide les faces latérales sont chargées positivement mais la densité de charge est bien plus faible qu'en milieu basique. Les charges ne sont pas suffisantes pour générer des répulsions électrostatiques répulsives entre les particules et celles-ci sédimentent. Tandis qu'en milieu basique, les charges plus nombreuses induisent la stabilisation des particules par répulsion électrostatique.

Les études sur la structure des agrégats se basent souvent sur des observations réalisées en cryo microscopie [82,97,165,166]. Ils déterminent ainsi si les particules sont assemblées B-B, B-F ou F-F. Des expériences de Cryo-MEB ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur la manière dont sont assemblées les particules. Les clichés des expériences sont détaillés en annexe 11. La congélation brutale de l'échantillon a entraîné des artefacts comme par exemple la présence de givre. Nous pensons que cette étape de la préparation de l'échantillon perturbe les arrangements entre les particules. Pour cette raison, de notre point de vue, ces expériences ne sont pas convaincantes pour discuter des assemblages des particules de kaolinite. Une récente étude montre d'ailleurs que les structures « en nid d'abeilles » régulièrement observées en cryo microscopie sont en réalité liées à un artefact de la préparation de l'échantillon [167].

Dans le but de caractériser le comportement rhéologique d'écoulement de dispersions certains modèles ont été établis. Dans le cas de dispersions dilués, le modèle d'Einstein-Perrin peut s'écrire de la manière suivante :

$$\mu_{rel} = 1 + \alpha \cdot \phi + O(\phi^2) \quad (IV.21)$$

Avec μ_{rel} la viscosité relative défini à l'équation (IV.4), α est un paramètre sans dimension qui peut dépendre de la forme des particules et du cisaillement appliqué.

Modèle Einstein

Ce modèle a été établi dans le cas de particules sphériques rigides. Dans ce cas, α est pris égal à 2.5. Il est donc possible de déterminer la valeur de la viscosité à l'aide de l'équation :

$$\mu = \mu_s(1 + 2.5.\phi_{eff}) \quad (IV.22)$$

Avec μ_s la viscosité du solvant et ϕ_{eff} la fraction volumique effective d'une sphère dure prenant en compte le volume hydrodynamique dont l'expression est définie à l'équation (IV.7).

Ce dernier peut se calculer à l'aide de l'équation suivante :

$$R = \frac{\sqrt{d^2 + e^2}}{2} \quad (IV.23)$$

Avec d et e représentant respectivement le diamètre et l'épaisseur de la particule.

Modèle de Perrin

Dans le modèle établi par Perrin, la viscosité peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$\mu = \mu_s(1 + \alpha.\phi) \quad (IV.24)$$

Perrin a établi des corrélations entre le coefficient α de l'équation (IV.24) et l'anisotropie des particules. Dans le cas de particules ellipsoïdales, il détermine le coefficient p comme étant le rapport entre le demi grand axe et le demi petit axe de l'ellipse représentant la particule. Dans le cas, des particules de kaolinite on peut considérer que $p=10$, la valeur du coefficient α est alors égale à 13.6. En ce qui concerne l'illite, la valeur de p peut être considérée comme étant environ égale à 6, dans ce cas $\alpha=7$.

En ce qui concerne la viscosité du solvant, les rhéogrammes des solutions d'AOT à pH 3, pH 7 et pH 11, à une concentration de 3 g/L, montrent un comportement Newtonien et la viscosité est environ égale à $1,1.10^{-3}$ Pa.s pour les trois solutions. Cette valeur sera donc retenue pour les calculs des viscosités à l'aide des modèles d'Einstein et de Perrin.

Les valeurs des viscosités déterminées à l'aide du modèle d'Einstein (équation (IV.22)) et du modèle de Perrin (équation (IV.24)) sont les suivantes dans le cas des suspensions de kaolinite :

$$\mu_{Einstein} = 1.8.10^{-3} Pa.s$$

$$\mu_{Perrin} = 1.7.10^{-3} Pa.s$$

La Figure 83 représente l'évolution de la contrainte seuil d'écoulement (Figure 83-A) et de la viscosité sous cisaillement infini (Figure 83-B) en fonction du pH, dans le cas de la kaolinite. Ces paramètres ont été déterminés à l'aide du modèle de sphères dures (équation (IV.5)) appliqué aux données expérimentales. Le seuil d'écoulement atteint un maximum pour un pH d'environ 7 puis diminue brusquement en milieu basique. Cette allure de courbe a déjà été observé dans l'étude Rand and Melton [56].

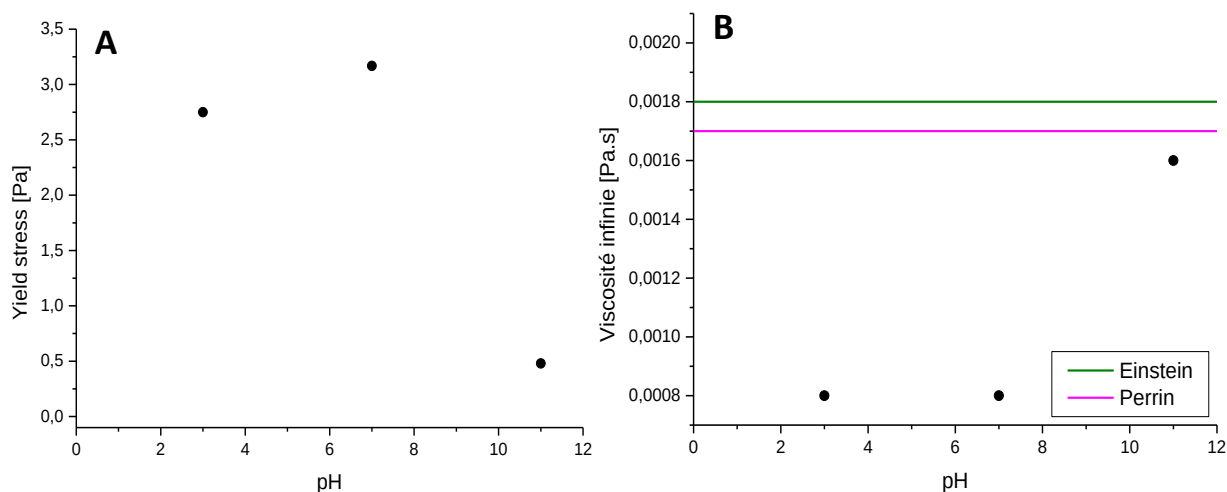


Figure 83. Evolution de la contrainte seuil d'écoulement en fonction du pH (A) et évolution de la viscosité sous un cisaillement infini en fonction du pH (B). Les droites rose et vertes représentent respectivement les valeurs de la viscosité calculée pour une dispersion avec le modèle de Perrin et le modèle d'Einstein.

Dans ce cas, en se basant sur d'autres études l'allure de cette courbe est attribuée aux différentes structures d'agrégats pouvant se former selon le pH, comme le montre la Figure 84. En milieu acide, les interactions sont identifiées comme étant majoritairement bords - faces puis, des interactions faces - faces apparaissent avec l'augmentation du pH. Enfin, en milieu basique, les particules sont désagrégées.

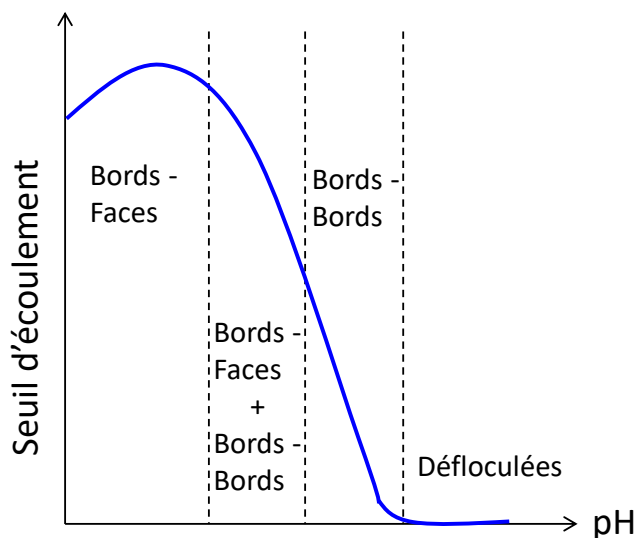


Figure 84. Evolution de la contrainte seuil d'écoulement en fonction du pH et la structure des agrégats de kaolinite associée, d'après l'étude Rand and Melton [56].

Concernant l'évolution de la viscosité sous cisaillement infini (Figure 83-B), on remarque qu'elle est très faible en milieu acide et neutre, inférieure à la viscosité de l'eau. Cependant, en milieu basique la viscosité infinie est proche de la valeur de viscosité estimée par le modèle de Perrin. En milieu

basique, dans le cas où les particules sont davantage désagrégées, on retrouve une valeur de la viscosité similaire à celle déterminée par les modèles.

La Figure 85 synthétise les différences entre les suspensions de kaolinite en milieu acide et en milieu basique. Tout d'abord, les sédiments ne présentent aucune orientation en milieu acide tandis qu'en milieu basique on distingue une faible orientation. Ce résultat est appuyé par les différences des tailles des sédiments au cours de la sédimentation. En effet, après 10 jours de sédimentation, le sédiment de la suspension en milieu basique est bien plus fin que celui de la suspension en milieu acide. Les particules orientées dans le sédiment piègent moins d'eau et par conséquent le sédiment est plus fin.

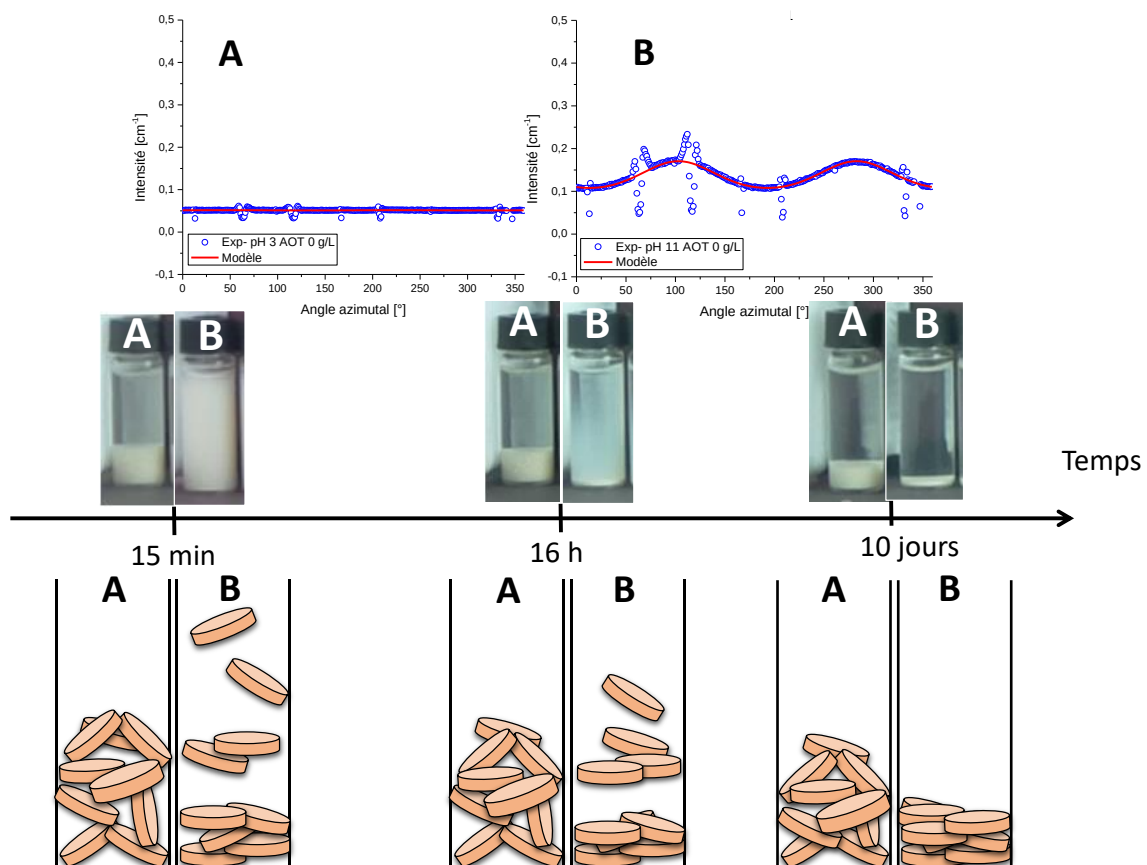


Figure 85. Comparaison entre les suspensions de kaolinite en milieu acide (A) et en milieu basique (B).

En conclusion, les charges variables de surface ont une influence sur les interactions entre les particules. Sans ajout de tensioactif, les particules de tensioactifs sont plus agrégées en milieu acide et ne présente donc pas d'orientation. En milieu basique, les particules sont davantage désagrégées, par conséquent la suspension est plus stable et les particules présentent une faible orientation dans le sédiment ($S \sim 0.15$).

1.2. Illite

En ce qui concerne l'illite, le pH a également une influence sur la dispersion. La Figure 86 représente l'évolution de la viscosité en fonction de la contrainte pour les suspensions d'illite aux 3 pH (pH 3, pH 7 et pH 11). En milieu acide, la suspension se comporte comme un fluide rhéofluidifiant et la viscosité est bien plus importante par rapport aux pH plus élevés. En milieu basique et neutre, les suspensions d'illite ont un comportement Newtonien.

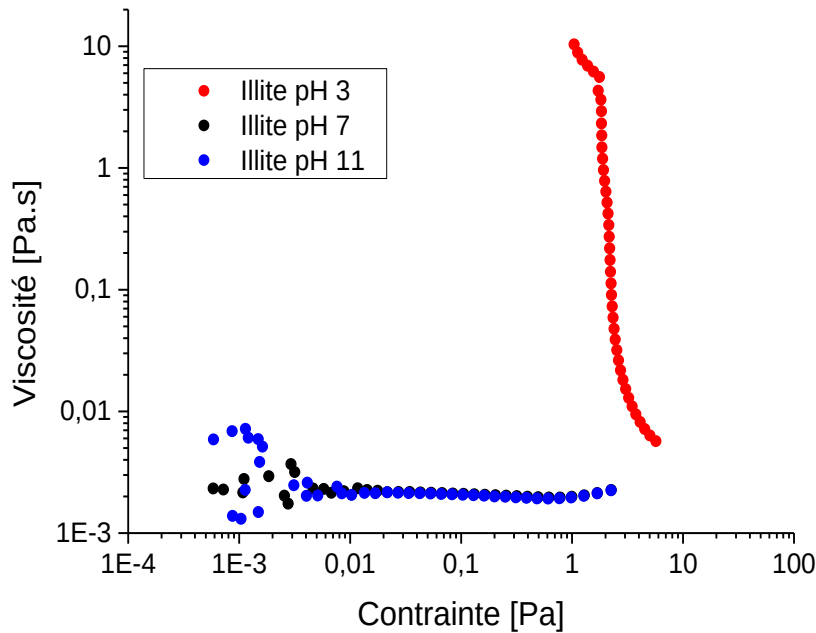


Figure 86. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement de dispersions d'illite à différents pH.

De plus, les expériences de stabilité des suspensions macroscopiques montrent que la suspension est stable plus longtemps en milieu basique par rapport au milieu acide. En effet, en milieu acide la dispersion sédimente après 10 jours contre plusieurs mois en milieu basique. Ces temps sont plus importants que ceux observés pour la kaolinite notamment en raison de la taille des particules. Les particules d'illite mesurent environ 60 nm de diamètre et les particules de kaolinite environ 400 nm.

En ce qui concerne l'illite, les valeurs des viscosités déterminées à l'aide du modèle d'Einstein (équation (IV.17)) et du modèle de Perrin (équation (IV.20)) sont les suivantes :

$$\mu_{Einstein} = 1.8.10^{-3} Pa.s$$

$$\mu_{Perrin} = 1.4.10^{-3} Pa.s$$

La Figure 87 présente l'évolution de la contrainte seuil d'écoulement (Figure 87-A) et de la viscosité sous cisaillement infini (Figure 87-B) en fonction du pH. Ces paramètres ont été déterminés à l'aide

du modèle de sphères dures (équation (IV.5)). La contrainte seuil d'écoulement est élevée en milieu acide contrairement au milieu neutre et basique dans lesquels la contrainte seuil est quasiment nulle. Les valeurs des viscosités sous cisaillement infini sont un peu plus élevées en milieu neutre et basique par rapport au milieu acide (Figure 87-B). Cependant, les valeurs de viscosités infinies sont proches de celles déterminées par les modèles d'Einstein et Perrin.

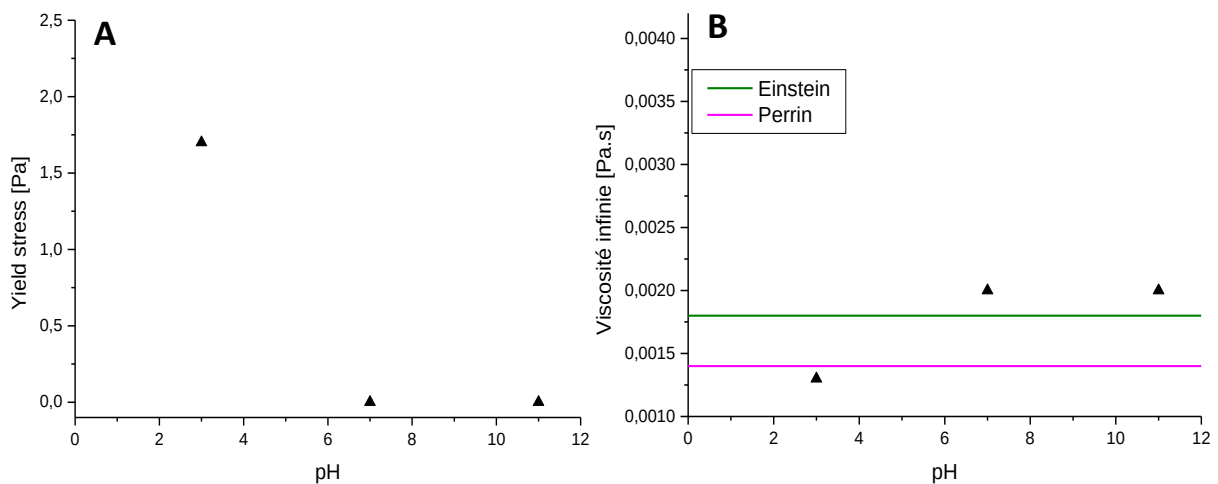


Figure 87. Evolution de la contrainte seuil d'écoulement (A) et de la viscosité sous cisaillement infini (B) en fonction du pH, dans le cas de l'illite. Les droites vertes et rose correspondent respectivement aux valeurs des viscosités déterminées par le modèle d'Einstein et le modèle de Perrin.

Peu d'études ont été réalisées dans la littérature sur la rhéologie de suspension d'illite, mais ces résultats montrent qu'en milieu acide, les particules semblent être davantage agrégées par rapport aux pH plus élevés ce qui augmente la viscosité des suspensions. De plus, d'un point de vue macroscopique en milieu acide les suspensions sont déstabilisées tandis qu'à pH plus élevé, elles restent stables plusieurs mois.

2. INFLUENCE DU TENSIOACTIF

2.1. Kaolinite

Rhéologie

L'AOT influence le comportement rhéologique des suspensions de kaolinite, quel que soit le pH. D'un point de vue rhéologique tout d'abord, le Tableau 14 synthétise les différents comportements observés pour les dispersions de kaolinite selon le pH et la concentration en tensioactif.

Tableau 14. Comportements rhéologiques des suspensions de kaolinite en fonction du pH et de la concentration en AOT.

CAOT [g/L]	Kaolinite pH 3	Kaolinite pH 7	Kaolinite pH 11
0	Rhéofluidifiant	Rhéofluidifiant	Rhéofluidifiant
0.5	Montée-descente différentes	Rhéofluidifiant	Newtonien $\mu = 2.10^{-3} Pa.s$
0.7	Montée-descente différentes	Rhéofluidifiant	Newtonien $\mu = 1.8.10^{-3} Pa.s$
1	Montée-descente différentes	Rhéofluidifiant	Newtonien $\mu = 1.7.10^{-3} Pa.s$
2	Newtonien $\mu = 1.6.10^{-3} Pa.s$	Newtonien $\mu = 1.5.10^{-3} Pa.s$	Newtonien $\mu = 1.6.10^{-3} Pa.s$
3	Newtonien $\mu = 1.5.10^{-3} Pa.s$	Newtonien $\mu = 1.5.10^{-3} Pa.s$	Newtonien $\mu = 1.6.10^{-3} Pa.s$

Quel que soit le pH, pour des concentrations en AOT supérieures à la CMC ($C \geq 1,7.CMC$), la présence du tensioactif conduit à un comportement Newtonien de la suspension dont la viscosité est proche de celle de l'eau. Les viscosités sont sensiblement les mêmes quel que soit le pH et sont proches de celles déterminées par les modèles d'Einstein et de Perrin.

La Figure 88 présente l'évolution de la contrainte seuil d'écoulement en fonction de la concentration en AOT (Figure 88-A). Quel que soit le pH, la contrainte seuil d'écoulement est quasiment nulle pour des concentrations en AOT supérieures et égales à 2 g/L ($\sim 1,7.CMC$).

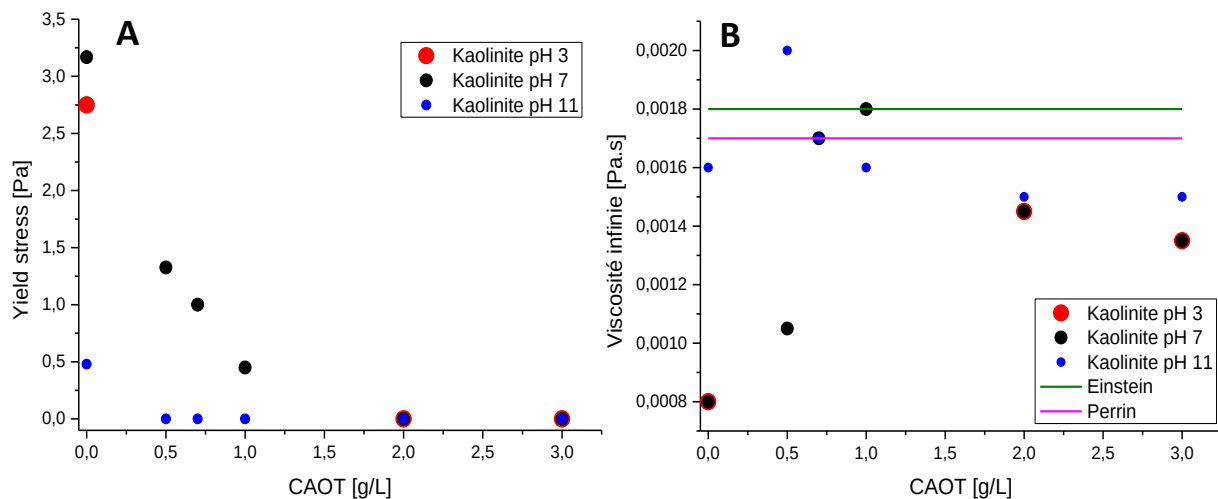


Figure 88. Évolution de la contrainte seuil d'écoulement (A) et de la viscosité sous cisaillement infini (B) en fonction de la concentration en AOT. Les droites vertes et rose correspondent aux valeurs de la viscosité déterminées respectivement à l'aide des modèles d'Einstein et de Perrin.

En milieu basique, la contrainte seuil est faible initialement, sans tensioactif, et devient quasiment nulle dès l'ajout d'une faible concentration en AOT ($\sim 0,4.CMC$). On peut donc considérer que l'ajout de tensioactif pour des concentrations supérieures à la CMC désagrège les particules. En milieu acide, les valeurs des paramètres ne sont pas indiquées pour des concentrations en AOT inférieures à la CMC car, le comportement complexe des suspensions ne permet pas d'appliquer les modèles aux courbes. Dans ces conditions, les montées et descentes ne se superposent pas.

Concernant l'évolution de la viscosité sous cisaillement infini (Figure 88-B), en milieu basique, les valeurs évoluent peu avec la concentration en AOT et restent proche de la valeur de la viscosité déterminée par le modèle de Perrin. En milieu acide et neutre, la viscosité infinie est assez faible sans tensioactif puis, augmente avec l'ajout de tensioactif jusqu'à atteindre des valeurs similaires à celles obtenues en milieu basique, proches de la viscosité déterminée à l'aide du modèle de Perrin.

En conclusion, l'étude rhéologique montre que les suspensions de kaolinite ont un comportement Newtonien lors de l'ajout de concentrations en AOT supérieures à la CMC, quel que soit le pH.

Stabilité des suspensions

Le suivi dans le temps de la sédimentation des particules de kaolinite en fonction de la concentration en AOT est en accord avec les résultats obtenus en rhéologie. **Les suspensions sont stabilisées quel que soit le pH pour des concentrations en AOT supérieures à la CMC.**

Orientation des particules

De la même manière, le paramètre d'ordre est d'autant plus important que la teneur en tensioactif est importante dans l'échantillon, quel que soit le pH.

Les particules de kaolinite sont donc désagrégées par la présence de micelles en solution. Ce phénomène implique la stabilisation des suspensions et l'orientation des particules dans le sédiment.

Explication possible de l'origine de ce phénomène

Peu d'études se sont déjà portées sur l'impact des tensioactifs anioniques sur la stabilité des suspensions de kaolinite. Toutefois, Sjöberg *et al.* [168] constate la stabilité des suspensions de kaolinite en présence de SDBS et attribuent ce phénomène aux répulsions électrostatiques au sein du système. Afin d'expliquer l'origine de ce phénomène, il est nécessaire de distinguer les résultats obtenus en fonction du pH.

En milieu basique, les tensioactifs ne s'adsorbent pas à la surface de la kaolinite. La stabilisation de la dispersion par la présence de tensioactif peut s'expliquer par les interactions électrostatiques répulsives entre les particules et les micelles. Ces interactions peuvent également être liées aux forces de déplétion. La force de déplétion peut apparaître dans un système de colloïdes lorsque deux populations de colloïdes de tailles différentes sont en solution [25,31,32,34]. Dans notre cas, deux familles de colloïdes sont présentes en solution : les micelles d'AOT (environ 5 nm) et les particules de kaolinite (environ 450 nm). Un potentiel répulsif peut alors se créer entre ces deux familles de colloïdes les empêchant de se rencontrer. La force de déplétion peut être une explication à la stabilisation des particules de kaolinite en présence des micelles de tensioactif.

En milieu acide, d'après l'isotherme d'adsorption (chapitre III), les tensioactifs s'adsorberaient en bicouche sur les faces latérales des particules, pour des concentrations supérieures à la CMC. Les interactions électrostatiques avec les micelles chargées négativement et les particules ayant des tensioactifs adsorbés sont alors répulsives. Les phénomènes sont différents en fonction du pH du milieu. Cependant, dans ce cas également, la stabilisation de la suspension peut s'expliquer à la fois par les interactions électrostatiques répulsives entre les micelles et les plaquettes ayant des tensioactifs adsorbés à la surface et par le phénomène de déplétion évoqué précédemment.

On peut donc en conclure que les micelles de tensioactif désagrègent les particules de kaolinite quel que soit le pH, provoquant la stabilisation des suspensions et l'orientation des particules dans le sédiment. L'origine de ce phénomène vient des forces électrostatiques et/ou des forces de déplétion.

2.2. Illite

Rhéologie

A contrario, les suspensions d'illite ne subissent pas les mêmes phénomènes. Le Tableau 15 synthétise les comportements rhéologiques des suspensions d'illite observés en fonction du pH et de la concentration en AOT.

Les viscosités des suspensions d'illite déterminées sont légèrement plus élevées que celles déterminées avec les modèles d'Einstein – Perrin mais, restent du même ordre de grandeur. Les particules d'illite étant chargées, la surestimation de la viscosité peut venir d'effets électro visqueux [158].

Tableau 15. Synthèse des comportements rhéologiques observés pour les suspensions d'illite à différents pH et différentes concentrations en AOT.

CAOT [g/L]	Illite pH 3	Illite pH 7	Illite pH 11
0	Rhéofluidifiant	Newtonien $\mu = 2.1.10^{-3} Pa.s$	Newtonien $\mu = 2.10^{-3} Pa.s$
0.5	Rhéofluidifiant	Newtonien $\mu = 2.1.10^{-3} Pa.s$	Newtonien $\mu = 2.2.10^{-3} Pa.s$
0.7	-	Newtonien $\mu = 2.10^{-3} Pa.s$	Newtonien $\mu = 2.5.10^{-3} Pa.s$
1	Rhéofluidifiant	Newtonien $\mu = 2.10^{-3} Pa.s$	Rhéofluidifiant
2	Montée-descente différentes	Rhéofluidifiant	Rhéofluidifiant
3	Montée-descente différentes	Rhéofluidifiant	Rhéofluidifiant

La Figure 89 présente l'évolution de la contrainte seuil d'écoulement et de la viscosité sous cisaillement infini en fonction de la concentration en AOT. En milieu acide, la contrainte seuil d'écoulement est plus élevée par rapport aux pH neutre et basique. Les particules sont plus agrégées en conditions acides. La concentration en tensioactif ne semble pas influencer les valeurs des contraintes seuil d'écoulement.

En milieu acide, la viscosité infinie est plus faible par rapport aux pH neutre et basique (Figure 89-B). Cette valeur est proche de celle déterminée à l'aide du modèle de Perrin. A pH neutre, lorsque la concentration en AOT augmente, la viscosité infinie augmente. Cette augmentation est encore plus marquée en milieu basique. Ainsi, les valeurs de viscosités infinies sans tensioactif étaient proches de la valeur déterminée à l'aide du modèle d'Einstein et elles s'en éloignent de plus en plus lorsque la concentration en AOT augmente.

Lorsque la concentration en tensioactif dans l'échantillon augmente, on s'éloigne des modèles permettant de prédire le comportement rhéologique des suspensions. Le système s'organise alors de manière différente.

Le tensioactif ne semble pas voir une forte influence sur les suspensions d'illite. Cependant, en milieu basique, aux fortes concentrations en tensioactif, la présence de micelles montre une certaine organisation du système et la formation de gels.

En milieu acide, les comportements des suspensions sont complexes pour des concentrations en tensioactif supérieures à la CMC : les montées et descentes ne se superposent pas. Les modèles n'ont

donc pas pu être appliqués à ces échantillons. C'est pourquoi, les valeurs des contraintes seuil d'écoulement et des viscosités infinies ne sont pas indiquées sur la Figure 89 pour ces conditions.

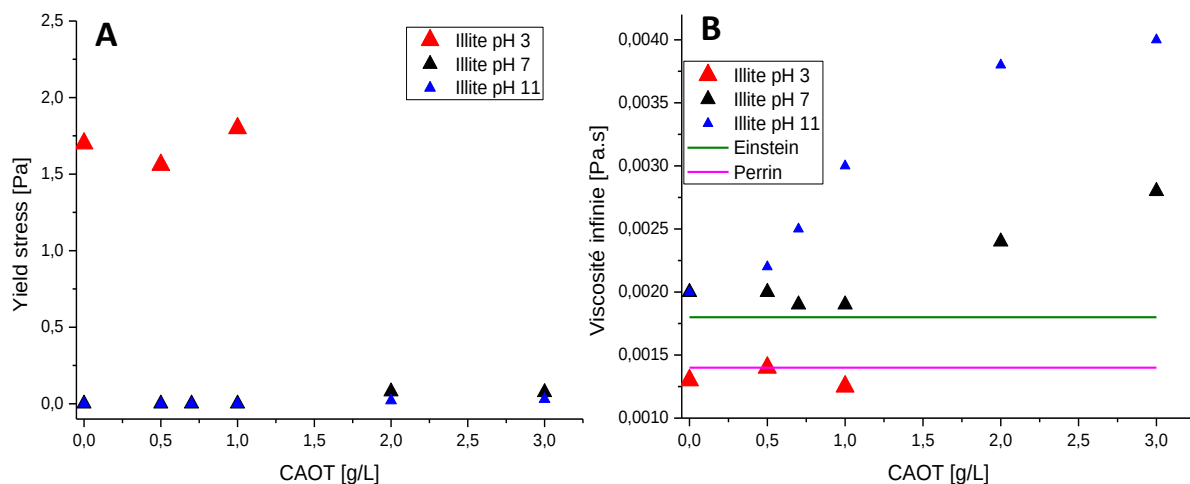


Figure 89. Evolution de la contrainte seuil d'écoulement (A) et de la viscosité sous cisaillement infini (B) en fonction de la concentration en AOT. Les droites vertes et rose correspondent respectivement à la valeur de la viscosité déterminée à partir des modèles d'Einstein et Perrin.

Stabilité des suspensions

Les expériences de stabilité en milieu basique montrent que l'AOT n'a aucune influence sur la stabilité des suspensions. En milieu acide, les particules sédimentent assez rapidement (~ 9 h pour les concentrations supérieures à la CMC). Ce phénomène est certainement lié à l'adsorption des tensioactifs ou à une augmentation de la force ionique provoquant la floculation des particules. Enfin, les particules ne montrent aucune orientation dans le sédiment.

Orientation des particules

Aucune orientation des particules d'illite n'est observée dans le sédiment.

On peut donc en conclure que le tensioactif ne modifie pas le comportement macroscopique des suspensions d'illite en milieu basique mais les données rhéologiques montrent que la présence des micelles conduirait à la formation de gels d'illite. En milieu acide, la floculation des particules est certainement liée à l'adsorption du tensioactif en monocouche à la surface du minéral et/ou à la force ionique du milieu.

3. INFLUENCE DE L'ARGILE

Les expériences ont été menées à la fois sur une kaolinite et sur une illite et les comportements observés diffèrent. Dans le cas de la kaolinite, les expériences montrent que la présence de micelles de tensioactif anionique désagrège les particules, quel que soit le pH. En ce qui concerne l'illite, la présence de tensioactif agrège les particules en milieu acide et semble être à l'origine de la formation de gel en milieu basique.

On peut alors s'interroger : pourquoi les micelles d'AOT désagrègent les particules de kaolinite mais n'ont pas le même effet sur les particules d'illite ?

Afin de répondre à cette question, différentes expériences ont été menées :

- Influence du tensioactif sur la sédimentation d'une argile dont les particules sont comparables (en taille et en surface spécifique) à celles de l'illite : la montmorillonite calcique SAz-2.
- Modification du rapport entre le nombre de monomères et le nombre de particules par ajout d'une solution de SDBS très concentrée. Une solution concentrée d'AOT n'a pas pu être ajoutée pour réaliser ce test car la limite de solubilité de l'AOT est assez faible (~ 15 g/L).

Expériences avec une montmorillonite calcique SAz-2

Ce phénomène est-il identique pour une argile dont les particules ressemblent davantage à celles de l'illite que celles de la kaolinite ?

Pour répondre à cette question, les expériences de sédimentation ont été réalisées avec une autre argile : une montmorillonite calcique d'Arizona SAz-2, dont la surface spécifique est environ $97 \text{ m}^2/\text{g}$ (source : Clay Mineral Society). Le diamètre moyen des particules est compris entre 95 nm et 295 nm [46]. La préparation de cette argile est similaire à la préparation réalisée sur l'illite et la kaolinite. La montmorillonite a subi un échange sodique puis, une dialyse afin de diminuer la force ionique de la suspension. Tout comme pour l'illite, en milieu acide, la suspension de SAz-2 a été fixée à pH 3 avant la mise en contact avec les solutions d'AOT. La Figure 90 représente les photos des suspensions de SAz-2 aux 3 pH de l'étude (pH 3, pH 7 et pH 11) à plusieurs concentrations en AOT.

En milieu acide, les particules sédimentent après 24 heures et la sédimentation est accélérée par la présence du tensioactif. A pH neutre et en milieu basique, les comportements sont identiques. Le tensioactif n'a aucun effet sur la suspension et les particules sédimentent après plusieurs mois.

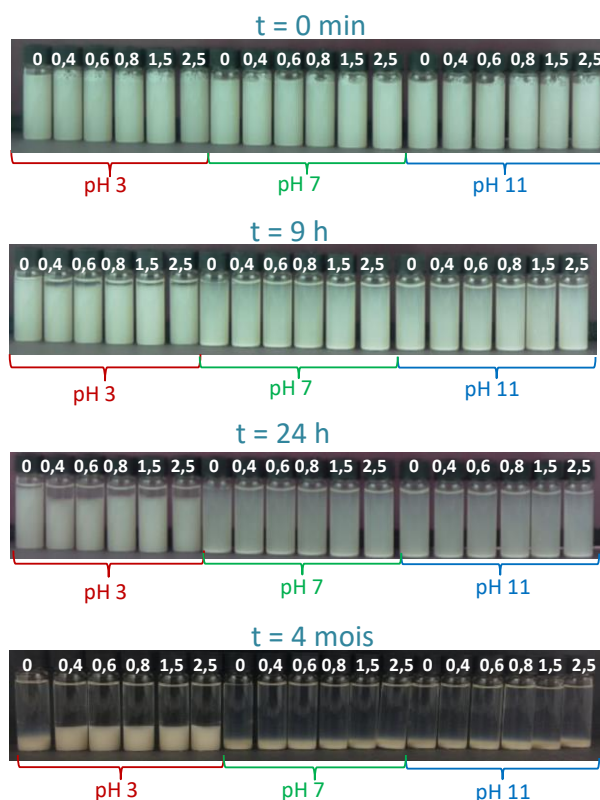


Figure 90. Evolution de la sédimentation des suspensions de la montmorillonite SAz-2 en présence de solutions d'AOT à plusieurs concentrations et à différents pH. Les chiffres notés en blancs sur chaque flacon correspondent au rapport entre la concentration en AOT et la CMC dans l'échantillon.

Les observations réalisées sur les suspensions de montmorillonite calcique sont similaires à celles réalisées sur les suspensions d'illite. Les effets du tensioactif sur la stabilité des suspensions de kaolinite semblent spécifiques aux particules de kaolinite. Ce phénomène est peut-être lié au nombre de particules en solution pour le nombre de micelles disponibles.

Influence du rapport entre le nombre de particules et le nombre de micelles en solution

Les particules de kaolinite étant bien plus grandes que celles d'illite, les effets de désagrégation pourraient éventuellement venir du rapport entre le nombre de particules et le nombre de micelles en solution. Les rapports entre le nombre de monomères et le nombre de particules en solution pour les expériences de stabilité de la kaolinite et de l'illite sont répertoriés dans le Tableau 16.

Tableau 16. Comparaison des rapports entre le nombre de monomères et le nombre de particules en solution pour les expériences de stabilité de la kaolinite et de l'illite.

Nombre de monomères/nombre de particules	
Kaolinite	5.10^6 monomères/particules
Illite	2.10^4 monomères/particules

Lors des expériences de stabilité de la kaolinite, le rapport entre le nombre de monomères et le nombre de particules est environ 250 fois plus grand que dans le cas de l'illite. Ne pouvant pas augmenter la concentration en AOT car la limite de solubilité du tensioactif est basse, nous avons choisi d'augmenter la concentration en SDBS dans la suspension afin d'augmenter le rapport entre le nombre de monomères et le nombre de particules en solution. La Figure 91 représente la sédimentation d'une suspension d'illite en milieu acide avec une solution de SDBS très concentrée à environ 20 fois la CMC. Dans ces conditions, les particules sont stabilisées en suspension, même après 25 jours et malgré la force ionique élevée de la suspension. Il faudra plusieurs mois pour que les particules sédimentent. Dans ce cas, le rapport entre le nombre de monomère et le nombre de particules en solution vaut $1,5.10^5$, soit environ 7 fois plus grand que dans le cas de l'AOT.

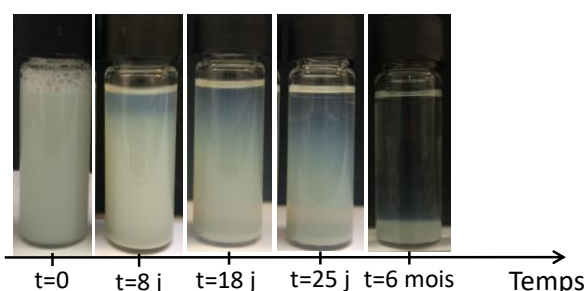


Figure 91. Effet d'une solution de SDBS concentrée à 20.CMC sur la stabilisation d'une suspension d'illite à pH 3.

En conclusion, une explication possible au fait que le tensioactif parvienne à désagréger les particules de kaolinite et non celle d'illite est la différence des rapports entre le nombre de micelles et le nombre de particules en solution.

Conclusion

Tout d'abord, le comportement rhéologique et la stabilité des suspensions ont permis de mettre en évidence la désagrégation des particules de kaolinite aux fortes concentrations en tensioactifs, supérieures à la CMC, quel que soit le pH. Les particules stabilisées sédimentent plus lentement et se déposent sur leur face basale en s'orientant dans le sédiment. La mesure du paramètre d'ordre S montre que l'orientation dans le sédiment augmente avec la teneur en tensioactif dans la suspension. On peut distinguer deux relations liant le paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau, pour des concentrations supérieures à la CMC et pour des concentrations inférieures à la CMC. L'origine de la désagrégation des particules de kaolinite en présence de tensioactif peut venir des interactions électrostatiques et/ou des forces de déplétion.

Le comportement de l'illite diffère de celui de la kaolinite. En effet, en milieu basique, l'ajout de tensioactif ne modifie pas la stabilité des suspensions mais il modifie légèrement le comportement rhéologique : sur des temps longs la présence de micelles entraînerait la formation de gel. En milieu acide, l'ajout de tensioactif entraîne la floculation des particules. Ce phénomène peut venir de l'adsorption du tensioactif en monocouche sur les faces latérales et/ou de la force ionique élevée de la suspension. Enfin, aucune orientation des particules dans le sédiment n'est observée en SAXS. Cette différence entre les deux minéraux peut venir du rapport entre le nombre de particules et le nombre de micelles en solution. En augmentant le ratio entre le nombre de micelles et le nombre de particules, il est possible de stabiliser une suspension d'illite en milieu acide, malgré la forte force ionique.

La nature du tensioactif ne change pas les phénomènes observés pour les deux argiles.

Enfin, le pH a une influence sur les interactions entre les particules dans le cas de la kaolinite et dans celui de l'illite. Les particules sont moins agrégées en milieu basique par rapport au milieu acide.

Conclusion générale et perspectives

Les interactions entre les minéraux argileux et les tensioactifs anioniques peuvent intervenir dans diverses applications industrielles et notamment dans le domaine pétrolier. Les tensioactifs anioniques sont utilisés dans le cadre de la récupération assistée du pétrole afin d'améliorer le rendement des gisements. Toutefois, en présence de minéraux argileux différentes réactions peuvent se produire dont notamment de l'adsorption ou de la désagrégation. Ces phénomènes peuvent alors engendrer des problèmes lors de l'injectivité dans les puits pétroliers. **L'objectif principal de cette thèse était donc d'améliorer la compréhension des phénomènes pouvant se produire dans les systèmes constitués de particules argileuses et de tensioactifs anioniques.** Cette étude a pour but d'anticiper les réactions pouvant se produire au sein du réservoir et d'apporter des données supplémentaires aux simulations d'écoulements dans le gisement.

Principaux résultats

Afin de répondre à cette problématique deux argiles naturelles, kaolinite (Géorgie, USA) et illite (Puy en Velay, France), ont tout d'abord été purifiées et caractérisées.

L'influence du pH sur l'adsorption des tensioactifs anioniques a permis de mettre en évidence l'importance des interactions électrostatiques dans l'adsorption des surfactants à la surface des minéraux. Quelle que soit l'argile, l'adsorption est négligeable en milieu basique et est réalisée par l'intermédiaire des sites des surfaces latérales en milieu acide [2,55,78]. Néanmoins, les quantités adsorbées montrent que les contre ions présents à la surface de la kaolinite participeraient également à l'adsorption des tensioactifs [74].

Les mécanismes d'adsorption diffèrent en fonction de la nature de l'argile. Les isothermes d'adsorption réalisées sur la kaolinite présentent deux marches. Cette forme particulière peut être interprétée comme la formation d'une monocouche sur les faces latérales puis une bicouche une fois la CMC atteinte. Les résultats des expériences de partition vont dans le sens de cette hypothèse et montrent que la mouillabilité des surfaces des particules de kaolinite est affectée par l'adsorption. Concernant l'illite, la forme de l'isotherme d'adsorption peut être interprétée comme une adsorption du tensioactif en monocouche sur les faces latérales. Toutefois, des expériences supplémentaires sont nécessaires afin de déterminer si les hypothèses émises sur la conformation des molécules à la surface des minéraux sont correctes.

Ensuite, l'étude de la stabilisation des suspensions et le comportement rhéologique des suspensions montrent que le tensioactif a un effet sur la désagrégation des particules de kaolinite. Les interactions de déplétion et les interactions électrostatiques répulsives pourraient expliquer le mécanisme de stabilisation des particules de kaolinite en présence des micelles de tensioactifs. Cette désagrégation entraîne une orientation des particules dans le sédiment piégeant alors moins d'eau entre elles. Les particules désagrégées et orientées forment ainsi des sédiments compacts qu'il est très difficile de redisperser. L'orientation des particules dans le sédiment a pu être mesurée à l'aide du SAXS. L'évolution du paramètre d'ordre avec la porosité du sédiment met en évidence deux relations liant ces paramètres en accord avec des courbes établies par simulations [162]. Il est donc possible d'estimer l'orientation des particules à partir de modèles.

Le comportement des suspensions d'illite diffère de celui observé pour les suspensions de kaolinite. Le tensioactif n'a pas d'influence sur la stabilité des suspensions, en milieu basique. Les suspensions sont stables quelle que soit la concentration en surfactant mais d'après les mesures de rhéologie, la présence de micelles entraînerait la formation de gel. En milieu acide, les particules sont agrégées et sédimentent. Ce phénomène peut être lié à une élévation de la force ionique et/ou à la présence de monocouche de tensioactifs adsorbés à la surface des minéraux.

En conclusion, ce travail peut être transposé aux études dans le domaine de la récupération du pétrole afin de mieux comprendre les réactions pouvant se produire au sein du réservoir et les anticiper. Dans un tel système, les interactions sont dépendantes de la nature du minéral. Les résultats ne peuvent donc pas être généralisés à l'ensemble des argiles. Les conclusions aux deux axes d'étude envisagés sont détaillées dans les paragraphes suivants.

- La perte du tensioactif à la surface des minéraux est très faible en conditions basiques. La modification des concentrations des formulations injectées ou la perte de tensioactifs par adsorption peuvent donc être évitées.

En milieu acide et à faible teneur en tensioactifs, l'adsorption sur les particules de kaolinite modifie la mouillabilité des particules. Or, la mouillabilité fait partie des nombreux paramètres à définir dans le but de contrôler la récupération du pétrole [169]. L'injection de tensioactif peut donc avoir un impact sur les propriétés du milieu poreux.

- La présence de micelles de surfactants peut désagréger les particules de kaolinite. Les particules en suspensions sont alors transportées dans le milieu poreux et peuvent sédimenter dans un autre pore en formant des sédiments extrêmement compacts. Ce phénomène peut engendrer l'obstruction des pores et il modifie également la structure du milieu poreux prédit initialement. Dans le cas de l'illite, les micelles peuvent créer des gels

qui peuvent également obstruer les pores et modifier les écoulements. Ainsi, les propriétés pétrophysiques du milieu peuvent être altérées par l'injection de tensioactif.

Perspectives

En réalité, les conditions d'un réservoir pétrolier sont bien plus complexes que les conditions du laboratoire. Cette étude a porté sur un système modèle en sélectionnant des tensioactifs anioniques modèles et des minéraux argileux purifiés. Les interactions dans ce système « simplifié » sont multiples mais au sein du réservoir pétrolier les systèmes sont bien plus complexes. Il serait donc intéressant d'utiliser une approche similaire en variant certains paramètres dont notamment la température, la pression ou la salinité des solutions, afin de se placer au plus proche des conditions d'un gisement pétrolier. De plus, les roches sont composées de multiples minéraux. L'influence de la nature des minéraux argileux ou des compositions de différentes roches serait également à étudier. Enfin, les formulations injectées dans les réservoirs sont en réalité composées de plusieurs tensioactifs. Pour une argile donnée, l'effet d'une solution contenant un mélange de plusieurs tensioactifs pourrait être regardé pour se rapprocher des formulations injectées.

Ensuite, dans le but d'approfondir cette étude, la détermination de la conformation des molécules de tensioactifs adsorbés à la surface des minéraux argileux pourrait être envisagée par des expériences de variation de contraste en diffusion de neutrons aux petits angles. Les longueurs de diffusion neutroniques de l'hydrogène et du deutérium étant très différentes, il est possible d'ajuster la proportion d'eau lourde et d'eau légère afin de varier le contraste du solvant [170]. Il est par exemple possible d'éteindre la diffusion des particules et ne voir que la diffusion de la couche de molécules adsorbées à la surface des particules. Des simulations réalisées avec le logiciel SASfit (Figure 92) montrent qu'il est possible de distinguer la diffusion de particules dont les faces basales et les faces latérales sont recouvertes de molécules adsorbées (Figure 92-A) et la diffusion de particules dont uniquement les faces latérales sont recouvertes de molécules adsorbées (Figure 92-B). Ce dernier cas est le modèle envisagé à partir des résultats de l'étude d'adsorption. La diffusion de neutrons aux petits angles permettrait également de distinguer le cas dans lequel une monocouche de molécules est adsorbée (courbes en trait plein) et le cas dans lequel une bicouche de molécules est adsorbée (courbes en pointillées). La réalisation de ces expériences à trois densités de longueurs de diffusion de solvant différentes permettrait de valider le modèle choisi.

Au préalable il est nécessaire, de trier en taille les particules de kaolinite afin de récupérer les particules les plus fines et de réduire la polydispersité. Pour ce faire, il est possible de désagréger les particules à l'aide d'un tensioactif anionique comme cela a été vu au cours de cette étude. La

réalisation d'une dialyse permettrait ensuite d'éliminer le tensioactif. Enfin, une dernière étape de centrifugation permettrait de concentrer la suspension. Il est ainsi possible d'obtenir une suspension comportant de fines particules de kaolinite et une polydispersité moindre.

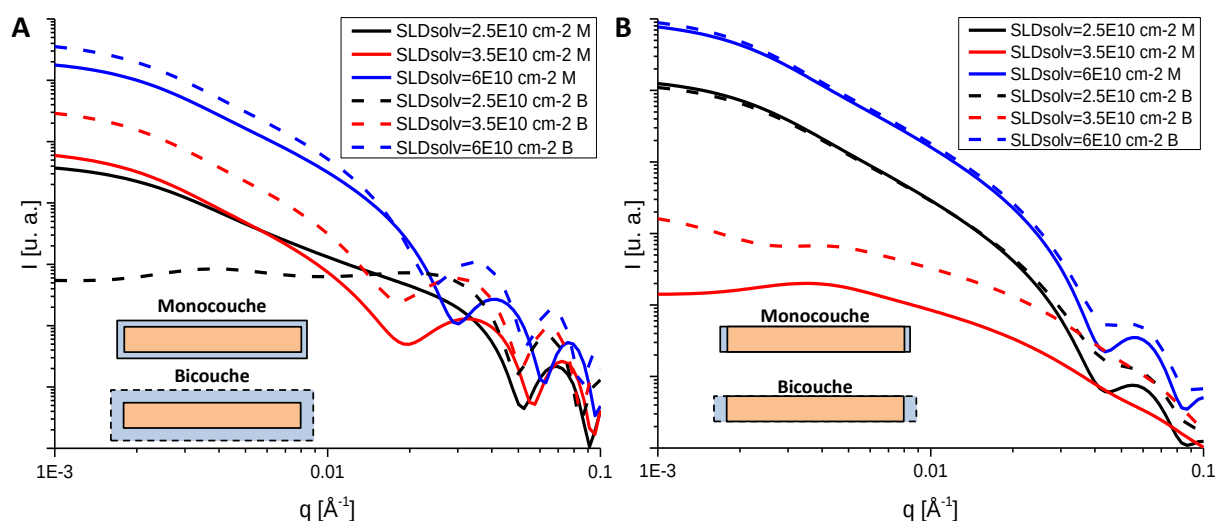


Figure 92. Simulations de l'évolution de l'intensité en fonction du vecteur d'onde de particules de kaolinite avec des molécules d'AOT adsorbées à la surface en diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). Deux modèles ont été simulés : le cas dans lequel les faces basales et les faces latérales sont recouvertes de molécules adsorbées (A) et le cas dans lequel les surfaces latérales uniquement sont recouvertes de molécules adsorbées (B). Les courbes en trait plein correspondent à une monocouche adsorbée à la surface et les courbes en pointillées à une bicouche adsorbée à la surface. Les schémas représentent une coupe des particules (orange) avec la couche de tensioactifs adsorbés autour (bleu).

Enfin, afin de confirmer l'origine du mécanisme de stabilisation des suspensions de particules colloïdales de kaolinite par la présence des micelles de tensioactifs, il pourrait être envisageable de réaliser des expériences à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) [171] ou des mesures de forces d'interaction [172].

Annexe 1 Calcul de la capacité d'échange des faces latérales

Lors du calcul de la capacité d'échange des ions des faces latérales de la kaolinite, il est important de distinguer les faces latérales formées par clivages théoriques et les faces latérales étant les faces de croissance. En effet, les motifs présents sur les faces ne sont pas identiques dans les deux cas et par conséquent les charges non plus.

- Capacité d'échange de la kaolinite dont les faces latérales sont formées par clivage théorique

Dans ce cas, le cristal présente 4 faces possédant le motif 1 et 2 faces constituées du motif 2 (Figure 20). Le nombre total de motifs sur les faces latérales est égal à :

$$N = \frac{S}{37.33} \approx 0.0268.S \quad (1)$$

Avec S la surface latérale [$\text{\AA}^2$].

En milieu acide les motifs 1 et 2 peuvent porter deux charges positives. Le nombre de charge positive est alors :

$$N^+ = 2.N \approx 0.0536.S \quad (2)$$

En milieu basique, le motif 1 peut porter 4 charges négatives et le motif 2 peut présenter 3 charges négatives. Le nombre de charges négatives s'écrit alors :

$$N^- = \left(\frac{2}{3} \cdot 4 + \frac{1}{3} \cdot 3 \right) \cdot N \approx 0.0982.S \quad (3)$$

Il est alors possible d'exprimer les charges par gramme de produit :

$$N^+ = 0.0536.S_{lat} \cdot 10^{20} \quad (4)$$

$$N^- = 0.0983.S_{lat} \cdot 10^{20} \quad (5)$$

Avec S_{lat} la surface spécifique latérale de la kaolinite [m^2/g].

En divisant par le nombre d'Avogadro, il est possible de les exprimer en équivalents par gramme :

$$N^+ = 0.0089 \cdot 10^{-3} \cdot S_{lat} \quad (6)$$

$$N^- = 0.0163 \cdot 10^{-3} \cdot S_{lat} \quad (7)$$

Il est alors possible d'exprimer les capacités d'échange en meq pour 100 g, selon le pH :

<u>pH acide</u>		<u>pH basique</u>
$0.89.S_{lat}$	$\geq CEC \geq$	0
0	$\leq CEC \leq$	$1.63.S_{lat}$

- Capacité d'échange de la kaolinite dont les faces latérales sont les faces de croissance

Dans ce cas, le cristal possède deux faces constituées par le motif 1, deux faces constituées par le motif 2 et deux faces par le motif 3.

Le nombre de charges positives et négatives s'écrit alors de la manière suivante :

$$N^+ = \left(\frac{1}{3} \cdot 2 + \frac{1}{3} \cdot 2 + \frac{1}{3} \cdot 3 \right) \cdot N \approx 0.0625 \cdot S_{lat} \quad (8)$$

$$N^- = \left(\frac{1}{3} \cdot 4 + \frac{1}{3} \cdot 3 + \frac{1}{3} \cdot 7 \right) \cdot N \approx 0.1251 \cdot S_{lat} \quad (9)$$

En suivant la même démarche que précédemment, on obtient :

<u>pH acide</u>		<u>pH basique</u>
$1.04.S_{lat}$	$\geq CEC \geq$	0
0	$\leq CEC \leq$	$2.08.S_{lat}$

Annexe 2 Diffractogrammes et spectres IR de la kaolinite

La Figure 93 représente les diffractogrammes de la kaolinite avant et après les étapes de purification.

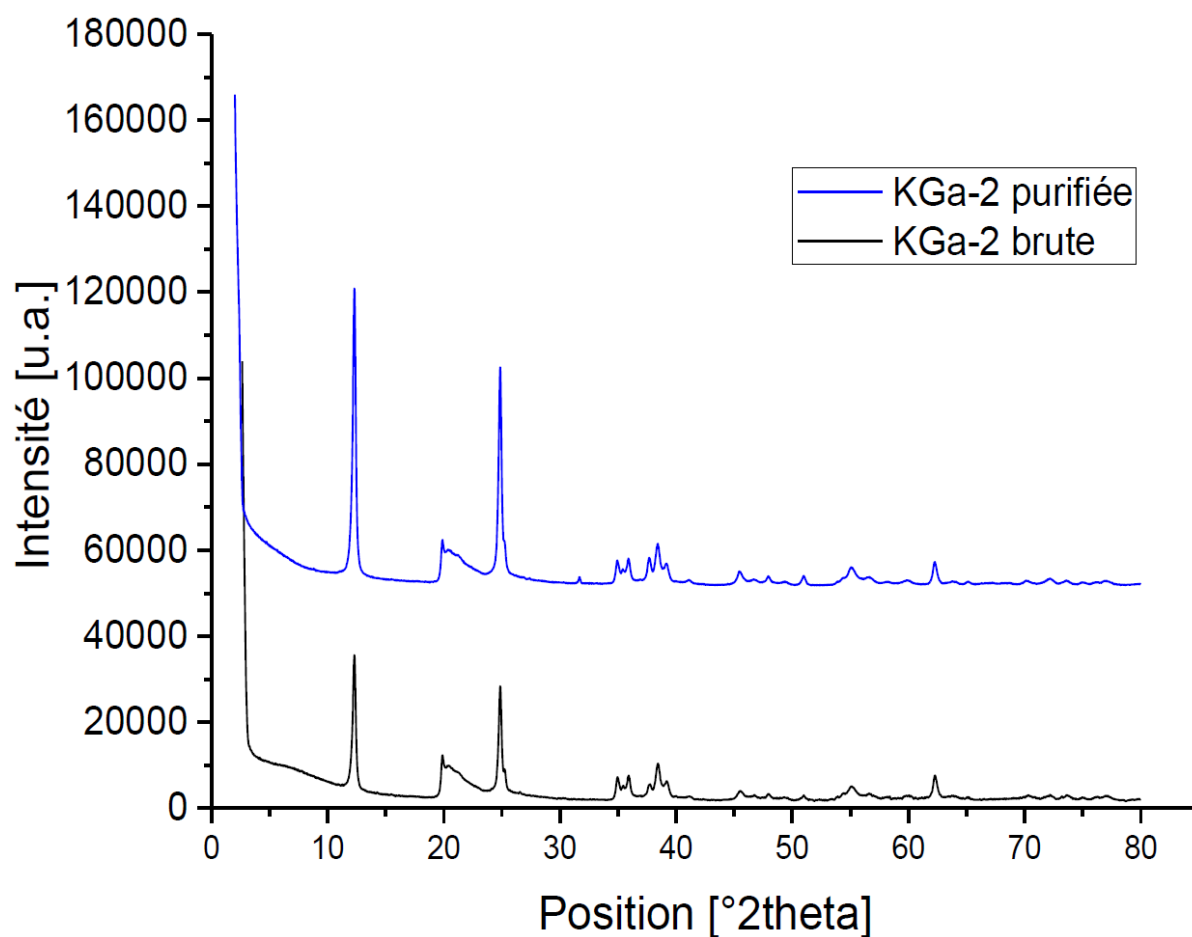


Figure 93. Diffractogrammes de la kaolinite avant la purification (courbe noire) et après la purification (courbe bleue)

Les spectres IR avant et après la purification de la kaolinite ainsi que l'indexation des pics des groupements moléculaires sont représentés sur la Figure 94.

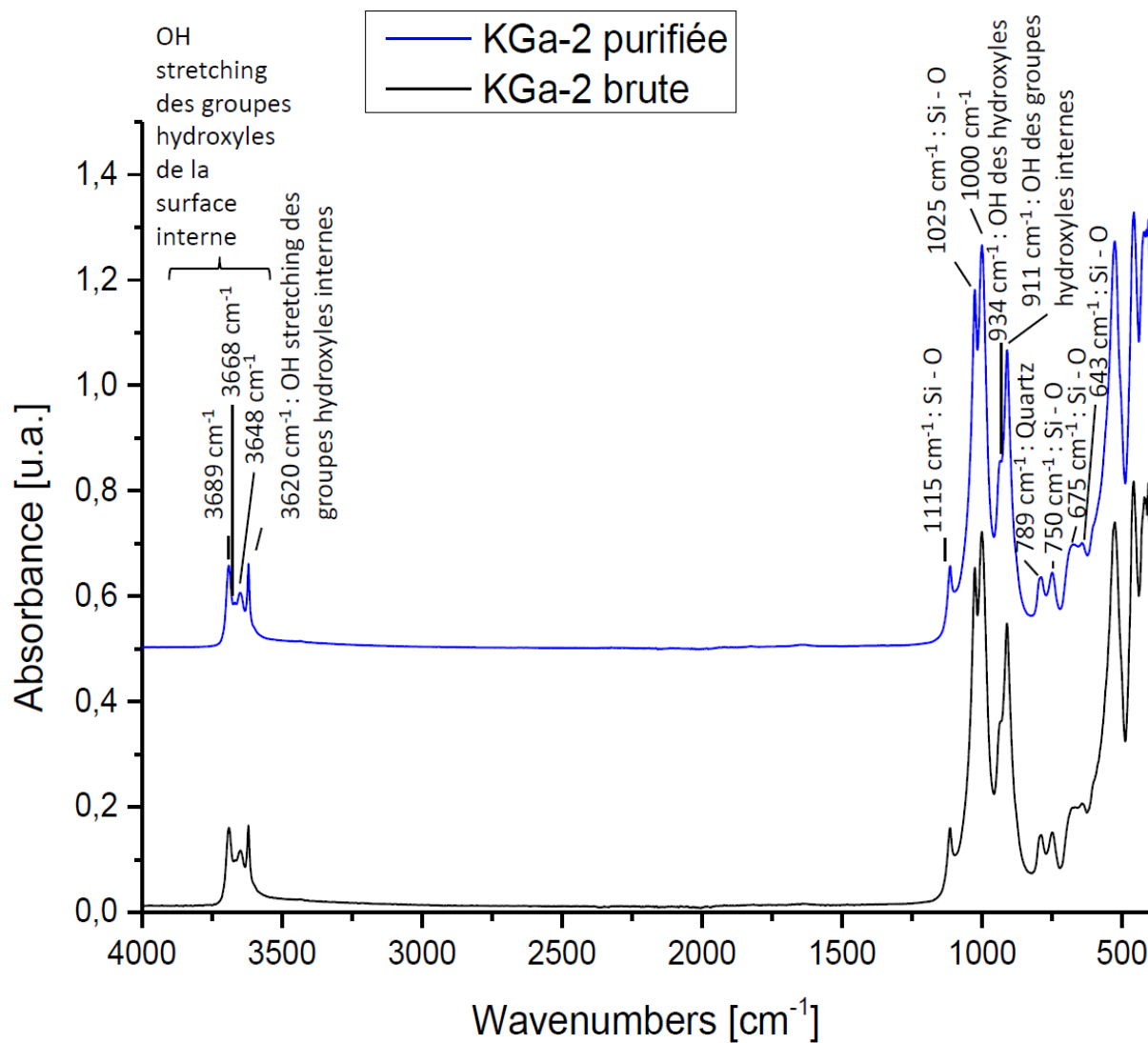


Figure 94. Spectres IR de la kaolinite avant la purification (courbe noire) et après la purification (courbe bleue)

La Figure 95 représente les diffractogrammes de la kaolinite préparée de deux manières différentes sur lame orientée : une a été séchée à l'air et l'autre a été saturée à l'éthylène glycol. On n'observe pas de différence entre les deux courbes. La kaolinite n'est pas une argile gonflante par conséquent les molécules d'éthylène glycol ne se logent pas dans l'espace interfoliaire. On n'observe donc pas de déplacement de la raie (001) comme cela serait le cas pour une smectite, par exemple.

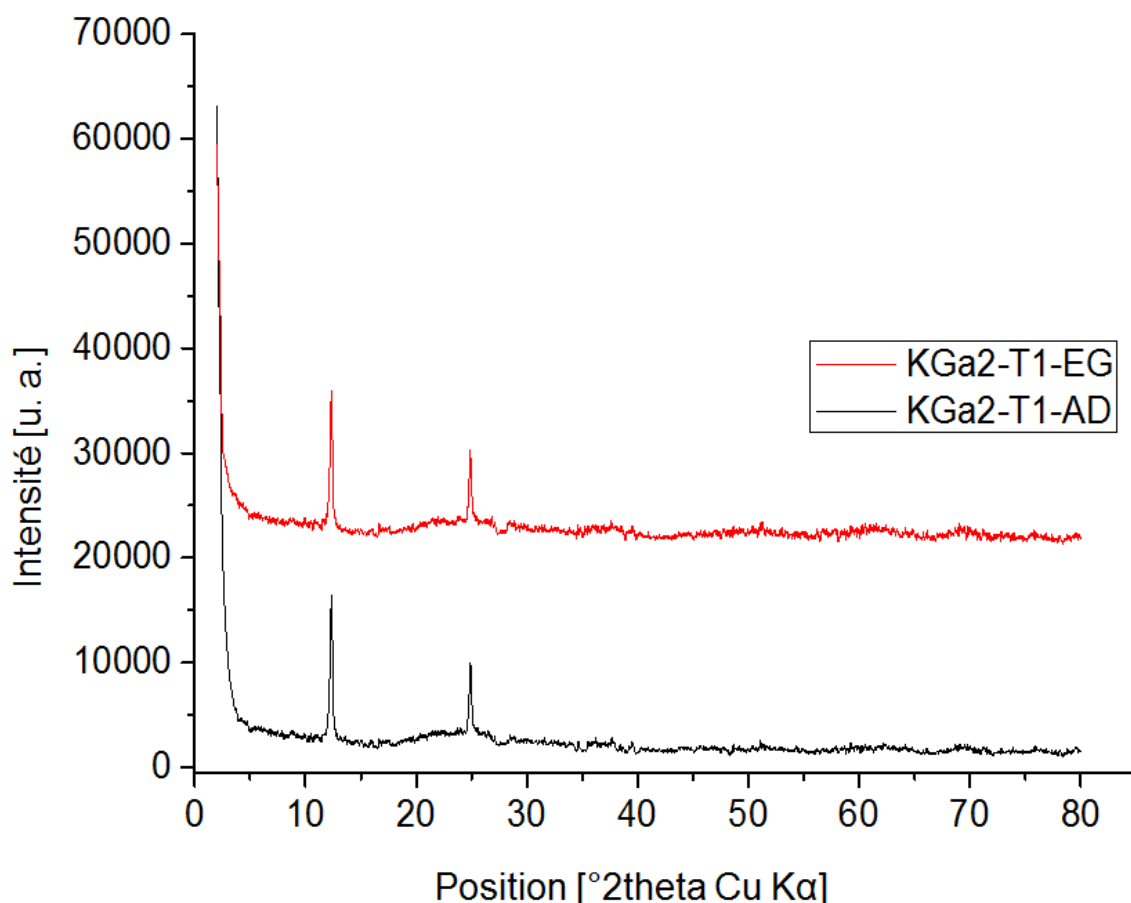


Figure 95. Comparaison entre les diffractogrammes de la kaolinite purifiée réalisés à partir de deux préparations différentes : une préparée sur lame orientée séchée à l'air (courbe noire) et l'autre lame orientée saturée à l'éthylène glycol (courbe rouge)

La Figure 96 représente les diffractogrammes de l'illite préparée de deux manières différentes sur lame orientée : une a été séchée à l'air et l'autre a été saturée à l'éthylène glycol. Tout comme pour la kaolinite, on n'observe pas de différence entre les deux courbes. L'illite n'est pas considérée comme une argile gonflante.

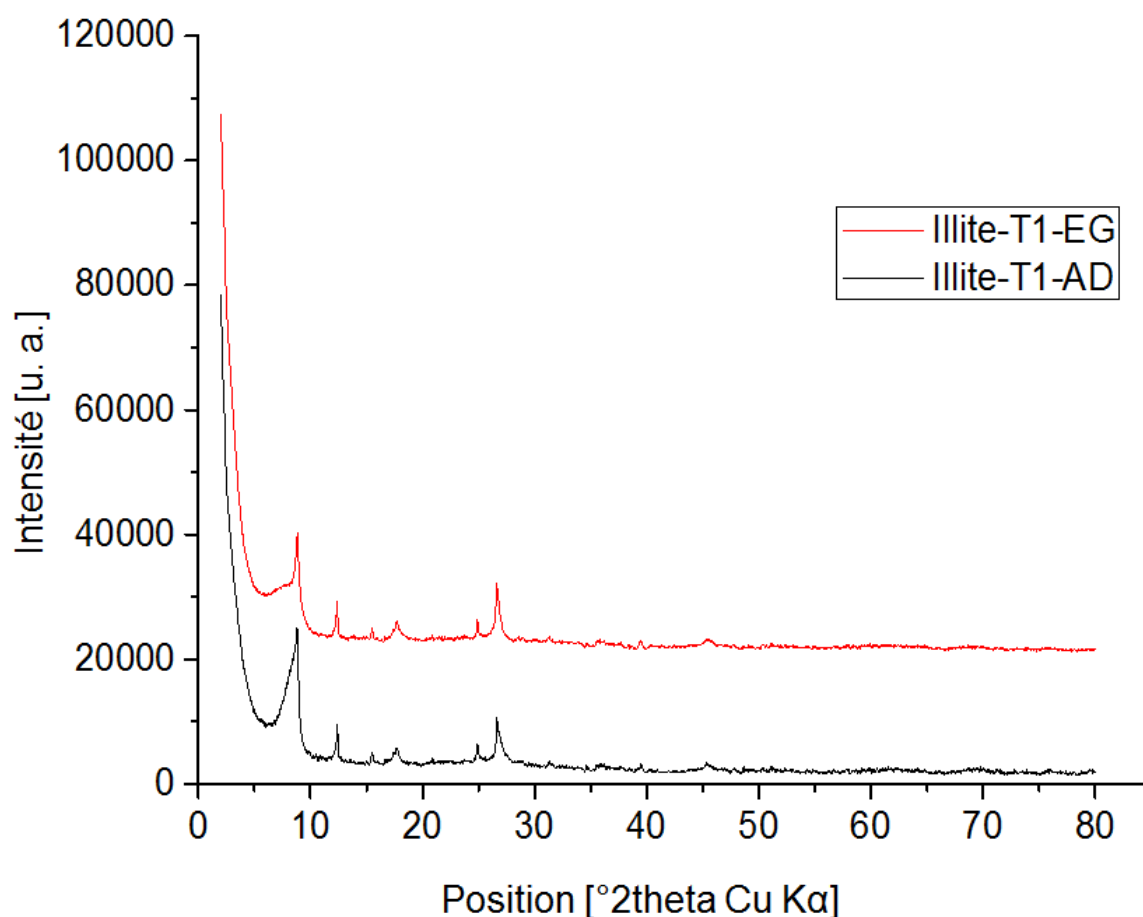


Figure 96. Comparaison entre les diffractogrammes de l'illite purifiée réalisées à partir de deux préparations :une préparée sur lame orientée séchée à l'air (courbe noire) et l'autre lame orientée saturée à l'éthylène glycol (courbe rouge)

Annexe 3 Calcul de l'aire occupée par tête polaire de tensioactif à partir de l'équation de Gibbs [173]

Dans un système à pression et température constante, on peut écrire l'équation suivante :

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i \quad (1)$$

Avec $d\gamma$ le changement de la tension de surface, Γ_i l'excès de surface du composant i du système, $d\mu_i$ le changement du potentiel chimique du composant i .

Le potentiel chimique s'écrit :

$$\mu = RT \cdot \ln(a) \quad (2)$$

Avec R la constante des gaz parfait, T la température, a l'activité.

En considérant le surfactant comme étant totalement dissout dans le solvant, on nomme A^+ la partie contenant le contre-ion et B^- le tensioactif avec sa partie hydrophile et sa partie hydrophobe. On peut donc écrire :

$$d\gamma = -RT(\Gamma_{A^+} \cdot d\ln(a_{A^+}) + \Gamma_{B^-} \cdot d\ln(a_{B^-})) \quad (3)$$

Afin de maintenir l'électro neutralité, $\Gamma_{A^+} = \Gamma_{B^-} = \Gamma$. En considérant la solution comme étant diluée, l'activité peut être considérée égale à la concentration. On obtient alors :

$$d\gamma = -2 \cdot RT \Gamma \cdot d\ln C \quad (4)$$

Il est alors possible de déterminer l'excès de surface en traçant la tension superficielle en fonction du logarithme népérien de la concentration en tensioactif, avant la CMC.

$$\Gamma = \frac{-1}{2 \cdot RT} \cdot \frac{d\gamma}{d\ln C} \quad (5)$$

Avec Γ l'excès de surface [mol/m²].

L'aire par molécule peut ensuite être calculée de la manière suivante :

$$ApM = \frac{10^{20}}{Na \cdot \Gamma} \quad (6)$$

Avec Na le nombre d'Avogadro et ApM l'aire occupée par une molécule [Å²].

Le terme en 10^{20} est simplement pour convertir l'unité de l'excès de surface exprimée en $[\text{mol}/\text{m}^2]$ à celle de l'aire par molécule exprimée en $[\text{\AA}^2]$.

Annexe 4 Facteur de forme d'un modèle ellipsoïdal cœur couronne

$$I(Q) = \langle F^2(Q, \mu) \rangle = \int_0^1 [F(Q, \mu)]^2 \cdot d\mu \quad (1)$$

$$\langle F(Q, \mu) \rangle^2 = \left[\int_0^1 F(Q, \mu) \cdot d\mu \right]^2 \quad (2)$$

$$P(Q, \mu) = (\eta_c - \eta_{cour}) \cdot V_c \cdot \left[\frac{3 \cdot j_1(x_c)}{x_c} \right] + (\eta_{cour} - \eta_{sol}) \cdot V_t \cdot \left[\frac{3 \cdot j_1(x_t)}{x_t} \right] \quad (3)$$

$$j_1(x) = \frac{\sin(x) - x \cdot \cos(x)}{x^2} \quad (4)$$

$$x_c = Q \sqrt{a^2 \cdot \mu^2 + b^2 \cdot (1 - \mu^2)} \quad (5)$$

$$x_t = Q \sqrt{(a + t)^2 \cdot \mu^2 + (b + t)^2 \cdot (1 - \mu^2)} \quad (6)$$

$$V_c = \frac{4}{3} \cdot \pi a b^2 \quad (7)$$

$$V_t = \frac{4}{3} \cdot \pi (a + t)(b + t)^2 \quad (8)$$

η_c : la densité de longueur de diffusion du cœur
 η_{cour} : la densité de longueur de diffusion de la couronne
 η_{sol} : la densité de longueur de diffusion du solvant
 a : l'axe semi-principal du cœur de l'ellipse
 b : axe semi-équatorial du cœur de l'ellipse
 t : épaisseur de la couronne
 V_c : le volume du cœur
 V_t : le volume total du cœur avec la couronne

Annexe 5 Dosage des tensioactifs

Plusieurs techniques ont été utilisées pour le dosage des tensioactifs en fonction de la précision exigée et des conditions de pH : le dosage colorimétrique à la hyamine, la chromatographie liquide haute performance (HPLC) et la mesure du Carbone Organique Total (COT).

1. Dosage colorimétrique à la hyamine

Les solutions sont dosées par un titrant cationique, la hyamine 1622, avec une solution contenant un indicateur coloré, du dimidium bromure et du disulfine blue. Le dosage hyamine est un dosage colorimétrique en milieu diphasique eau/chloroforme. La solution de tensioactif à doser est mélangée avec la solution contenant l'indicateur coloré et le chloroforme. La hyamine est ensuite ajoutée lentement à l'aide d'une burette, en prenant soin d'attendre un certain temps d'équilibre après chaque ajout, environ 30 secondes. Les étapes de la titration sont synthétisées dans le Tableau 17.

Tableau 17. Etapes du dosage de tensioactif colorimétrique à la hyamine

Etape du dosage	Réaction	Couleur de la phase aqueuse	Couleur de la phase chloroforme
Initialement, avant de démarrer le dosage	La partie sulfonate du tensioactif réagit avec le dimidium bromure et forme un complexe donnant la couleur rose à la phase chloroforme.		
Ajout de la hyamine avant le point d'équivalence	Lorsque la hyamine est ajoutée elle se combine avec la partie sulfonate du complexe et le dimidium bromure passe lentement dans la phase aqueuse. Le rose de la phase chloroforme s'estompe petit à petit.		
Point d'équivalence	Tout le tensioactif est consommé, la phase chloroforme est transparente.		
Après le point d'équivalence	L'excès de hyamine réagit avec le disulfine blue et forme un complexe soluble dans le chloroforme qui lui donne cette couleur bleu		

La hyamine réagit avec la partie sulfonate du tensioactif, par conséquent ce dosage est une méthode appropriée pour doser l'AOT et le SDBS. Cette méthode est extrêmement précise mais assez longue et fastidieuse.

2. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

Un système chromatographique a été élaboré à IFP Energies nouvelles dans le but de doser les tensioactifs en solution. La phase mobile et la phase stationnaire spécifiques à ce système permettent la séparation des tensioactifs. Puis, un détecteur évaporatif à diffusion de la lumière (DEDL) identifie les composés. Ce détecteur fonctionne en trois étapes :

- la nébulisation : un nébuliseur produit une brume contenant des fines gouttelettes de la phase mobile. Cette brume est entraînée par un gaz inerte.
- l'évaporation : la brume est ensuite entraînée par le gaz vers un tube de chauffage permettant d'évaporer le solvant et de garder uniquement un nuage de particules solides qui sont les composés d'intérêt.
- la détection : les particules entrent ensuite dans un faisceau laser qui est dévié selon les particules. L'intensité diffusée est enregistrée et permet ainsi d'identifier et quantifier les composés présents dans l'échantillon.

Enfin, la quantification des tensioactifs est ensuite déterminée par la mesure de l'aire des pics du chromatogramme.

Cette technique permet d'automatiser le dosage des tensioactifs et prend par conséquent beaucoup moins de temps que le dosage colorimétrique.

La précision de cette méthode a été vérifiée en dosant 14 solutions de SDBS à la fois avec le dosage colorimétrique à la hyamine et avec la HPLC. L'écart entre les valeurs des concentrations mesurées est compris entre 0.25 % et 5 %, pris en compte dans l'erreur de la mesure.

Le HPLC utilisée est de marque Agilent Infinity.

Le dosage colorimétrique et la HPLC ne peuvent pas être utilisés pour le dosage des solutions en milieu basique. C'est pourquoi, dans ces conditions, la mesure du Carbone Organique Total a été effectuée.

3. Carbone Organique Total (COT)

La mesure du carbone organique total de l'échantillon est la différence entre le carbone total et le carbone inorganique. Concernant les tensioactifs, seule la mesure du carbone total nous intéresse. L'échantillon est amené dans une chambre à combustion à 680 °C, dans laquelle il sera brûlé à l'aide d'un catalyseur fabriqué à base de platine. Du dioxyde carbone est ainsi produit et est ensuite

analysé par un détecteur infrarouge. La concentration en carbone total est ensuite déterminée par comparaison avec un étalonnage réalisé au préalable. Entre chaque solution, un échantillon contenant uniquement de l'eau distillée est analysé afin de vérifier qu'il n'y a pas de contamination. De plus, toutes les cinq solutions une solution étalon d'hydrogénophthalate de potassium ($C_8H_5KO_4$) est mesurée afin de s'assurer qu'il n'y a pas de dérive de l'appareil.

L'appareil utilisé est de la marque Shimadzu TOC V-CSN+TNM.

En conclusion, le dosage colorimétrique est une méthode précise et robuste mais, longue et fastidieuse. La HPLC a permis d'automatiser le dosage des solutions. Cependant, ces méthodes sont idéales pour des solutions en milieu acide ou neutre mais, en ce qui concerne le milieu basique, seul le TOC nous permet d'estimer la concentration en tensioactifs dans les solutions. Le dosage du SDBS aurait également pu être réalisé par spectrométrie UV mais, cette technique était moins accessible que le COT au laboratoire.

Annexe 6 Analyse des culots après centrifugation par spectroscopie IR-ATR

Culots de l'isotherme d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide

Dans un premier temps, il est nécessaire d'identifier à quel groupement moléculaire de la molécule correspond chaque pic sur le spectre IR du tensioactif. La Figure 97 représente le spectre IR de l'AOT avec certaines bandes indexées afin d'identifier la partie hydrophobe, la partie ester et le groupement sulfonate de la molécule. Les bandes ont été identifiées à l'aide de tables IR.

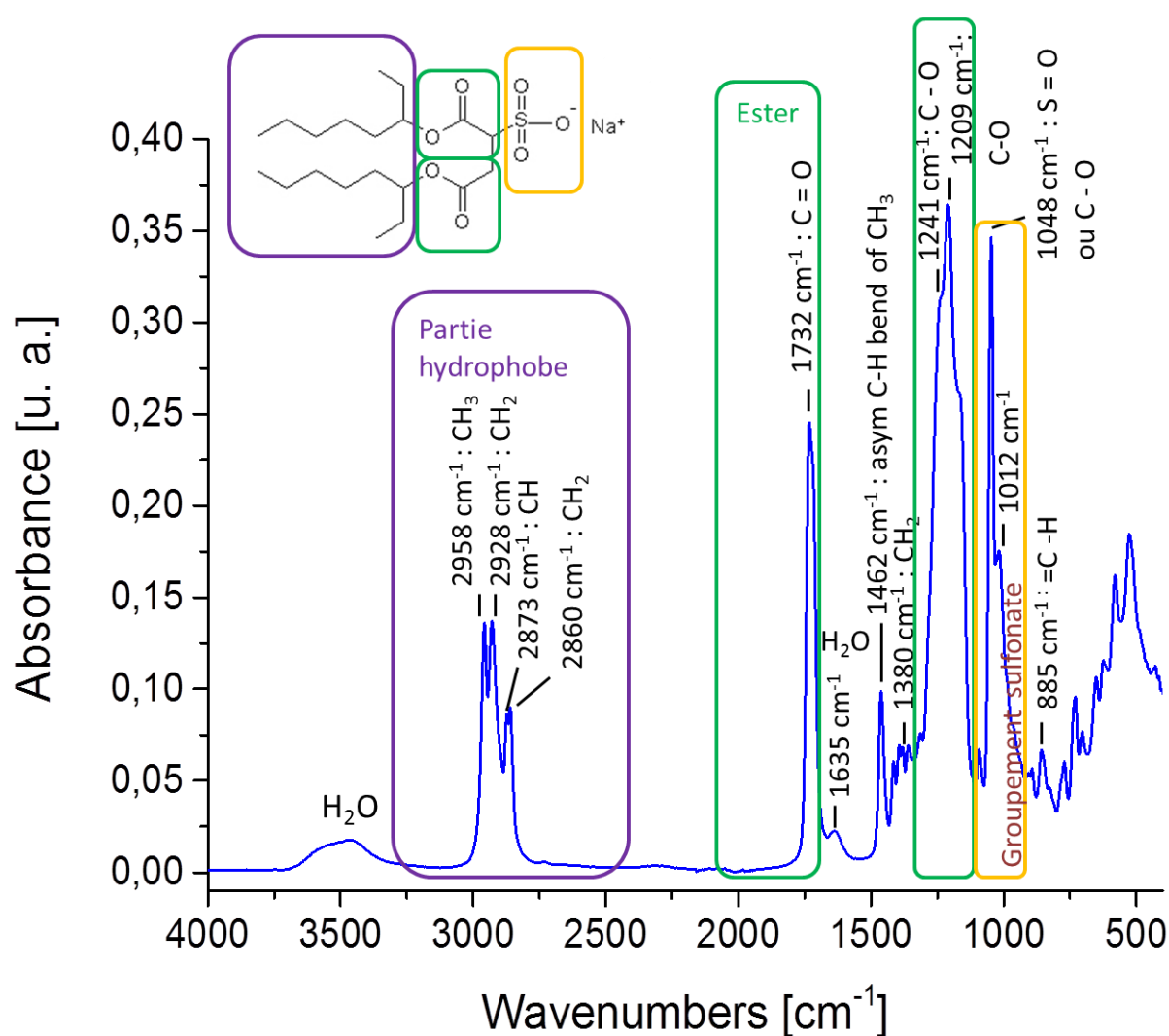


Figure 97. Spectre IR de l'AOT

Les analyses réalisées ont été faites sur les culots humides après la centrifugation. On suppose qu'il reste à la surface du culot un peu de solution de tensioactif venant de la phase aqueuse donc des

tensioactifs non adsorbés à la surface des particules. La Figure 98 représente l'ensemble des spectres IR des culots après centrifugations, ainsi que le spectre de l'AOT seul et de la kaolinite seule.

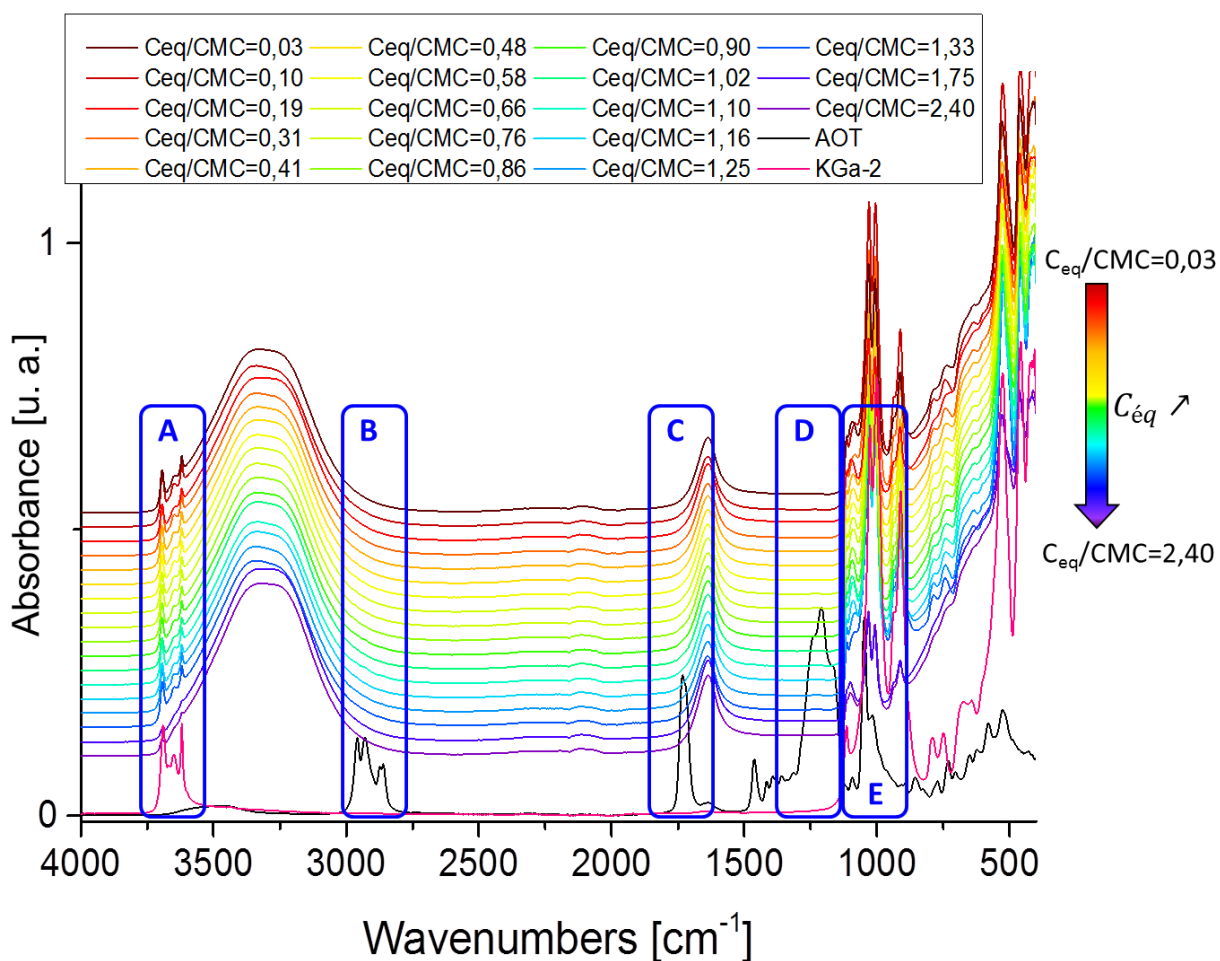


Figure 98. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide, de l'AOT seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose). Chaque zone A, B, C, D, E a été agrandie sur les figures ci-dessous.

Pour une meilleure visibilité des courbes, les zones A, B, C, D, E de la Figure 98 ont été agrandies sur les figures ci-dessous.

La Figure 99 correspond à la zone 3740 cm^{-1} à 3540 cm^{-1} sur les spectres IR correspondant aux groupes hydroxyles à la surface de la kaolinite.

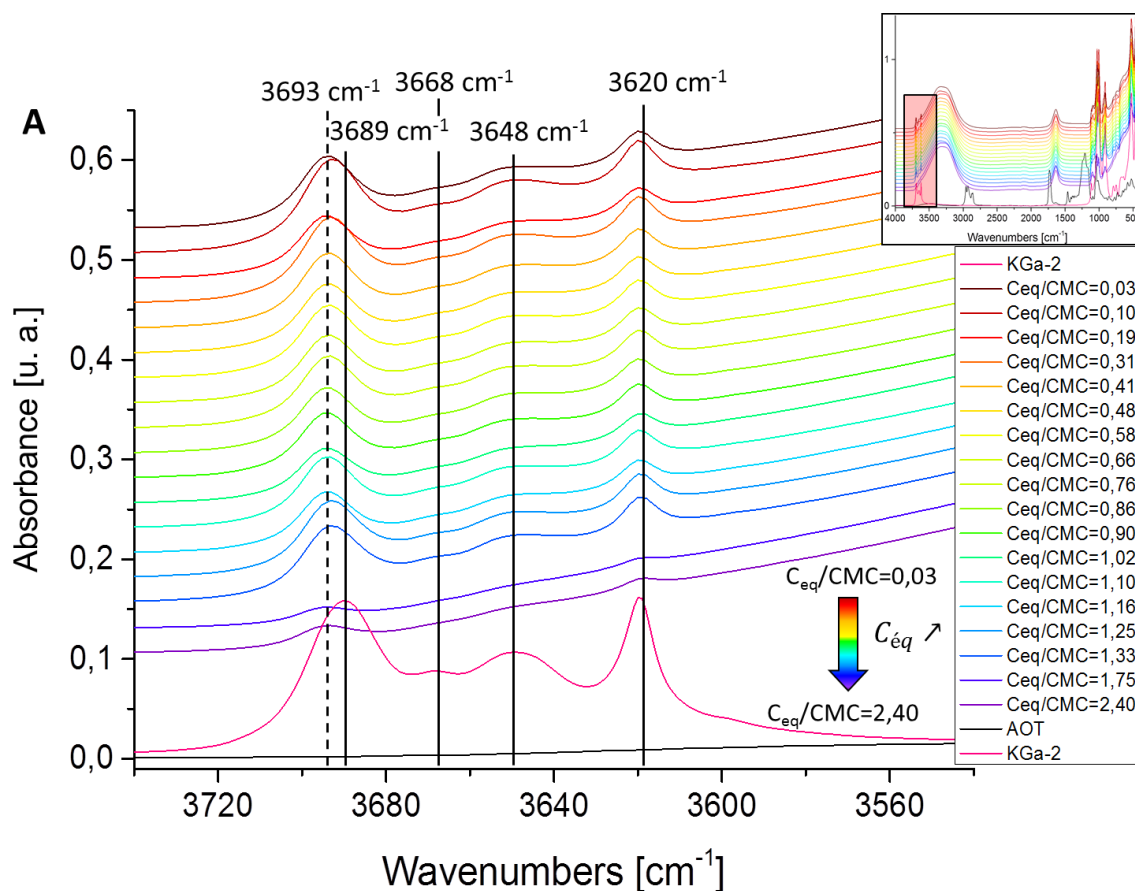


Figure 99. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide, de l'AOT seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose) – Zone A de 3740 cm^{-1} à 3540 cm^{-1} .

L'image en haut à droite sert de guide afin de montrer la zone sur laquelle on se concentre.

On constate que le pic de la kaolinite située à 3689 cm^{-1} sur le spectre IR de la kaolinite seule, correspondant aux groupes hydroxyles, est décalé à 3693 cm^{-1} sur les culots après avoir été en contact avec les solutions de tensioactifs. Cette observation reste valable quel que soit la concentration à l'équilibre en tensioactif.

La Figure 100 montre la zone de 3040 cm^{-1} à 2740 cm^{-1} des spectres IR soit correspondant à la partie hydrophobe de la molécule d'AOT.

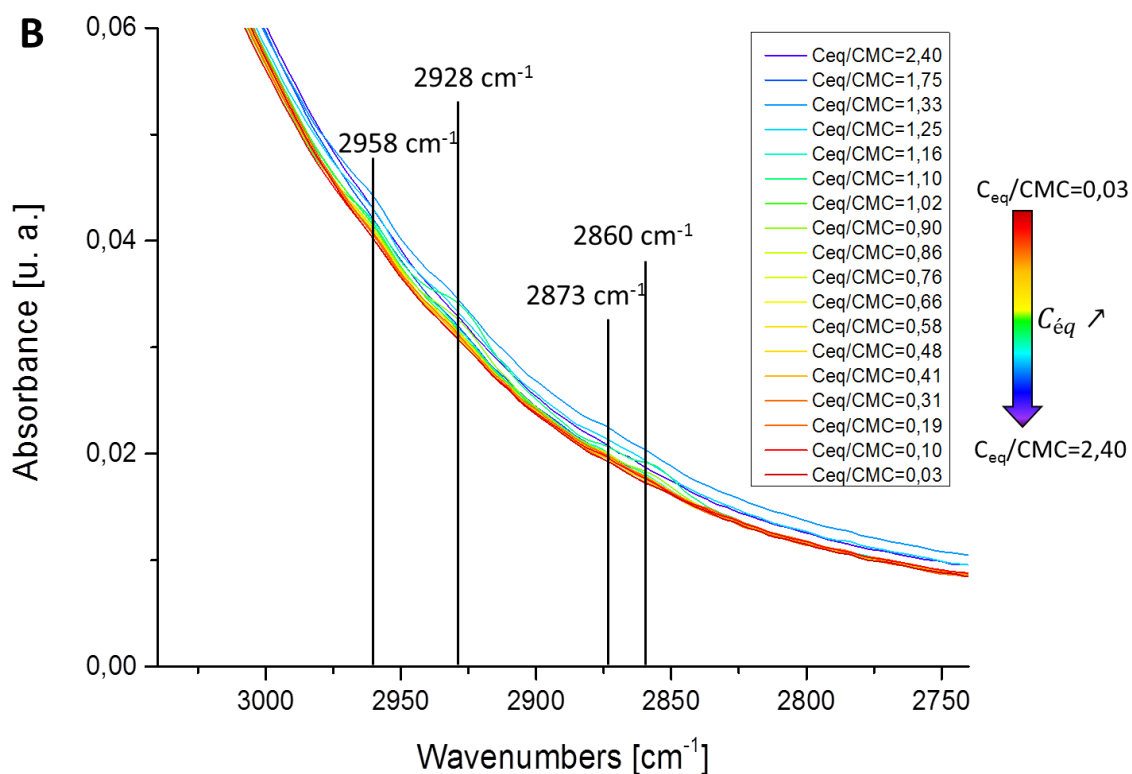


Figure 100. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide – Zone B de 3040 cm^{-1} à 2740 cm^{-1} .

Les pics liés à la partie hydrophobe de la molécule d'AOT sont visibles sur les spectres IR des culots en très faible intensité. Il n'y a pas de décalage, les pics sont situés à la même place que sur le spectre IR de l'AOT seul (2958 cm^{-1} , 2928 cm^{-1} , 2873 cm^{-1} , 2860 cm^{-1}).

La Figure 101 représente la zone des spectres IR comprises entre 1900 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} , correspondant à la partie ester de la molécule d'AOT.

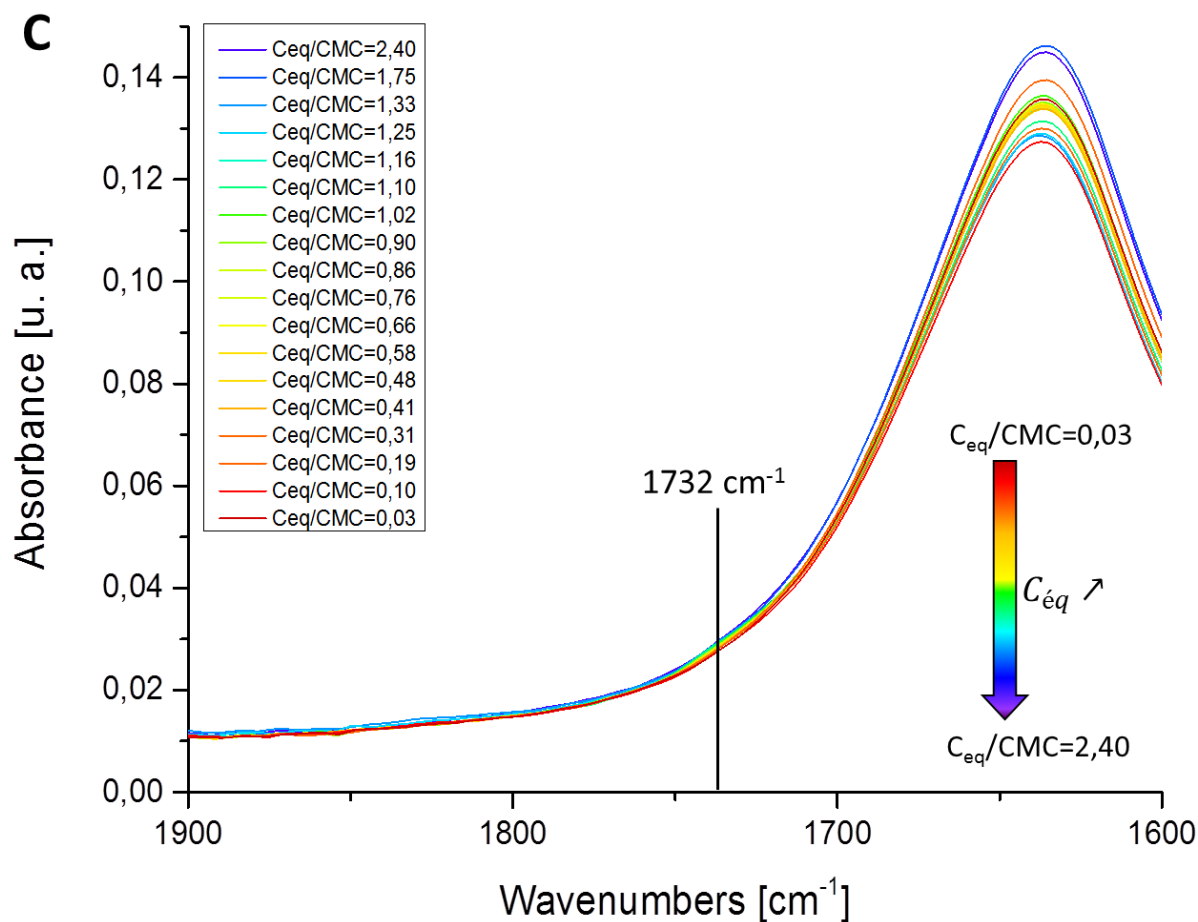


Figure 101. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide – Zone de 1900 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} .

Le pic correspondant à la liaison C=O à 1732 cm^{-1} de la molécule d'AOT est visible mais, il est de très faible intensité, sur les spectres IR ayant été mis en contact avec le tensioactif. Le pic est distingué essentiellement à partir des concentrations à l'équilibre supérieures et égales à la CMC. Le pic se situe toujours autour de 1732 cm^{-1} .

La Figure 102 montre la zone des spectres de 1200 cm^{-1} à 950 cm^{-1} , soit contenant les pics correspondant au groupement sulfonate et à la partie ester de l'AOT.

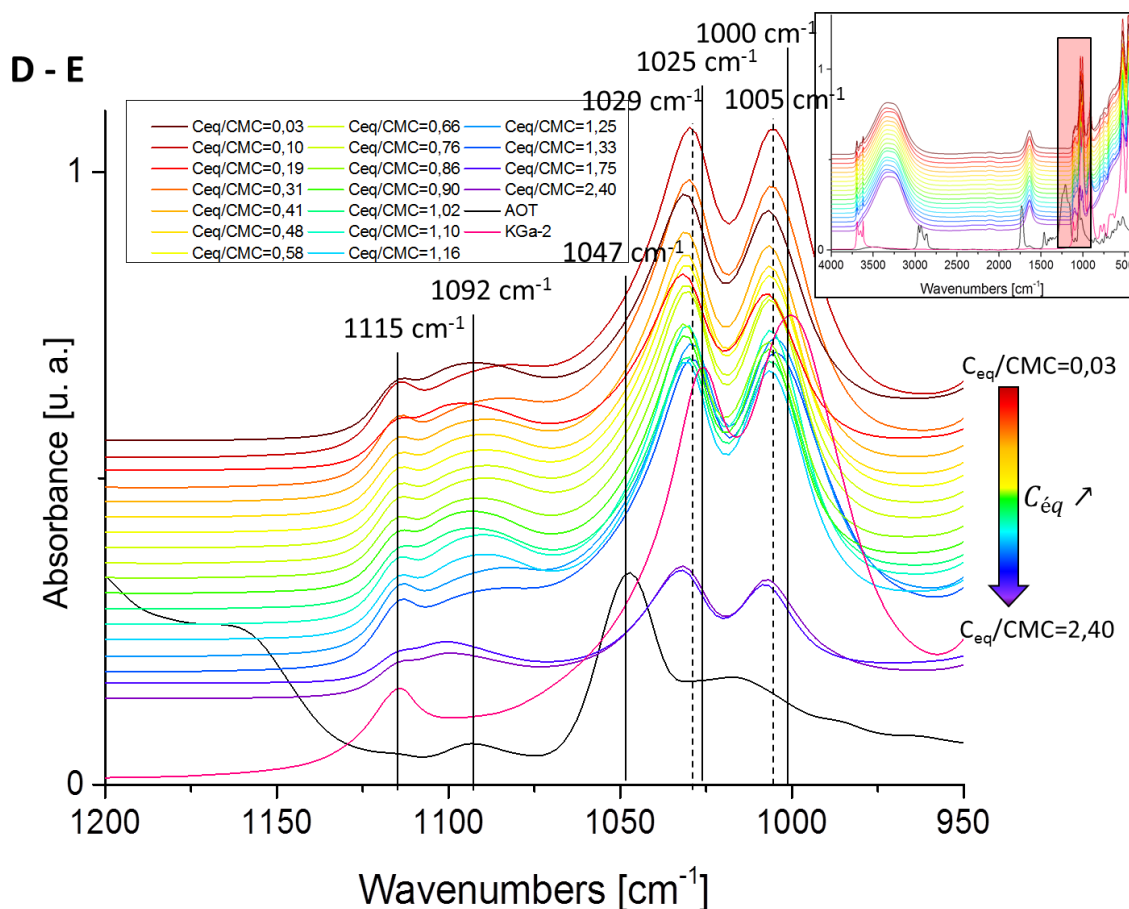


Figure 102. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide, de l'AOT seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose) – Zone de 1200 cm^{-1} à 950 cm^{-1} .

L'image en haut à droite sert de guide afin de montrer la zone sur laquelle on se concentre.

On remarque que le pic à 1093 cm^{-1} correspondant à un groupement CH_2 évolue selon les culots observés. La Figure 103 représente la zone de 1125 à 1055 cm^{-1} agrandie pour mieux se rendre compte de l'évolution du pic à 1093 cm^{-1} .

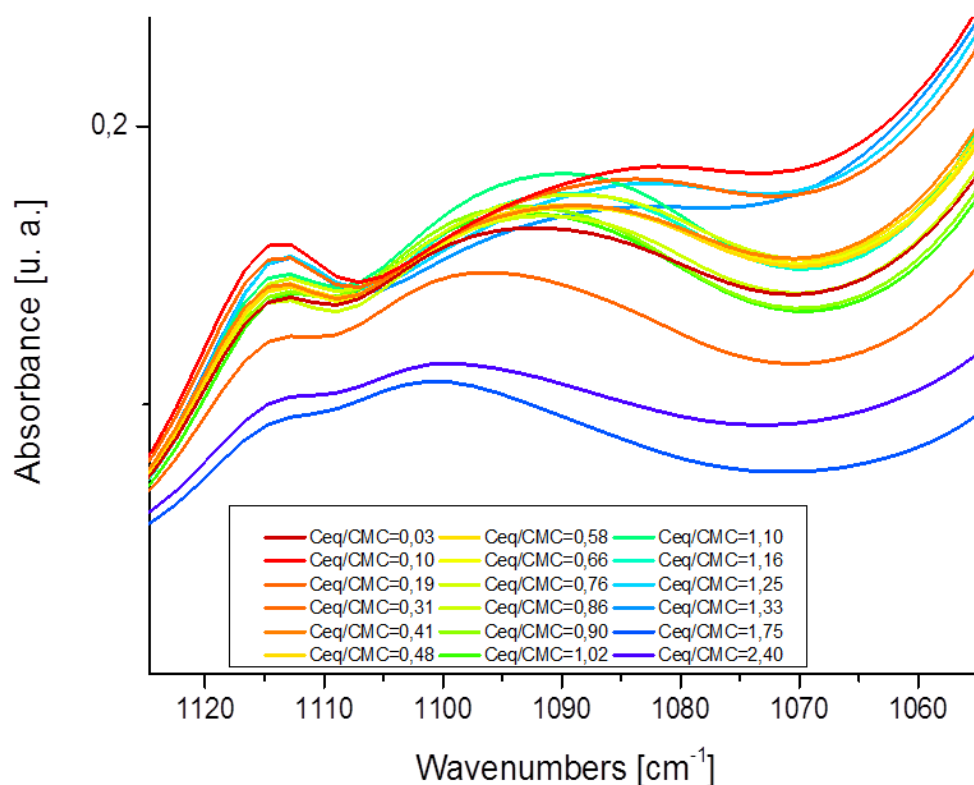


Figure 103. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide - Zone agrandie de 1125 cm^{-1} à 1055 cm^{-1}

Le pic initialement situé à 1093 cm^{-1} sur le spectre IR de l'AOT seul varie selon les culots entre 1081 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} . Ce pic est également visible sur le spectre d'une suspension de kaolinite et est situé à 1096 cm^{-1} . Il ne viendrait donc pas du signal de la molécule d'AOT mais, des particules de kaolinite hydratées. Les valeurs des pics selon les concentrations à l'équilibre sont répertoriées dans le tableau de la Figure 104. L'image à droite de la Figure 104 permet d'associer les couleurs des spectres IR des culots aux endroits où se situent ces points sur l'isotherme d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide.

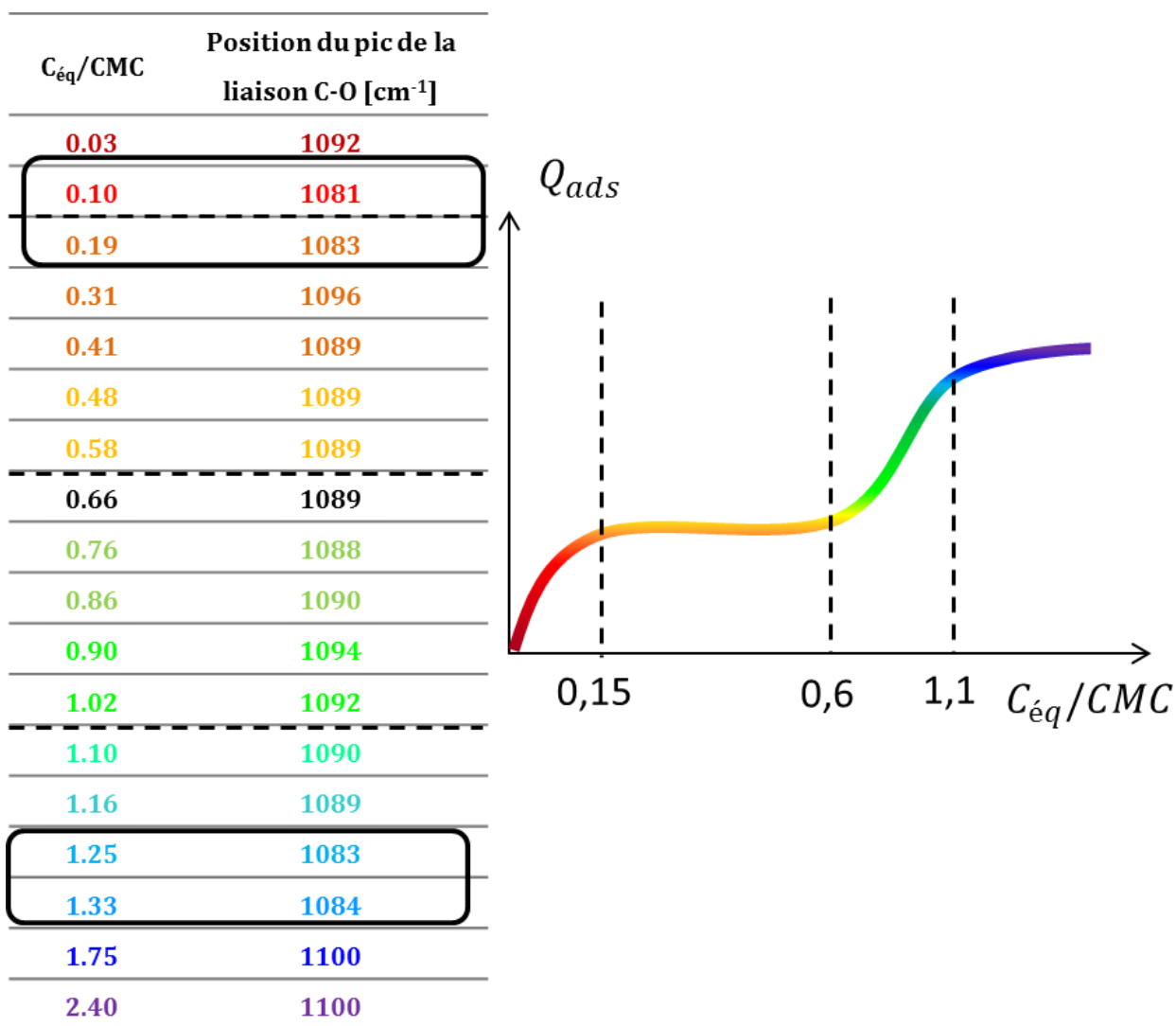


Figure 104. A gauche, le tableau répertorie la position du pic de la liaison C - O en fonction de la concentration à l'équilibre de l'échantillon. A droite, la figure représente l'isotherme d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide et les couleurs correspondant aux couleurs des spectres IR de la Figure 103.

On remarque que les positions des pics situés à 1083-1084 cm^{-1} correspondent aux débuts des deux plateaux de l'isotherme. Au premier plateau, selon l'hypothèse émise au cours de l'étude, les molécules s'adsorbent sur les faces latérales en monocouche. Puis, au second plateau, les tensioactifs sont adsorbés en bicouche. Ce décalage de la position du pic à 1096 cm^{-1} pourrait être le signe d'un réarrangement des particules sur les faces latérales. Toutefois, nous restons prudents sur cette interprétation car, le décalage de la position n'est pas très important.

La Figure 105 représente la zone des spectres IR sur laquelle se situe le pic associé à la partie ester de la molécule d'AOT, à 1209 cm^{-1} .

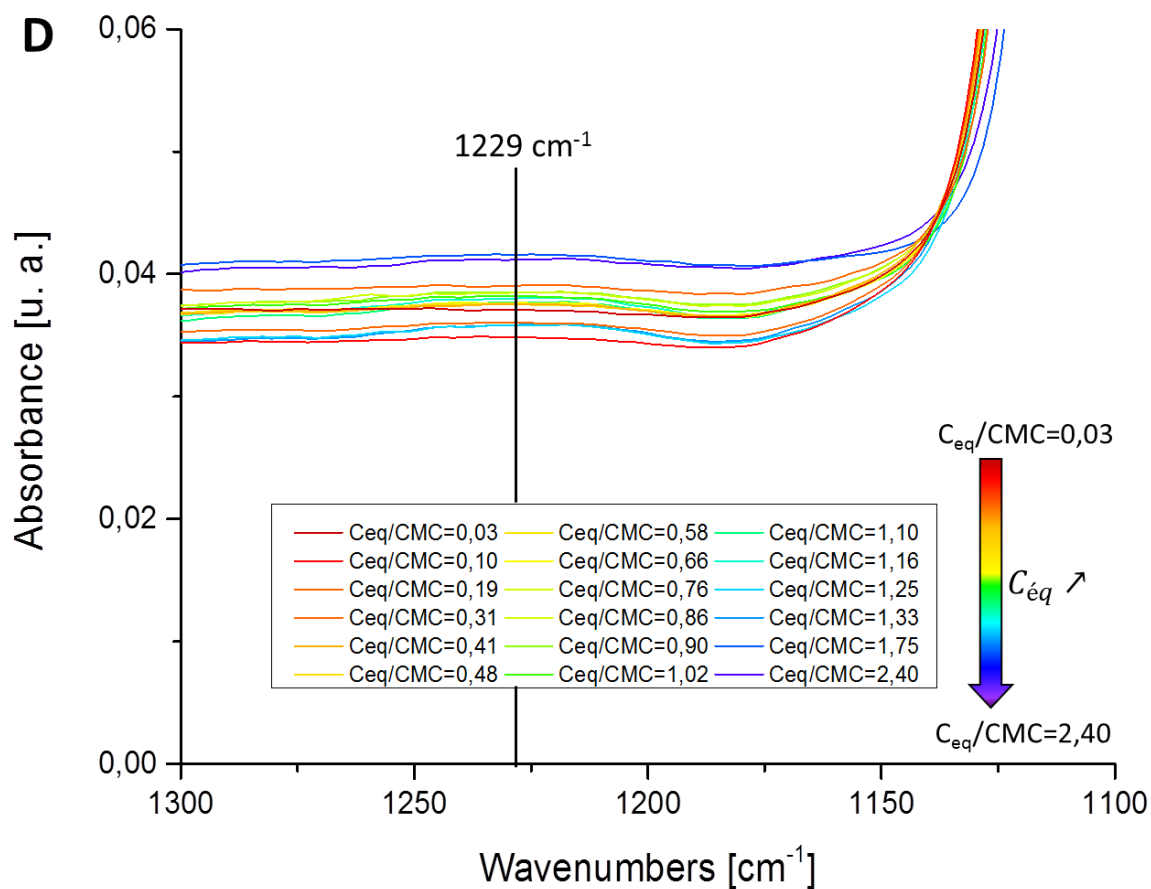


Figure 105. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide – Zone D de 1300 cm^{-1} à 1100 cm^{-1} .

Le pic de la partie ester de l'AOT n'est plus visible sur les spectres IR des culots des isothermes d'adsorption. On distingue toutefois une légère bosse de très faible intensité qui pourrait correspondre à ce pic, située à environ 1229 cm^{-1} .

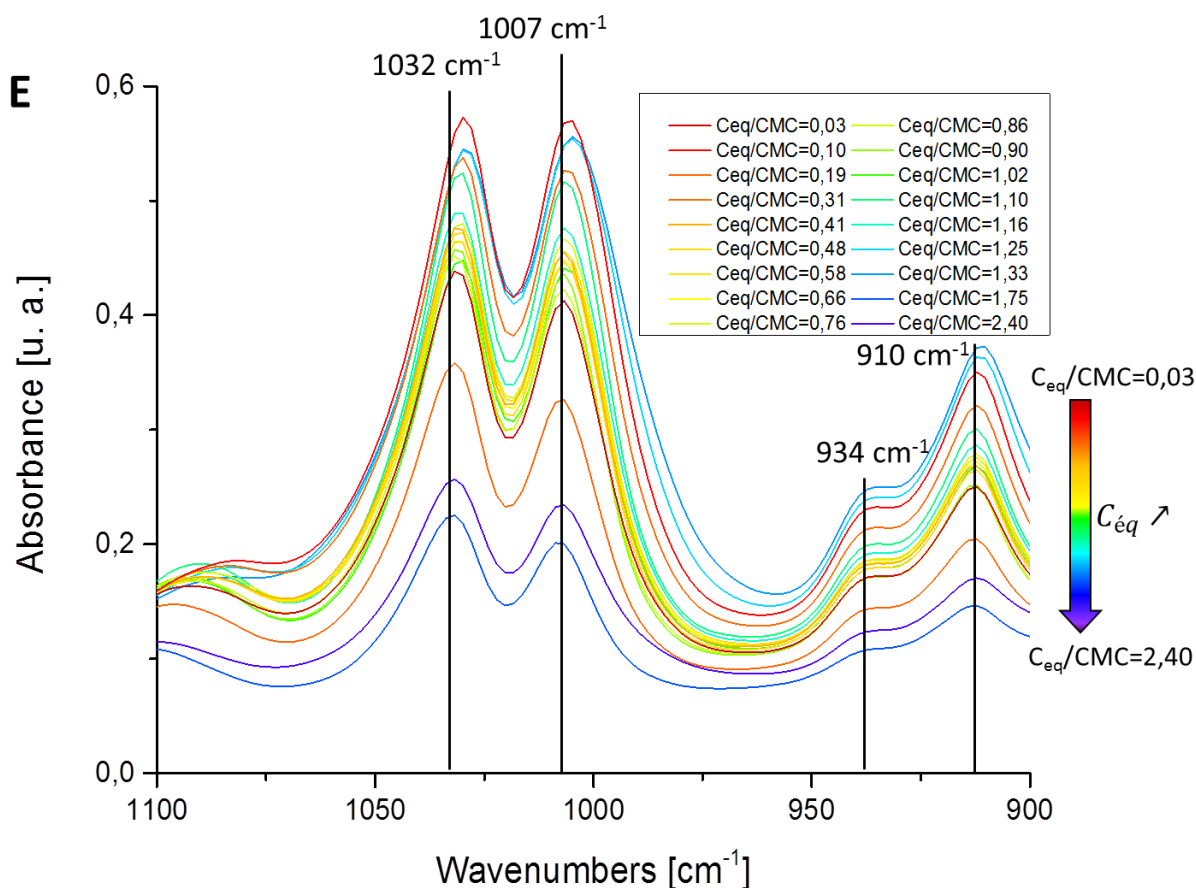


Figure 106. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide – Zone E de 1100 cm⁻¹ à 900 cm⁻¹.

Tout comme sur la Figure 99, on remarque sur la Figure 106 que les pics de la kaolinite initialement situés à 1025 cm⁻¹ et 1000 cm⁻¹ sont décalés selon les culots respectivement à 1028-1031 cm⁻¹ et 1005-1007 cm⁻¹. Ces pics correspondent aux liaisons Si- O de la kaolinite. Ces décalages des pics sont très certainement liés à l'hydratation de l'argile.

De plus, le pic à 1048 cm⁻¹, correspondant au pic du groupement sulfonate initialement très intense sur le spectre de l'AOT n'apparaît plus sur les spectres IR des culots.

En conclusion, ces observations en spectroscopie IR concernant les culots des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite ont permis de constater :

- La partie hydrophobe et la partie ester de la molécule d'AOT sont visibles sur les spectres des culots mais, les pics sont de très faibles intensités. Leurs positions n'ont pas été modifiées.

- Le pic correspondant au groupement sulfonate à 1048 cm^{-1} très intense sur le spectre IR de l'AOT seul n'apparaît plus certainement masqué par les pics de la kaolinite.
- On constate le décalage en position d'un pic à 1096 cm^{-1} correspondant au début des deux plateaux de l'isotherme de la kaolinite mais, ce décalage étant faible, il faut rester prudent sur une éventuelle interprétation. Ce pic est observé sur le spectre d'une suspension de kaolinite.

Ensuite, dans le but de comparer les culots hydratés avec des culots dépourvus d'eau, deux culots ont d'abord été séchés à l'étuve avant d'être analysés en spectroscopie IR-ATR. La Figure 107 représente les spectres IR de ces deux culots ainsi que le spectre de l'AOT seul et de la kaolinite seule.

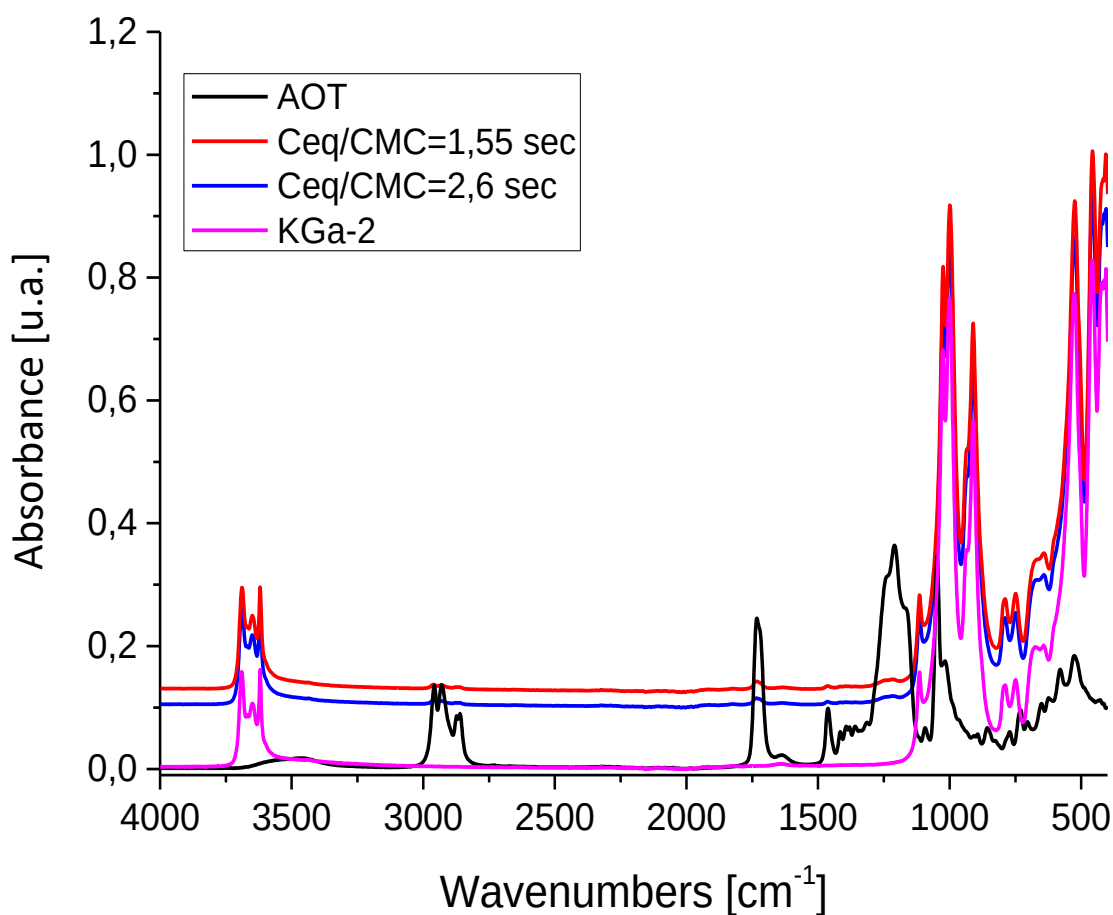


Figure 107. Spectres IR des culots secs de l'isotherme d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide, avec le spectre IR de l'AOT seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose)

Pour une meilleure visibilité, la Figure 108 représente les zones d'intérêt agrandies des spectres IR.

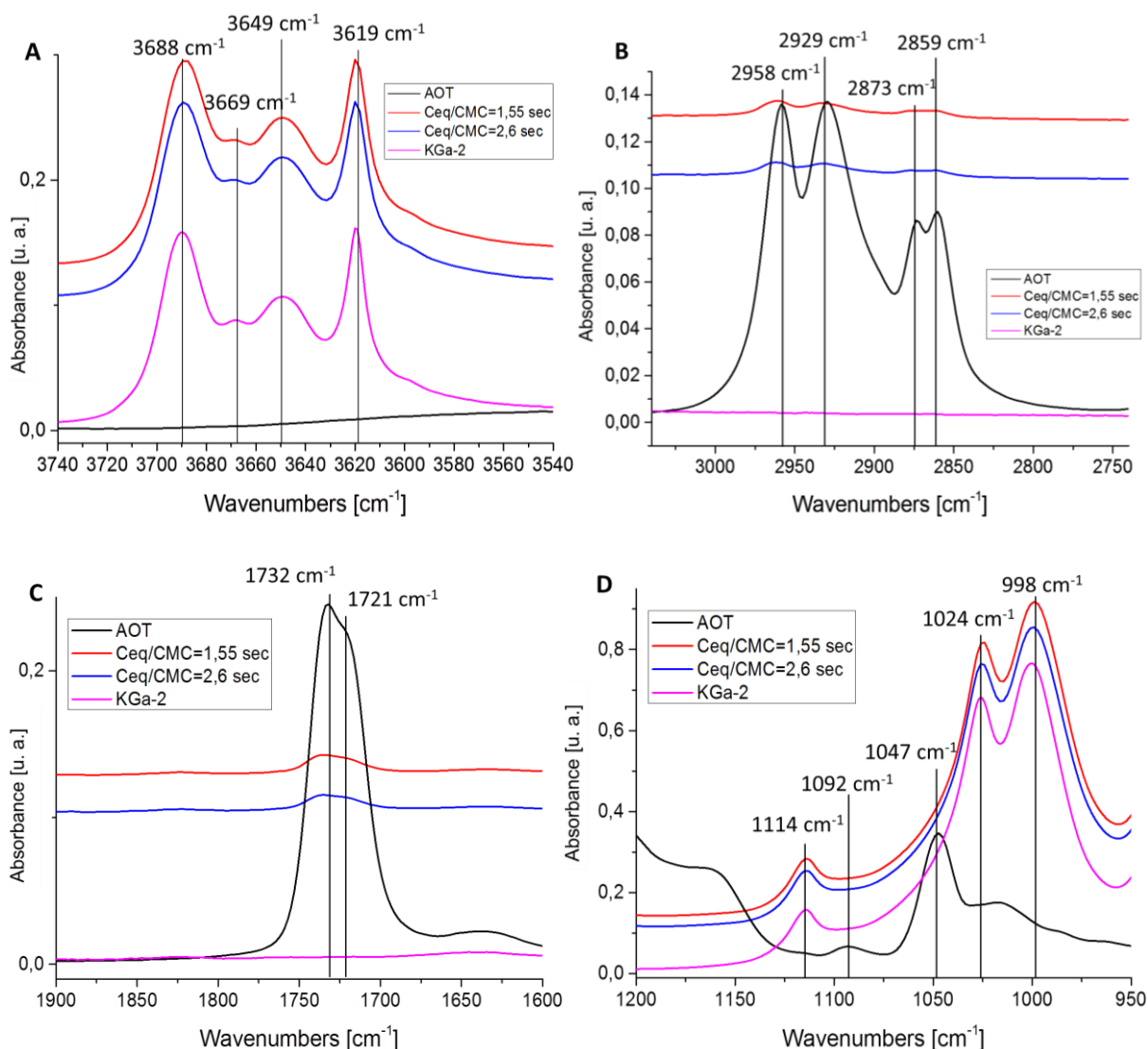


Figure 108. Spectres IR des culots séchés des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide scindés en différentes zones : de 3740 cm^{-1} à 3540 cm^{-1} (A) ; de 3040 cm^{-1} à 2740 cm^{-1} (B) ; de 1900 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} (C) ; de 1200 cm^{-1} à 950 cm^{-1} . Les spectres IR de l'AOT seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose) sont également représentés.

On remarque sur la Figure 108-A, que dans ce cas les pics correspondant aux hydroxyles de la kaolinite n'ont pas été modifiés. Les décalages des pics de la kaolinite observés précédemment dans le cas des culots non séchés sont très certainement dus au fait que l'argile soit hydratée.

On observe également sur la Figure 108-B un très faible décalage de la bande du groupement CH_3 de l'AOT situé initialement à 2958 cm^{-1} et qui a été décalé à 2961 cm^{-1} sur les culots séchés. Ce décalage est peu significatif.

Sur la Figure 108-D, on constate que le pic situé à 1096 cm^{-1} n'est plus présent sur les culots séchés. Ce pic est dû à l'hydratation de la kaolinite.

En conclusion, les décalages des pics de la kaolinite observés précédemment, ainsi que les variations de positions du pic situé à 1096 cm^{-1} ne sont plus observés dans le cas des culots séchés. On peut donc en déduire que ces observations sont très certainement liées à l'hydratation des culots. En ce qui concerne les autres pics de la molécule d'AOT les mêmes remarques faites sur les culots hydratées restent valables.

Culots de l'isotherme d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide

Tout comme pour l'AOT sur la kaolinite, certains culots des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide ont été analysés par spectroscopie IR. Dans un premier temps, le spectre IR du SDBS seul, sur la poudre a été réalisé et les pics indexés selon les différentes parties de la molécule : la partie hydrophobe, la partie aromatique et la partie sulfonate.

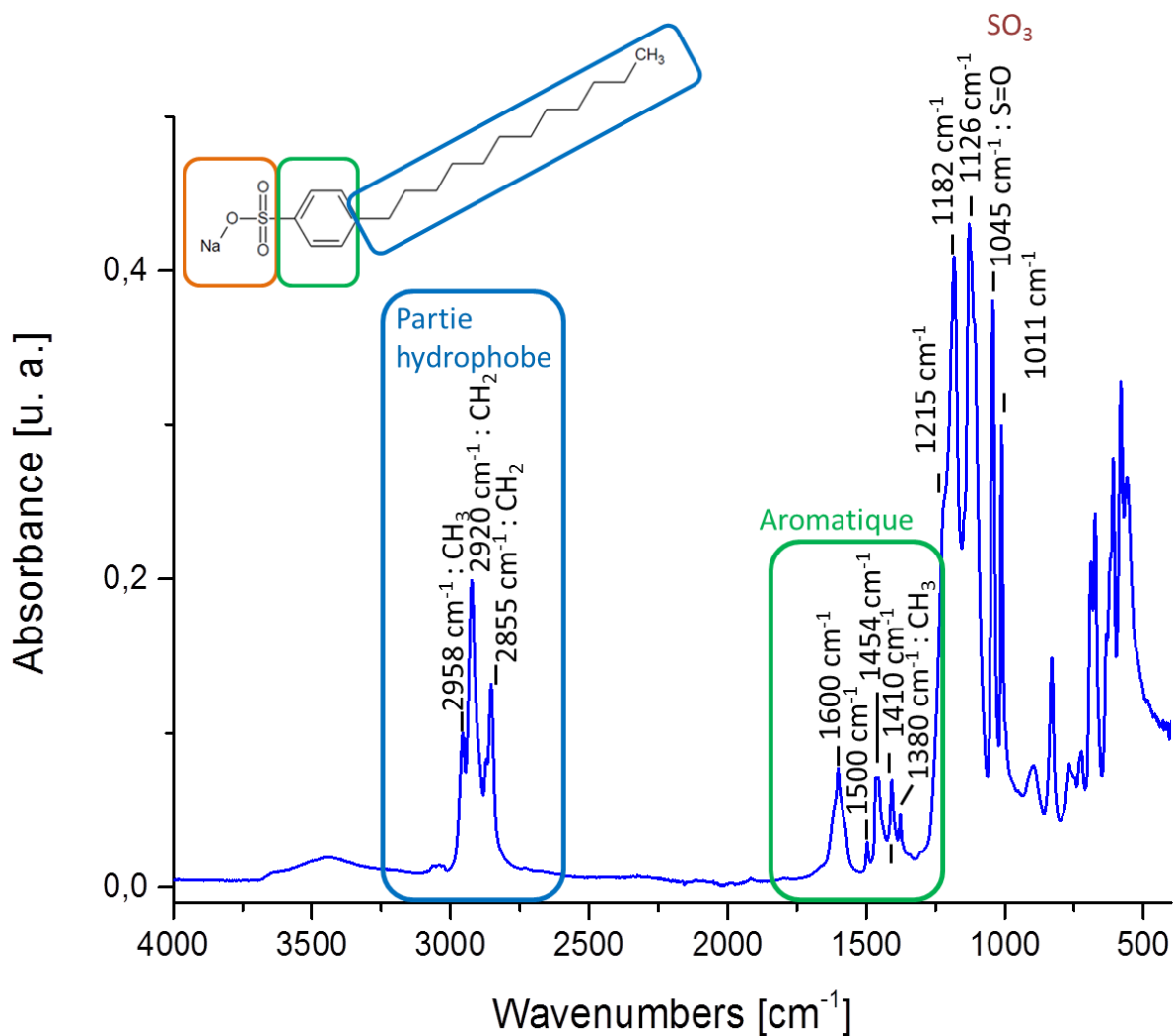


Figure 109. Spectre IR du SDBS

Dans ce cas, les culots ont tous été séchés avant d'être analysés en spectroscopie IR.

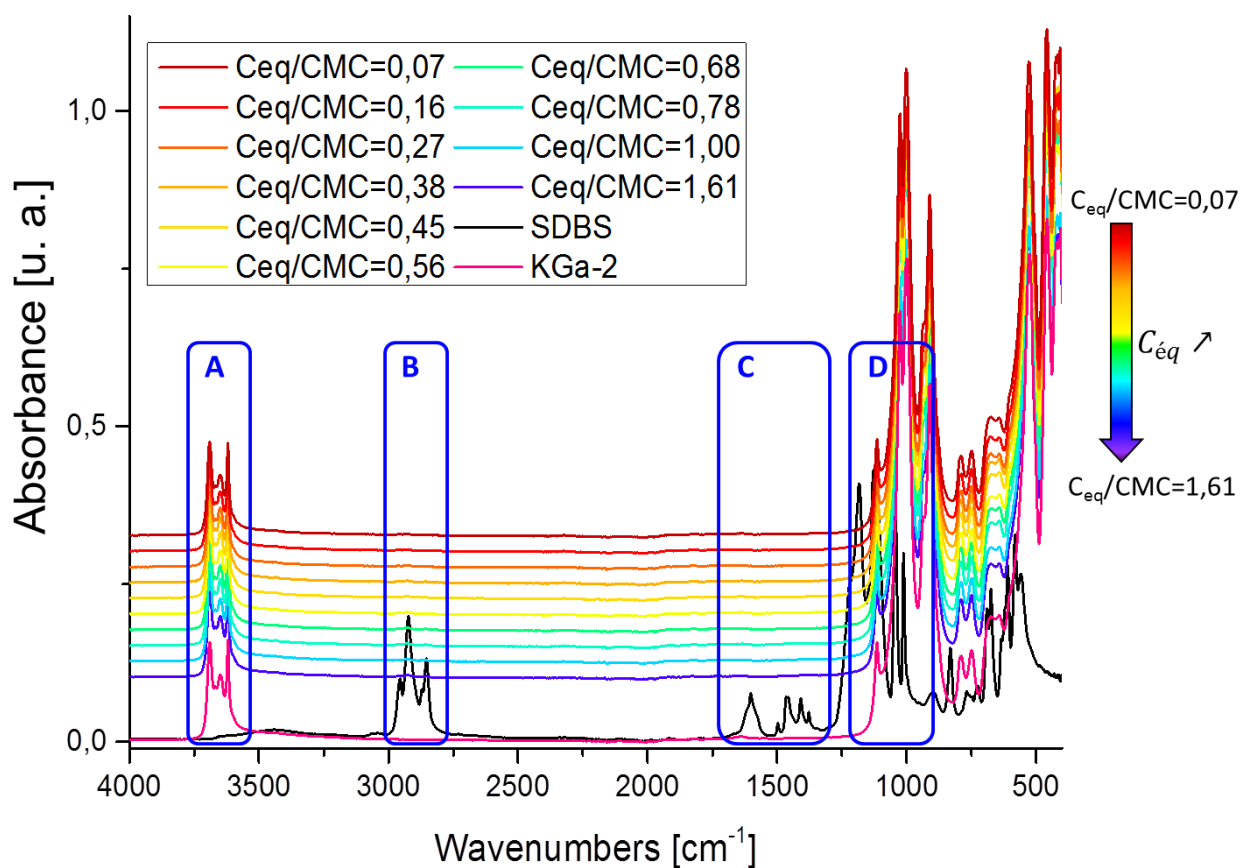


Figure 110. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide, du SDBS seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose). Chaque zone A, B, C, D a été agrandie sur les figures ci-dessous.

Pour une meilleure visibilité les zones A, B, C, D ont été agrandies sur les figures ci-dessous.

La Figure 111 représente la zone correspondant aux hydroxyles de la kaolinite. On n'observe pas de différence avec les pics de la kaolinite seule.

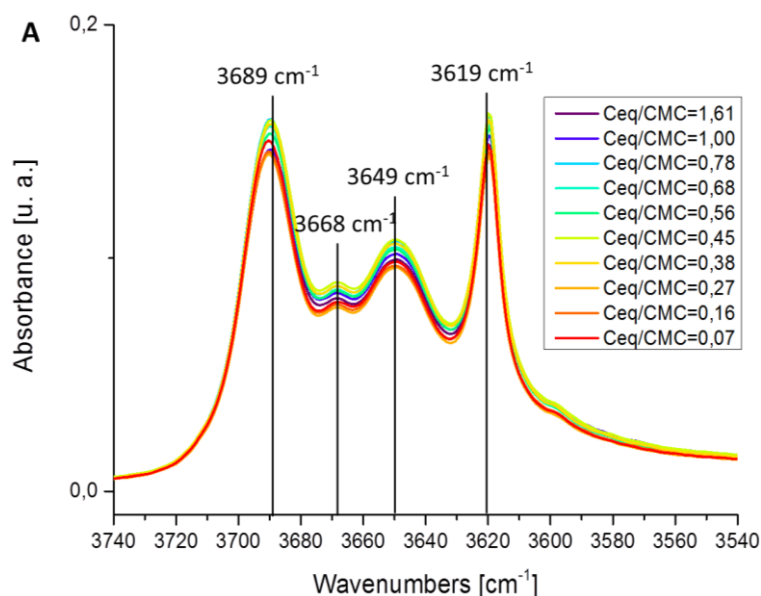


Figure 111. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide – Zone A de 3740 cm^{-1} à 3540 cm^{-1} .

La Figure 112 correspond à la zone des pics de la partie hydrophobe du SDBS. Les pics sont toujours visibles sur les spectres IR des culots, à la même position. De plus, on remarque une évolution de l'intensité des pics qui semblent croissante lorsque la concentration à l'équilibre augmente.

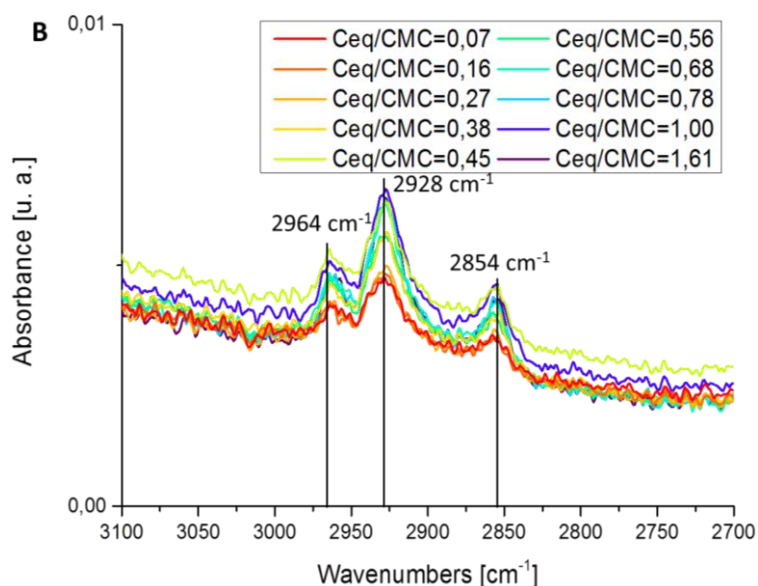


Figure 112. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide – Zone B de 3100 cm^{-1} à 2700 cm^{-1} .

La Figure 113 correspond à la zone où se trouvent les pics du cycle aromatique du SDBS. Sur les spectres IR des culots, on distingue 3 pics contre 5 dans cette zone sur le spectre du SDBS seul. Le pic situé à 1600 cm^{-1} du SDBS qui semble correspondre à plusieurs pics dissimulés en raison de son épaulement s'est transformé en un pic situé à 1636 cm^{-1} sur les spectres IR des culots. L'adsorption des tensioactifs sur l'argile a très certainement modifié l'environnement du cycle aromatique du SDBS ce qui pourrait être une conséquence de ces observations.

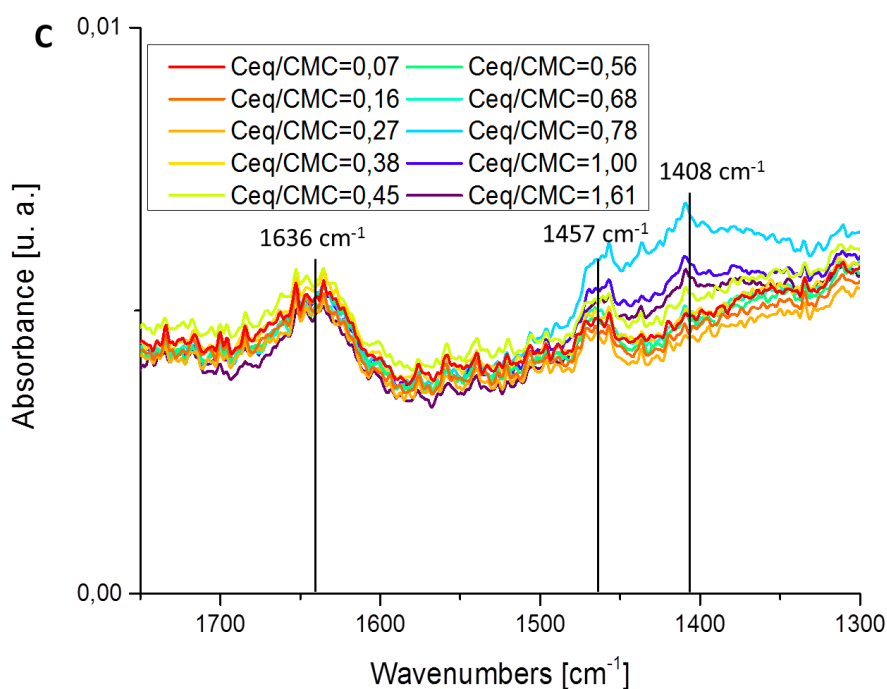


Figure 113. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide – Zone C de 1750 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} .

Enfin la Figure 114 représente la zone où se situe le pic du groupement sulfonate du SDBS. Ce pic n'apparaît plus sur les culots. On distingue uniquement les pics de la kaolinite qui n'ont subi aucun changement.

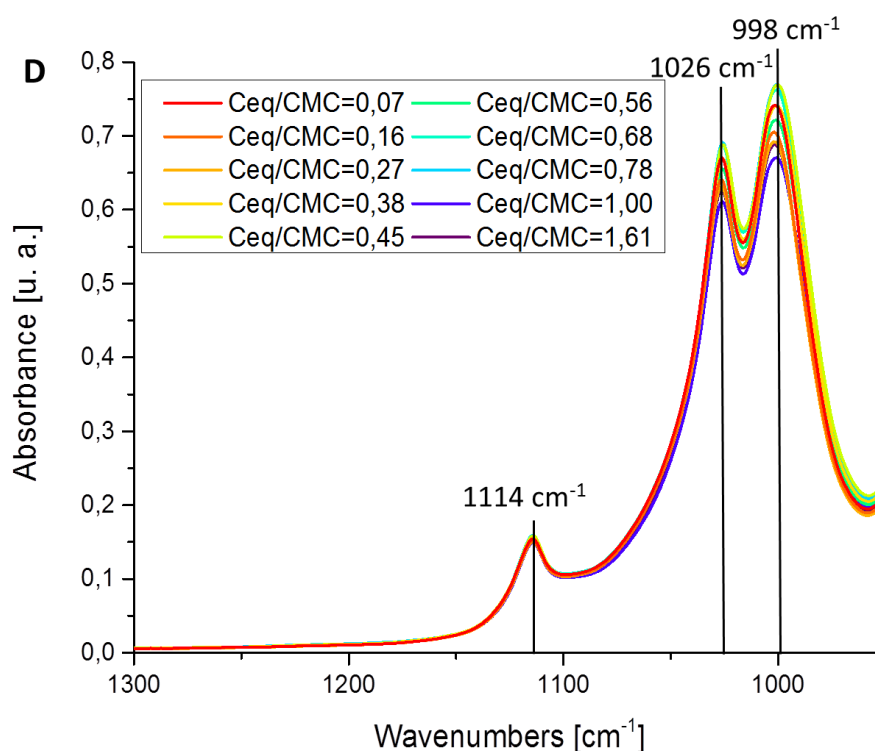


Figure 114. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide – Zone D de 1300 cm^{-1} à 950 cm^{-1} .

En conclusion, les culots des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide montrent que la kaolinite n'est pas affectée par cette mise en contact. On distingue toujours la partie hydrophobe de la molécule sur les spectres IR. La partie aromatique semble avoir été affectée après la mise en contact entre le tensioactif et l'argile certainement en raison de l'environnement de la molécule qui a évolué. Enfin, tout comme pour l'AOT le pic correspondant au groupement sulfonate n'apparaît plus, certainement masqué par les pics plus intenses de la kaolinite.

En conclusion, les analyses de spectroscopie IR sur les culots des isothermes d'adsorption n'apportent pas d'information supplémentaire sur la conformation des molécules adsorbées à la surface du solide.

Annexe 7 Courbes de rhéologie

Les courbes de rhéologie exposées dans le chapitre représentent la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement. Or, il est courant de représenter les rhéogrammes comme l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement. C'est pourquoi, cette annexe synthétise les rhéogrammes tracés dans le plan (contrainte, vitesse de cisaillement).

1. Kaolinite

La Figure 115 représente le rhéogramme des suspensions de kaolinite en milieu basique en fonction de la concentration en tensioactifs. Les montées et les descentes étant identiques, seules les descentes sont représentées ici.

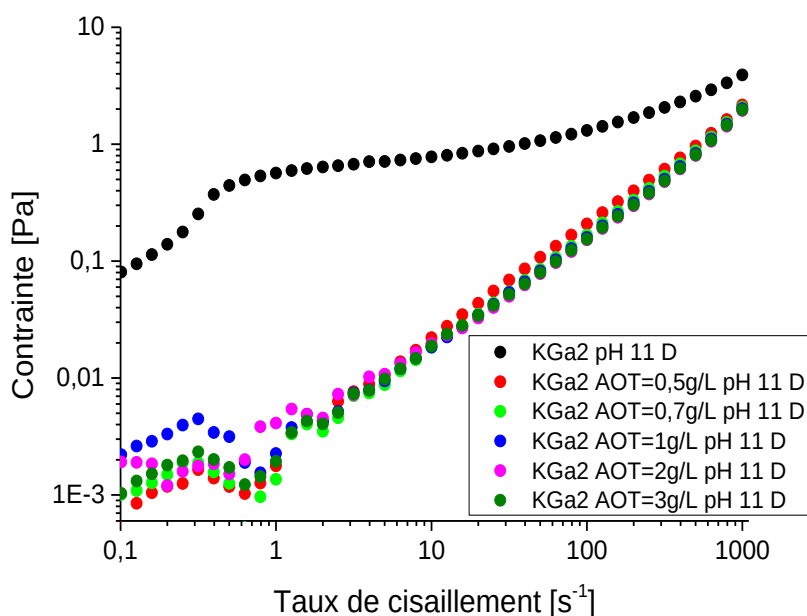


Figure 115. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons Kaolinite - AOT en milieu basique, à différentes concentrations en tensioactif.

La Figure 116 représente les rhéogrammes des suspensions de kaolinite en milieu acide en fonction de la concentration en AOT. Les montées et les descentes ne se superposent pas pour toutes les concentrations en tensioactif, par conséquent, toutes les courbes sont représentées ici.

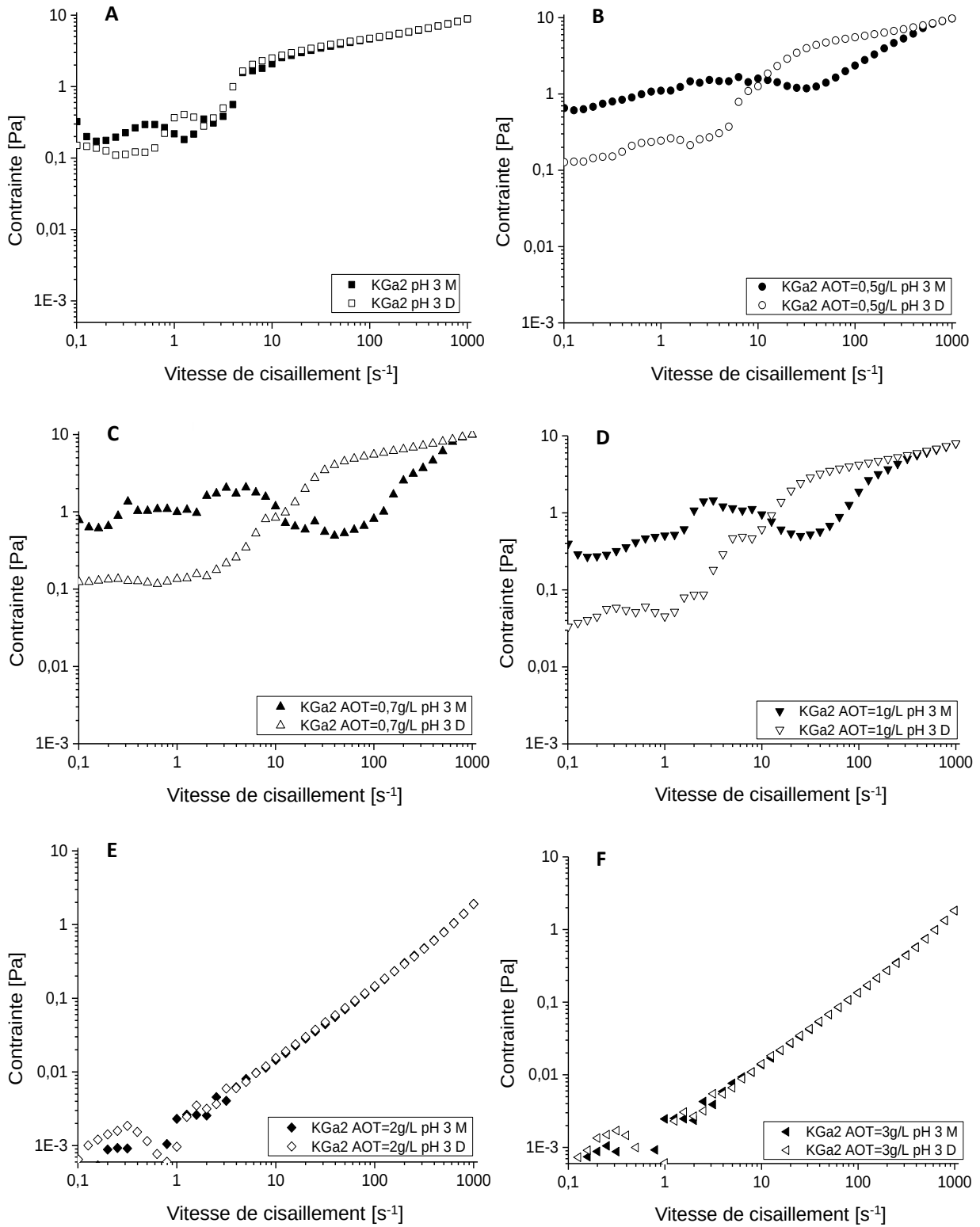


Figure 116. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons Kaolinite – AOT en milieu acide : $C_{AOT} = 0$ g/L (A) ; $C_{AOT} = 0,5$ g/L (B) ; $C_{AOT} = 0,7$ g/L (C) ; $C_{AOT} = 1$ g/L (D) ; $C_{AOT} = 2$ g/L (E) ; $C_{AOT} = 3$ g/L (F). Les montées correspondent aux points pleins et les descentes aux points vides.

La Figure 117 représente le rhéogramme des suspensions de kaolinite en milieu neutre en fonction de la concentration en AOT. Les montées et les descentes étant identiques, seules les descentes sont représentées ici.

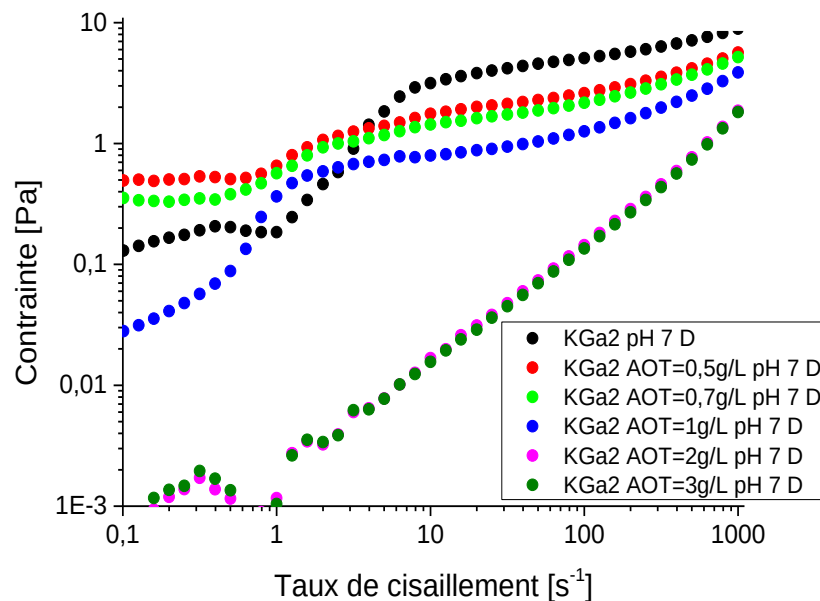


Figure 117. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons Kaolinite – AOT, à pH 7.

2. Illite

a. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement

La Figure 118 représente l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement des suspensions d'illite en milieu basique à différentes concentrations d'AOT. Les montées et les descentes se superposent, il n'y a pas d'effet thixotrope. Uniquement les descentes sont représentées sur la Figure 118. Les suspensions ont un comportement de fluide Newtonien notamment pour les faibles teneurs en tensioactif. Lorsque les concentrations en AOT sont supérieures à la CMC, la viscosité augmente et un seuil apparaît sur les rhéogrammes.

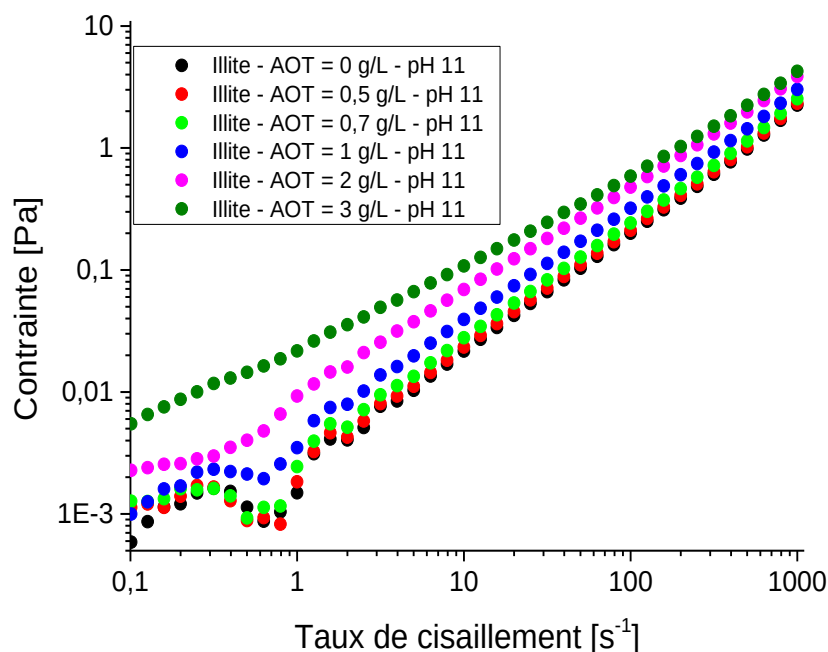


Figure 118. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement des suspensions d'illite en milieu basique à différentes concentrations en tensioactifs.

La Figure 119 représente l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement des suspensions d'illite à pH 7, à différentes concentrations de tensioactifs. Le comportement des suspensions est Newtonien. On distingue une légère augmentation de la viscosité avec la concentration en AOT.

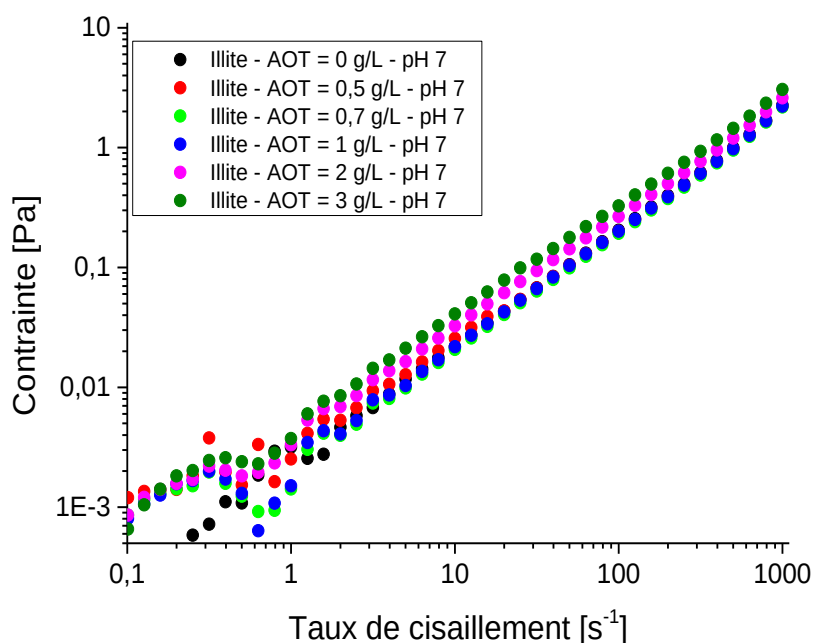


Figure 119. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions d'illite à pH 7 avec différentes concentrations en tensioactifs.

La Figure 120 représente l'évolution en fonction du taux de cisaillement des suspensions d'illite en milieu acide, à différentes concentrations en AOT. Pour les faibles teneurs en AOT (Figure 120-A), les courbes se superposent. Le comportement est rhéofluidifiant quel que soit la concentration en tensioactif. Lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC (Figure 120-B et C), le comportement se complexifie : les montées et descentes ne se superposent plus. Ce comportement peut s'expliquer par l'adsorption des tensioactifs à la surface du minéral dans ces conditions. Ce phénomène peut impliquer des interactions entre les molécules adsorbées.

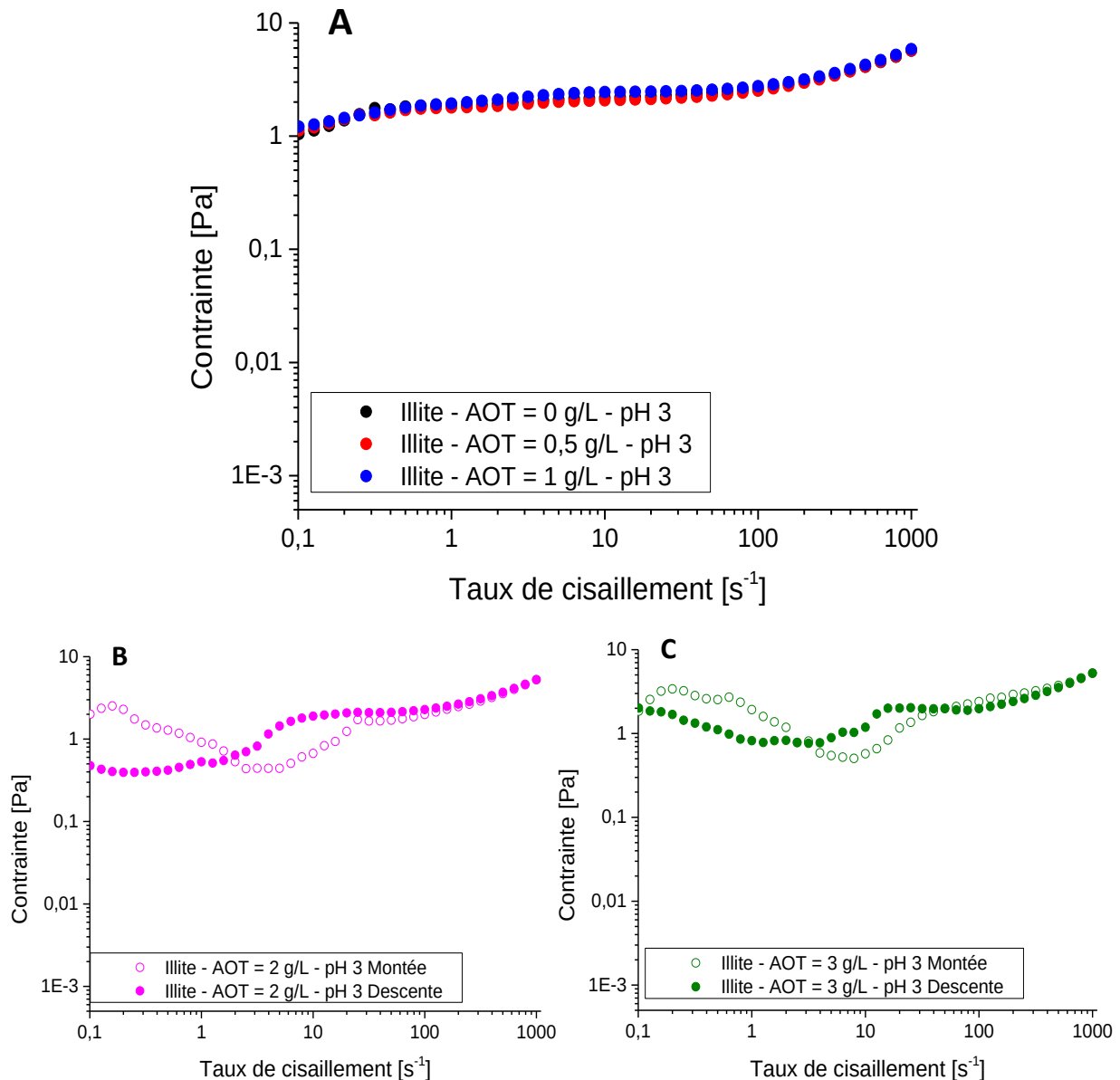


Figure 120. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions d'illite en milieu acide contenant : (A) $C_{AOT}=0$ g/L ; $C_{AOT}=0.5$ g/L ; $C_{AOT}=1$ g/L ; (B) $C_{AOT}=2$ g/L ; (C) $C_{AOT}=3$ g/L.

b. Effet du précisaillement

L'effet du précisaillement a été étudié en utilisant les mêmes échantillons que les expériences réalisées au paragraphe précédent avec précisaillement mais les mesures ont été réalisées environ 11 semaines plus tard. Les courbes représentant le comportement rhéologiques des suspensions d'illite sont exposées sur la Figure 121.

Le comportement rhéologique des suspensions n'est pas affecté par le précisaillement de la suspension ni par le vieillissement des échantillons.

De plus, les suspensions se comportent comme des fluides Newtonien pour des concentrations en tensioactifs inférieures à la CMC. Cependant, pour les concentrations supérieures à la CMC, on constate une légère augmentation de la viscosité mais l'effet est moins marqué par rapport au milieu basique.

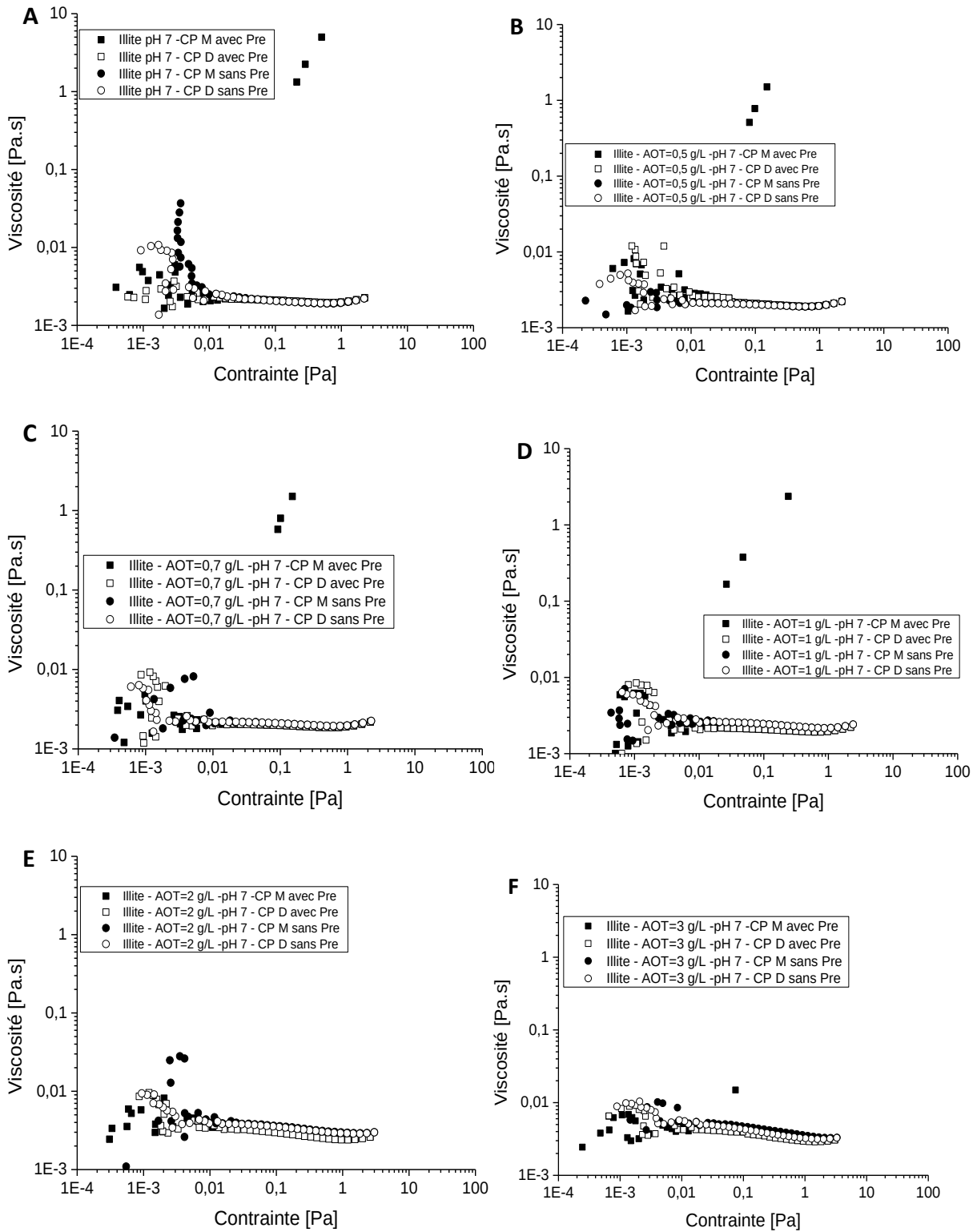


Figure 121. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions d'illite à pH 7 à différentes concentrations en AOT : (A) $C_{AOT}=0$ g/L, (B) $C_{AOT}=0.5$ g/L, (C) $C_{AOT}=0.7$ g/L, (D) $C_{AOT}=1$ g/L, (E) $C_{AOT}=2$ g/L, (F) $C_{AOT}=3$ g/L. Les symboles carrés représentent les mesures réalisées avec un précisaillement et les symboles ronds les mesures réalisées quelques semaines plus tard sans précisaillement. Les symboles pleins correspondent aux montées et les symboles vides aux descentes.

Annexe 8 Détermination de l'épaisseur des capillaires et des fractions volumiques lors des expériences SAXS

Détermination de l'épaisseur des capillaires

Certains paramètres sont essentiels au traitement des données dont notamment la mesure de l'épaisseur des capillaires qui entre en compte dans la conversion de l'intensité en unité absolue. Les acquisitions des données SAXS ont été réalisées sur la ligne Swing du Synchrotron Soleil à Saclay. Toutefois, les transmissions des capillaires vides et remplis d'eau ont au préalable été mesurées au SAXS du laboratoire d'IFPEN afin de mesurer les épaisseurs à plusieurs hauteurs dans les capillaires. En effet, il est possible de déterminer les épaisseurs des capillaires à l'aide du SAXS car, les transmissions suivent la loi de Beer-Lambert :

$$Tr = \exp(-\mu \cdot e) \quad (1)$$

Avec Tr la transmission de l'échantillon, μ le coefficient d'absorption linéaire dépendant de la composition de l'échantillon ($\mu_{eau} = 10.27 \text{ cm}^{-1}$, pour $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), et e l'épaisseur de l'échantillon.

La transmission du capillaire contenant l'eau est le produit de la transmission du capillaire vide et de la transmission de l'eau. On calcule l'épaisseur de la manière suivante :

$$e = \frac{-\ln(Tr_{eau})}{\mu_{eau}} = \frac{-\ln(\frac{Tr_{tot}}{Tr_{cap}})}{\mu_{eau}} \quad (2)$$

Avec $Tr_{eau}, Tr_{tot}, Tr_{cap}$ respectivement la transmission de l'eau, la transmission de l'échantillon (dans ce cas l'échantillon est l'eau) et la transmission du capillaire vide.

Calcul de la fraction volumique en argile

Les fractions volumiques d'eau et de particules d'argiles en chaque point expérimental ont été calculées. Cette valeur permet de renseigner sur la teneur en particules dans l'échantillon mais, elle sert également à soustraire la contribution de l'eau dans le signal de l'intensité. A partir de la loi de Beer-Lambert, le coefficient d'absorption linéique de l'échantillon peut s'écrire :

$$\mu_{ech} = \frac{-1}{e} \cdot \ln\left(\frac{Tr_{tot}}{Tr_{cap}}\right) \quad (3)$$

Avec e l'épaisseur du capillaire, Tr_{tot} et Tr_{cap} sont respectivement la transmission de l'échantillon et la transmission du capillaire vide.

Le coefficient d'absorption linéique peut également s'écrire comme la contribution du coefficient d'absorption linéique de l'eau et celui de la kaolinite :

$$\mu_{ech} = \phi_{H_2O} \cdot \mu_{H_2O} + \phi_{kaol} \cdot \mu_{kaol} \quad (4)$$

Avec ϕ_{H_2O} et ϕ_{kaol} les fractions volumiques respectivement de l'eau et de la kaolinite, μ_{H_2O} et μ_{kaol} les coefficients d'absorption linéique de l'eau et de la kaolinite.

Il est alors possible de déterminer la fraction volumique en eau :

$$\phi_{H_2O} = \frac{\mu_{ech} - \mu_{kaol}}{\mu_{H_2O} - \mu_{kaol}} \quad (5)$$

Les coefficients d'absorption linéique dépendent du numéro atomique Z de l'élément mais également de la longueur d'onde. Les coefficients d'absorption linéique de l'eau et de la kaolinite ont été déterminés à partir de tables (<https://www.nist.gov/pml/x-ray-mass-attenuation-coefficients>).

Annexe 9 Courbes de SAXS représentant l'évolution de l'intensité en fonction du vecteur d'onde des suspensions

1. Suspensions de kaolinite (10 g/L) en milieu basique

La Figure 122 représente l'intensité en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu basique et une concentration en AOT de 0.5 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur différente dans le capillaire.

Comme pour la suspension sans tensioactif la décroissance observée est en $q^{-3,8}$ témoignant de la rugosité des surfaces des particules. Aux faibles valeurs du vecteur d'onde, on distingue un régime en q^{-2} représentatif du facteur de formes des particules.

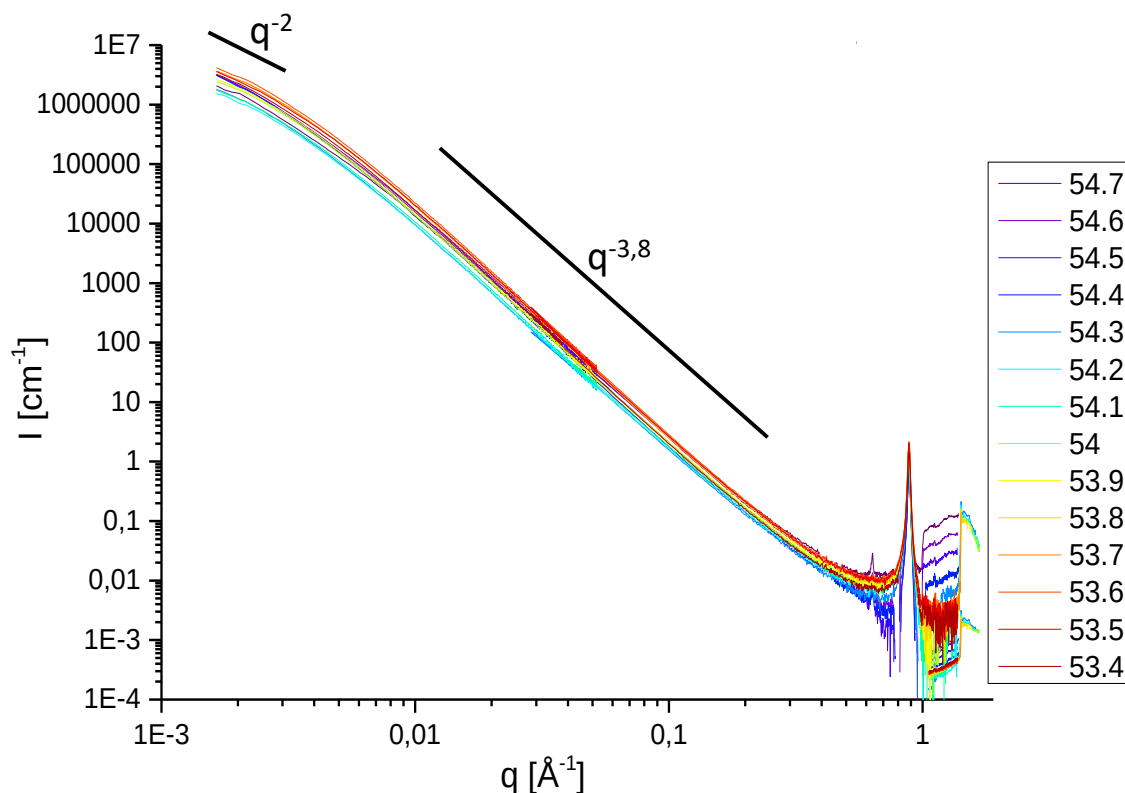


Figure 122. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 11 et $C_{AOT}=0.5$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.7$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=53.4$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

La Figure 123 représente l'intensité en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu basique et une concentration en AOT de 0.7 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur différente dans le capillaire.

Comme pour la suspension sans tensioactif la décroissance observée est en $q^{-3,8}$ témoignant de la rugosité des surfaces des particules. Aux faibles valeurs du vecteur d'onde, on distingue un régime en q^{-2} représentatif du facteur de formes des particules.

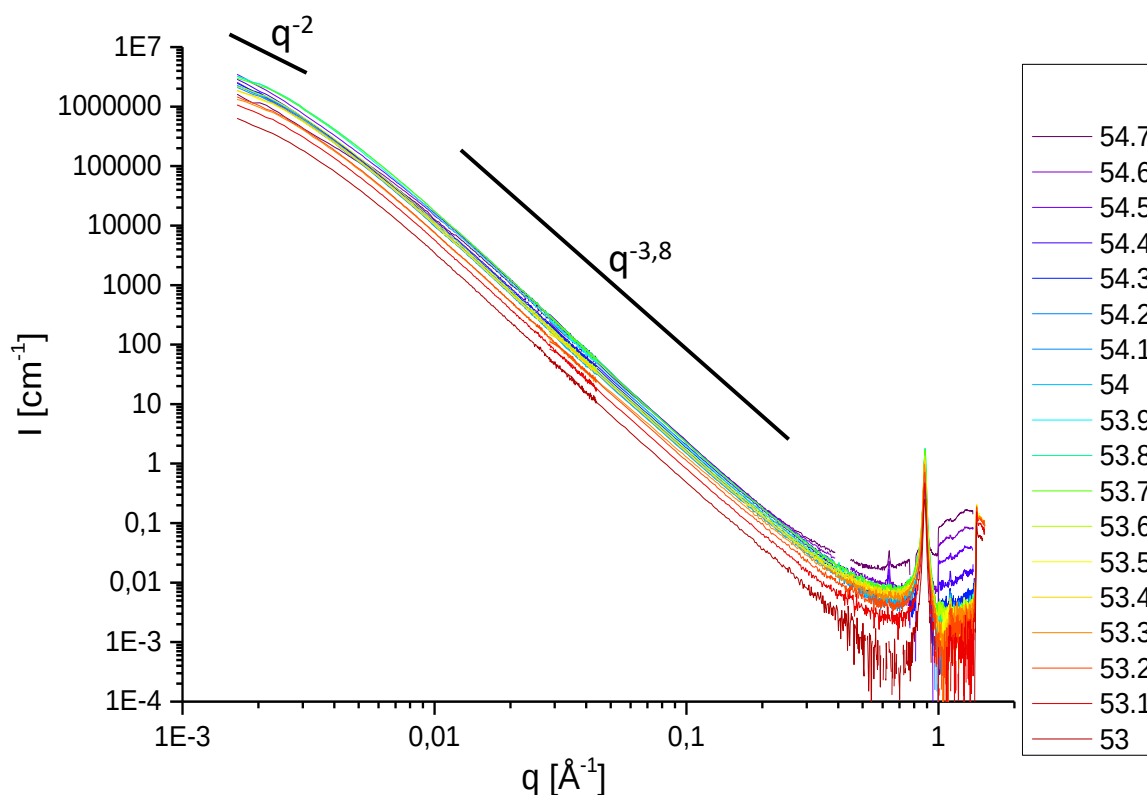


Figure 123. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 11 et $C_{\text{AOT}}=0.7$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.7$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=53$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

La Figure 124 représente l'intensité en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu basique et une concentration en AOT de 1 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur différente dans le capillaire.

Comme pour les cas précédents la décroissance observée est en $q^{-3.8}$ témoignant de la rugosité des surfaces des particules. Aux faibles valeurs du vecteur d'onde, on distingue un régime en q^{-2} représentatif du facteur de formes des particules.

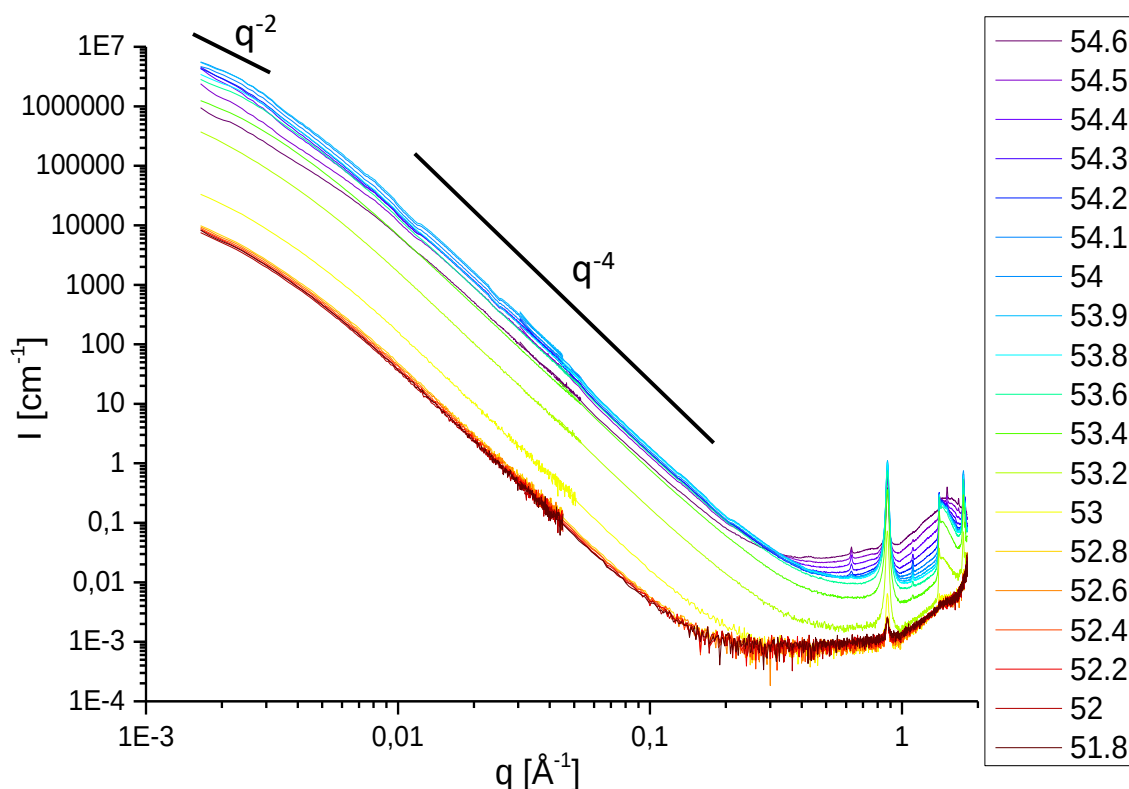


Figure 124. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 11 et $C_{AOT}=1$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.6$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=51.8$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

La Figure 125 représente l'intensité en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu basique et une concentration en AOT de 3 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur différente dans le capillaire.

Dans ce cas la décroissance observée est en q^{-4} . Cette évolution différente par rapport aux cas précédents montre que les surfaces sont plus lisses dans le cas présent. Cette différence pourrait venir du fait que les particules sont désagrégées et présentent alors une surface plus lisse.

Aux faibles valeurs du vecteur d'onde, on distingue un régime en q^{-2} représentatif du facteur de formes des particules.

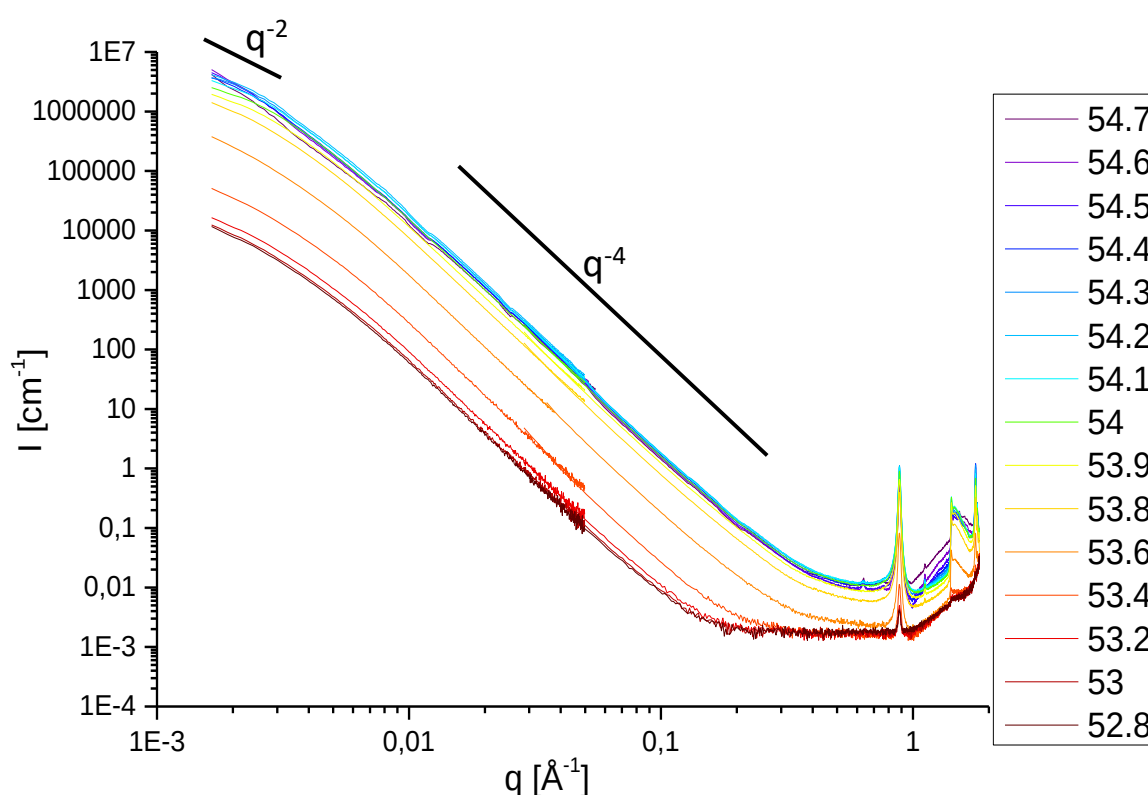


Figure 125. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 11 et $C_{AOT}=3$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.7$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=52.8$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

La Figure 126 représente l'intensité en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu basique et une concentration en AOT de 5 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur différente dans le capillaire.

Dans ce cas la décroissance observée est en q^{-4} . Cette évolution différente par rapport aux cas précédents montre que les surfaces sont plus lisses dans le cas présent. Cette différence pourrait venir du fait que les particules sont désagrégées et présentent alors une surface plus lisse.

Aux faibles valeurs du vecteur d'onde, on distingue un régime en q^{-2} représentatif du facteur de formes des particules.

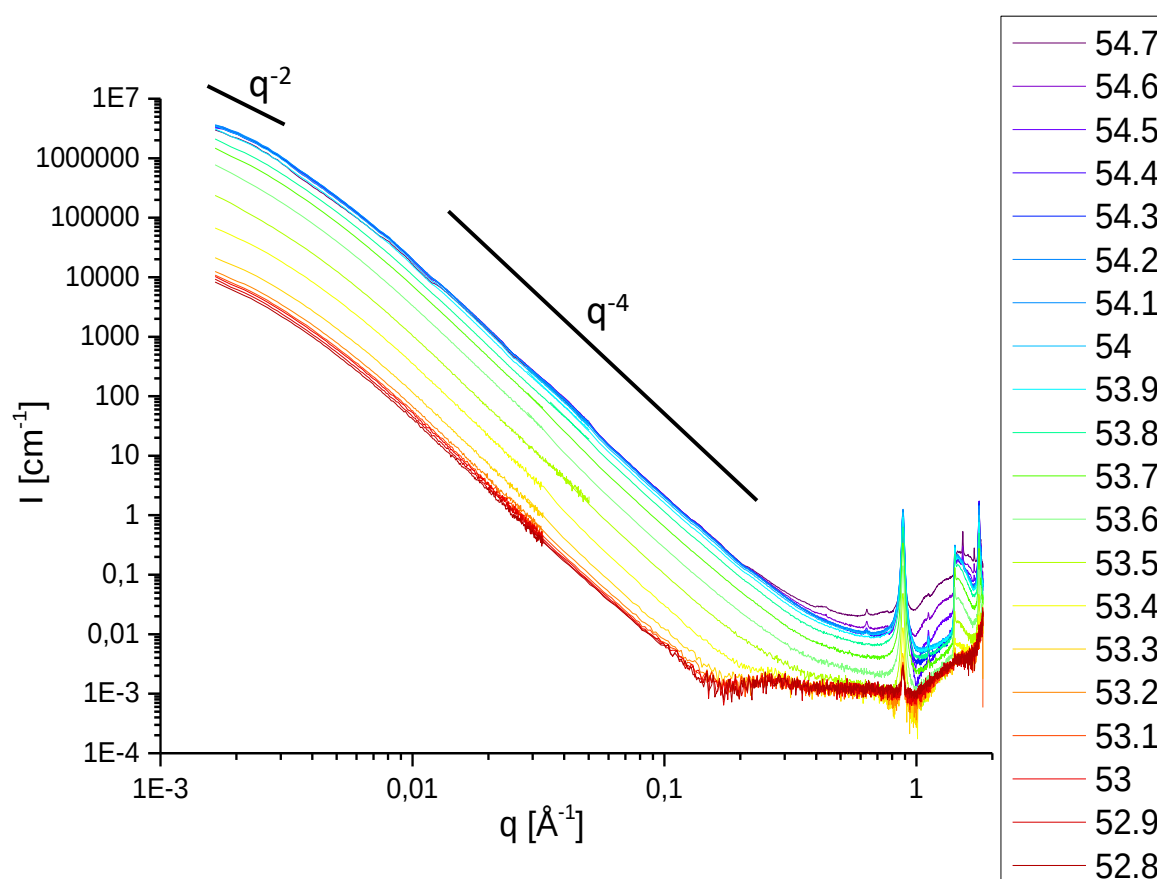


Figure 126. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 11 et $C_{AOT}=5$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.7$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=52.8$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

2. Suspensions de kaolinite en milieu acide

La Figure 127 représente l'intensité en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu acide et une concentration en AOT de 0.5 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur différente dans le capillaire.

Comme pour la suspension sans tensioactif la décroissance observée est en $q^{-3,8}$ témoignant de la rugosité des surfaces des particules. Aux faibles valeurs du vecteur d'onde, on distingue un régime en $q^{-2,7}$ représentatif du début d'un régime correspondant au facteur de formes des particules.

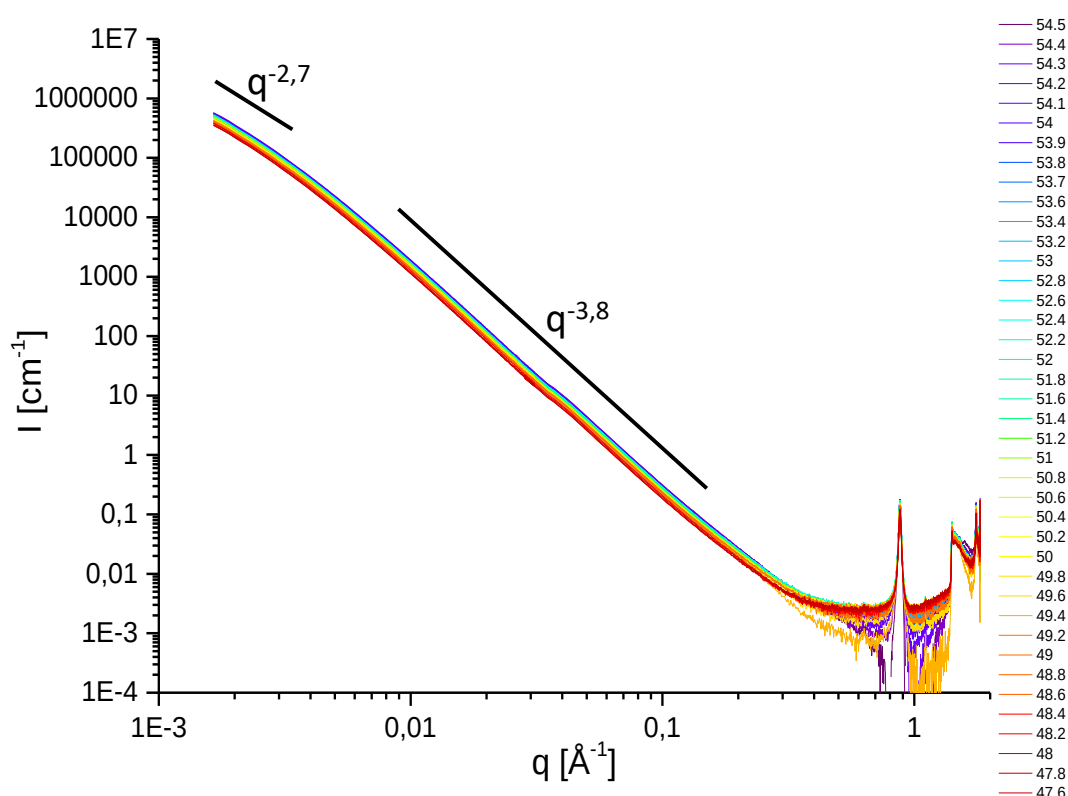


Figure 127. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 3 et $C_{AOT}=0.5$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.5$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=47.6$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

La Figure 128 représente l'intensité en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu acide et une concentration en AOT de 0.7 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur différente dans le capillaire.

Comme pour la suspension sans tensioactif la décroissance observée est en $q^{-3,8}$ témoignant de la rugosité des surfaces des particules. Aux faibles valeurs du vecteur d'onde, on distingue un régime en $q^{-2,5}$ représentatif du début d'un régime correspondant au facteur de formes des particules.

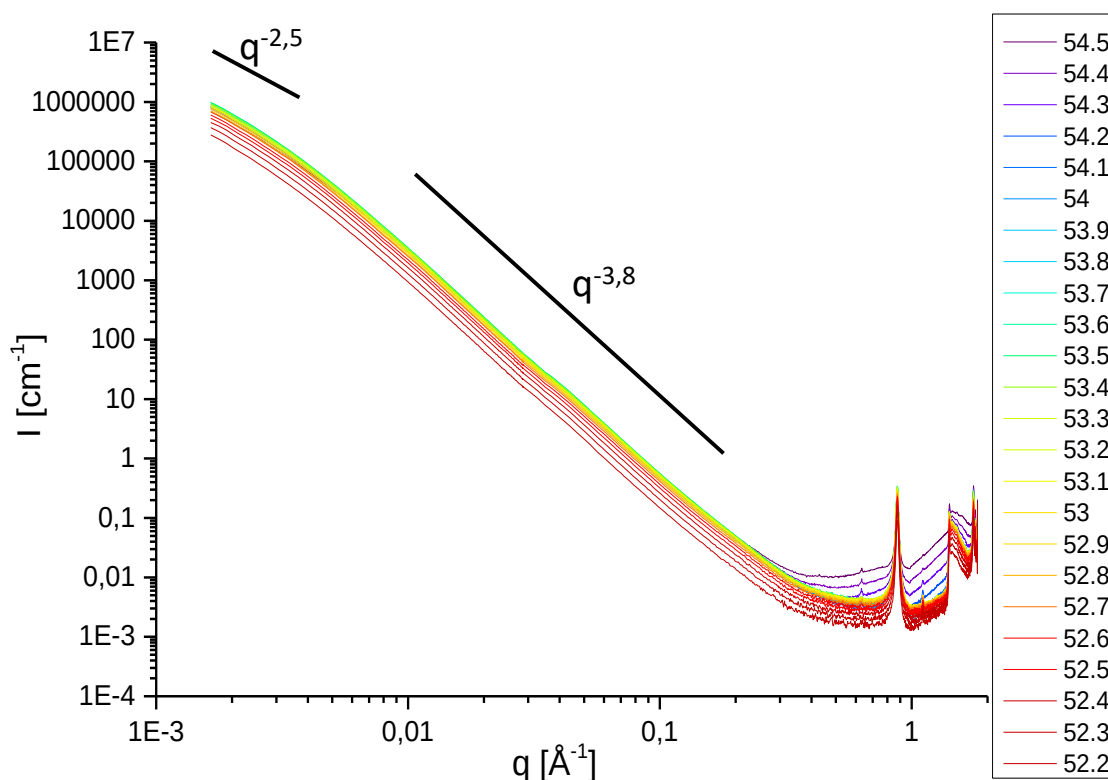


Figure 128. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 3 et $C_{AOT}=0.7$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.5$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=47.6$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

La Figure 129 représente l'intensité en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu acide et une concentration en AOT de 1 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur différente dans le capillaire.

Comme pour la suspension sans tensioactif la décroissance observée est en $q^{-3,8}$ témoignant de la rugosité des surfaces des particules. Aux faibles valeurs du vecteur d'onde, on distingue un régime en $q^{-2,3}$ représentatif du début d'un régime correspondant au facteur de formes des particules.

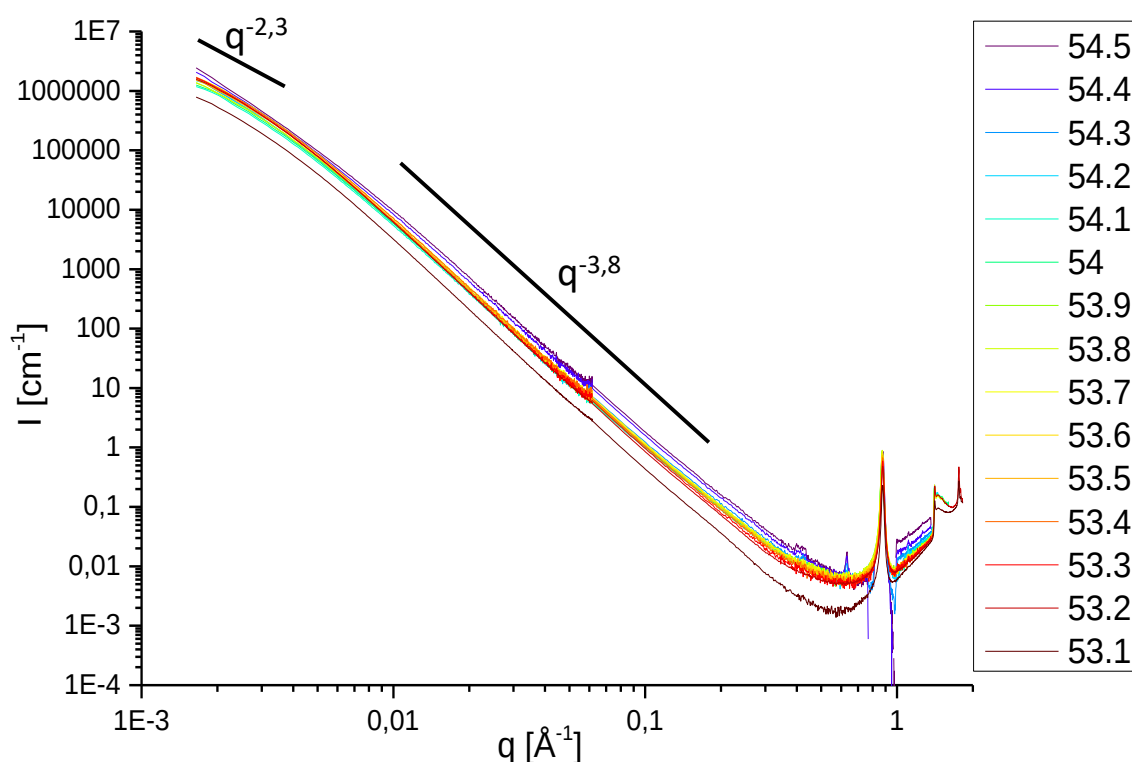


Figure 129. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 3 et $C_{\text{AOT}}=1$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.5$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=47.6$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

La Figure 130 représente l'intensité en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu acide et une concentration en AOT de 3 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur différente dans le capillaire.

Comme pour la suspension sans tensioactif la décroissance observée est en $q^{-3,8}$ témoignant de la rugosité des surfaces des particules. Aux faibles valeurs du vecteur d'onde, on distingue un régime en $q^{-2,3}$ et représentatif du début d'un régime correspondant au facteur de formes des particules.

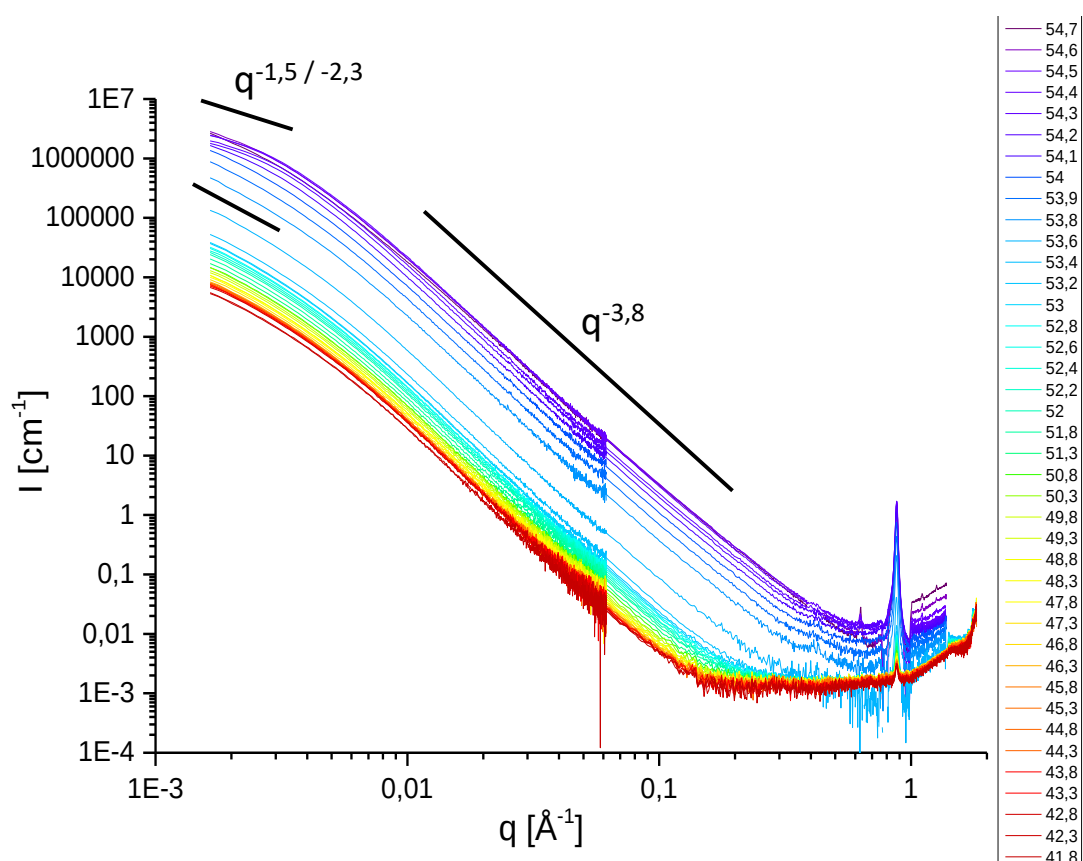


Figure 130. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 3 et $C_{AOT}=3$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54,7$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=41,8$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

La Figure 131 représente l'intensité en fonction du vecteur d'onde de la suspension de kaolinite en milieu acide et une concentration en AOT de 5 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur différente dans le capillaire.

Comme pour la suspension sans tensioactif la décroissance observée est en $q^{-3,8}$ témoignant de la rugosité des surfaces des particules. Aux faibles valeurs du vecteur d'onde, on distingue un régime en $q^{-2,3}$ et représentatif du début d'un régime correspondant au facteur de formes des particules.

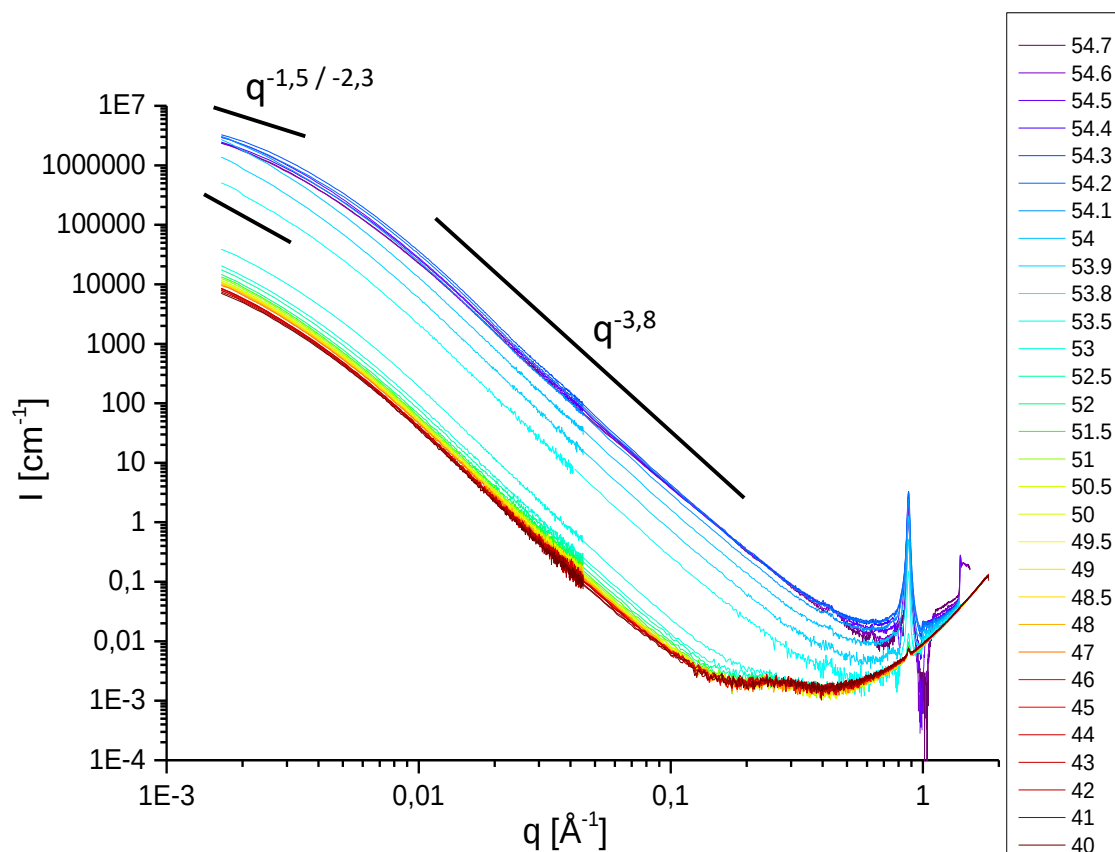


Figure 131. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 3 et $C_{AOT}=5$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.7$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=40$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution.

Annexe 10 Influence du tensioactif, expérience de sédimentation avec le SDBS

Les expériences de sédimentation ont également été réalisées avec du SDBS afin d'observer l'influence du tensioactif. La Figure 132 correspond à la sédimentation des particules de kaolinite en présence de solutions de SDBS à différents pH.

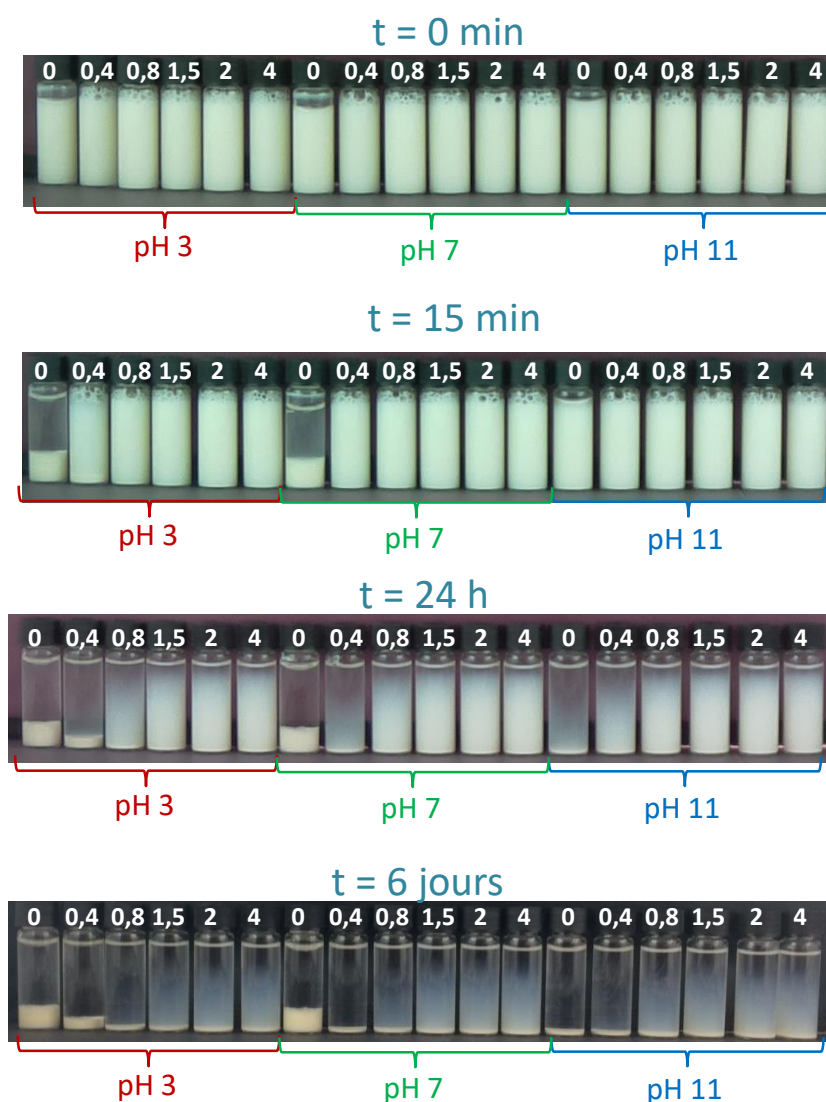


Figure 132. Évolution de la sédimentation des particules de kaolinite en présence de différentes concentrations en SDBS à différents pH. Les chiffres sur les flacons en blanc correspondent au rapport entre la concentration en SDBS et la CMC dans chaque flacon.

Les effets observés sont similaires à ceux vus dans le cas de l'AOT : les particules sont stabilisées en suspensions pour des fortes concentrations en SDBS, supérieures à la CMC, quel que soit la valeur du pH.

La Figure 133 montre de la même manière la sédimentation des particules d'illite en présence de SDBS. Dans ce cas également, on constate que les effets sont similaires à ceux observés dans le cas de l'AOT. Le tensioactif ne semble pas avoir d'effet sur la suspension en milieu basique et neutre. Tandis qu'en conditions acides, les particules sédimentent. On remarque qu'elles sédimentent légèrement plus rapidement pour les concentrations supérieures à la CMC mais contrairement à ce qui a été observé dans le cas de l'AOT, ici, on distingue de fines particules toujours en suspension après 9 h et même 24 h de sédimentation. Cette différence est peut être liée à la forme des isothermes qui ne sont pas identiques entre l'AOT et le SDBS sur l'illite. En effet, dans le cas de l'AOT l'isotherme a une forme de courbe présentant un plateau une fois la CMC atteinte, dans le cas du SDBS l'isotherme présente un maximum avant la CMC à partir duquel la quantité adsorbée diminue lorsque la concentration en tensioactif augmente. Ces différences impliquent certainement un changement dans la sédimentation des particules.

En conclusion, le SDBS a le même effet que l'AOT sur la stabilisation des particules. On peut donc en conclure que la nature du tensioactif n'influence pas la désagrégation des particules de kaolinite en présence des micelles. Ces observations amènent à penser que le comportement rhéologique sera similaire et les particules seront également orientées dans le culot de sédimentation.

Dans le cas de l'illite, le SDBS a également le même effet que l'AOT en milieu basique et neutre. On remarque toutefois une légère différence en conditions acides ou de fines particules sont maintenues en suspension plus longtemps que pour le cas de l'AOT. Ce phénomène s'explique certainement par le fait que dans le cas du SDBS on ne pense pas qu'une monocouche de tensioactif s'adsorbe sur les faces latérales au vue des isothermes présentant un maximum.

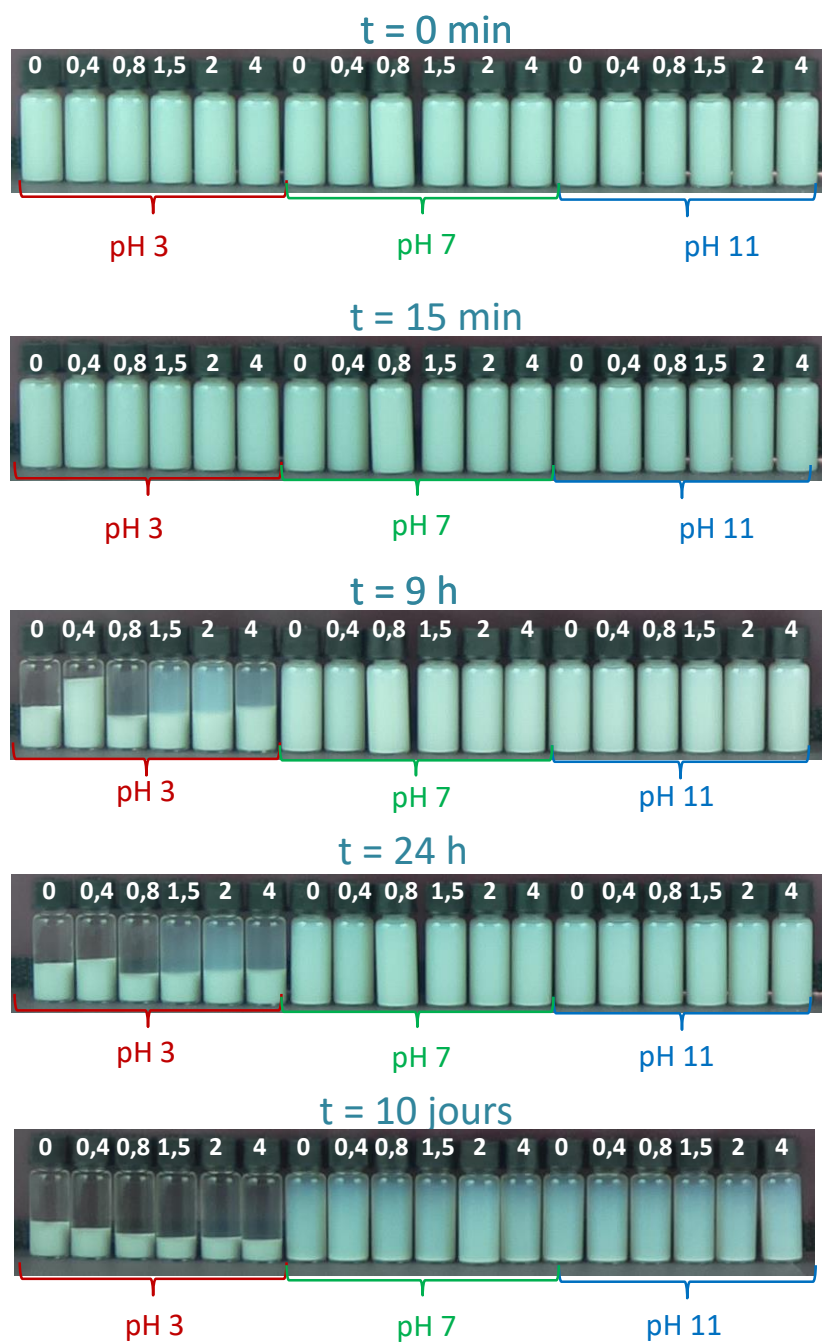


Figure 133. Évolution de la sédimentation des particules d'illite en présence de différentes concentrations en SDBS à différents pH. Les chiffres sur les flacons en blanc correspondent au rapport entre la concentration en SDBS et la CMC dans chaque flacon.

Annexe 11 Expériences de Cryo-MEB

1. Matériel et méthodes

Principe

La cryo-microscopie est de la microscopie électronique à basse température. Cette technique est souvent utilisée dans le domaine de la biologie afin d'étudier des virus, des bactéries ou des protéines. La microscopie électronique repose sur les interactions entre la sonde et l'échantillon qui génèrent la diffusion des électrons. Les électrons diffusés renseignent alors sur les objets présents dans l'échantillon. Il est possible de déterminer la taille ou la forme des objets présents dans l'échantillon par variation de contraste. Cette technique d'analyse permet d'observer des échantillons à l'état liquide sans avoir besoin de les sécher ce qui est généralement le cas pour les observations de microscopie électronique. La préparation consiste à refroidir très rapidement l'échantillon afin d'éviter la formation de gel : ce processus est la vitrification. Les observations sont ensuite réalisées comme en microscopie électronique classique en maintenant la température de la chambre du microscope à faible température.

Conditions expérimentales

Les observations ont été faites avec un microscope ZEISS Supra 40 (2007), avec un canon à électrons de type FEG et Détecteur Everhart-Thornley. Concernant la préparation, une goutte de l'échantillon est déposée sur le portoir puis, celui-ci est plongé dans de l'azote liquide qui est alors tiré sous vide. Ainsi, l'échantillon est refroidi très rapidement. La préparation est alors placée dans une chambre en amont du MEB dans laquelle elle est fracturée à l'aide d'une lame puis, métallisée avec du chrome. L'échantillon est ensuite inséré dans le MEB en prenant soin bien respecter le vide.

Les échantillons ont été préparés à plusieurs concentrations afin d'observer si une plus grande quantité de particules pouvaient modifier les assemblages, à différents pH et différentes concentrations en tensioactifs.

2. Résultats et discussion

Plusieurs clichés sont exposés sur la Figure 134. Tout d'abord, de nombreux artefacts liés à la congélation sont apparus sur les clichés, notamment du givre formé tout autour des particules. Les particules observées sont alors comme enrobées et on distingue des formes de filaments liés au givre (Figure 134 A-2 et Figure 134 B-2). Afin de remédier à ces artefacts, nous avons remonté la

température à – 80 °C durant plusieurs minutes. Ce phénomène est la sublimation et permet de mieux distinguer les particules. Un second artefact lié à la congélation observé est l'alignement des particules formant des lignes de particules (Figure 134 D). Cette observation amène à penser que la congélation de la préparation a un effet important sur l'arrangement des particules.

Ensuite, il est difficile de distinguer clairement la manière dont sont assemblées les particules. On semble distinguer les structures suivantes :

- Kaolinite dans l'eau : agrégats Face-Face ;
- Kaolinite dans l'eau acidifiée (pH 3) : agrégats Face – Face ;
- Kaolinite dans une solution d'AOT (3.CMC) à pH 3 : agrégats Face-Face et Bord-Face ;
- Kaolinite dans une solution d'AOT (3.CMC) à pH 11 : agrégats Face-Face et Bord-Face.

Ces observations relèvent plusieurs difficultés :

- Il est difficile de distinguer clairement par quelle partie les particules sont assemblées.
- Les quelques agrégats analysés ne sont pas forcément représentatifs de l'ensemble de l'échantillon.
- Les nombreux artefacts liés à la congélation laissent penser que la préparation modifie énormément les arrangements des particules.

En raison des difficultés rencontrées, la cryo-microscopie ne nous permet pas de conclure sur les arrangements des particules au sein des agrégats. D'autres techniques comme la diffusion de rayons X aux petits angles permettent d'obtenir des informations sur l'orientation des particules au sein de l'échantillon *in situ*, sans modifier l'échantillon.

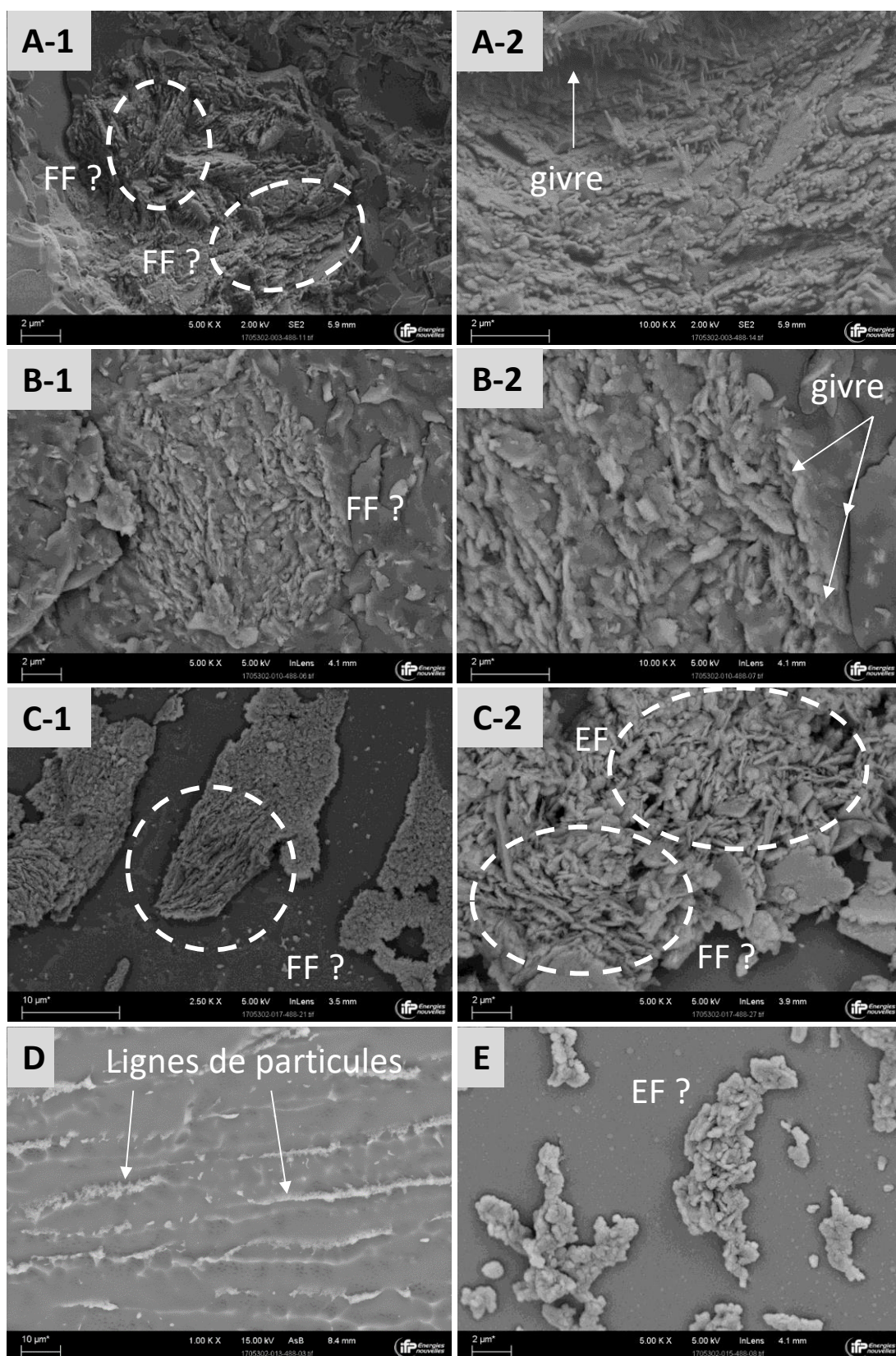


Figure 134. Clichés de Cryo-MEB des suspensions de kaolinite : (A) KGa2 (150 g/L) – eau ; (B) KGa2 (20 g/L) – eau pH 3 ; (C) KGa2 (150 g/L) – AOT (3.CMC), pH 3 ;(D) KGa2 (20 g/L) – AOT (3.CMC), pH 3 ;(E) KGa2 (150 g/L) – AOT (3.CMC), pH 11

Annexe 12 Suspension de kaolinite dans du glycérol

Des tests ont été réalisés en préparant une suspension de kaolinite dans du glycérol ($\phi_{w, glycérol} = 80\%$) afin de déterminer si l'orientation des particules dans le sédiment est liée au fait que les particules aient une vitesse de chute plus lente. La viscosité de la suspension est alors estimée à environ 60 mPa.s [174], soit environ 60 fois celle de l'eau. La Figure 135 représente l'évolution de la sédimentation dans le temps d'une suspension de kaolinite contenant une concentration de tensioactif supérieure à la CMC (A) et une suspension dans le glycérol (G). Après 24 h de sédimentation, la suspension contenant le tensioactif montre un gradient de concentration en particules tandis que la suspension contenant le glycérol montre une limite franche entre les particules et le liquide. De plus, après 8 jours les particules semblent avoir quasiment toutes sédimentées dans le cas du glycérol tandis qu'il reste des particules en suspension dans le cas de l'échantillon contenant la solution d'AOT. Les particules sédimentent plus lentement dans une solution de glycérol par rapport à une solution contenant uniquement de l'eau. Cependant dans le flacon contenant le glycérol, les particules sont toujours agrégées. Après trois mois, on note la différence de tailles des sédiments. En présence de tensioactif le sédiment est bien plus fin que dans la suspension contenant le glycérol. Dans le cas du glycérol, les particules sédimentent plus lentement mais ne sont pas désagrégées par conséquent elles ne peuvent pas s'orienter dans le sédiment. Au contraire, en présence de tensioactif les particules sont désagrégées impliquant une forte orientation dans le sédiment.

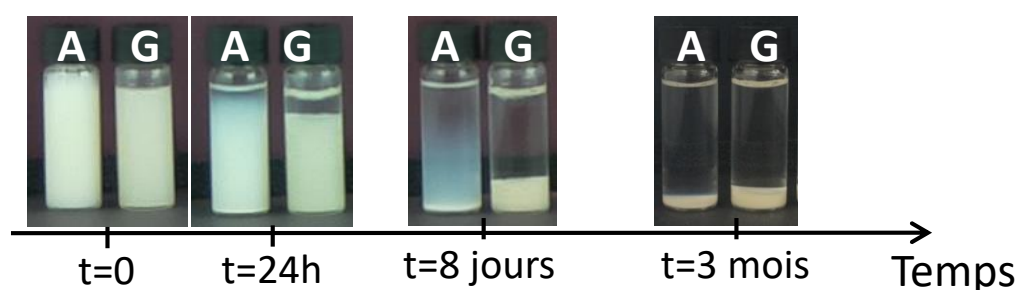


Figure 135. Expériences de sédimentation de la suspension de kaolinite dans la solution aqueuse d'AOT (A) et de la suspension de kaolinite dans le glycérol (G)

Un échantillon contenant la suspension dans le glycérol a été analysé au SAXS. La figure de diffusion ainsi que l'intensité en fonction de l'angle azimutal sont représentés sur la Figure 136. On remarque que l'intensité est quasiment constante en fonction de l'angle azimutal. Les particules diffusent de la même manière dans toutes les directions, elles sont donc désorientées.

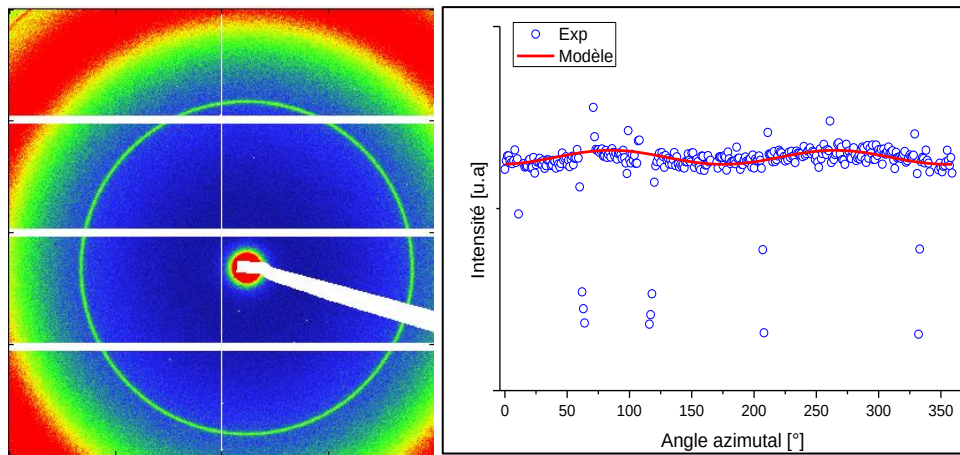


Figure 136. Figure de diffusion de la suspension de kaolinite dans le glycérol (à gauche) et de l'intégration de l'intensité en fonction de l'angle azimuthal, à $q=0.88 \text{ \AA}^{-1}$ (à droite).

Le glycérol permet donc de ralentir la sédimentation des particules en augmentant la viscosité du fluide. Le ralentissement de la vitesse chute ne permet pas aux particules de se réarranger et de s'orienter dans le sédiment. L'orientation des particules dans le sédiment ainsi que la stabilisation des particules dans la suspension en présence du tensioactif est donc bien le signe de la désagrégation des particules de kaolinite.

Annexe 13 Effet de bords des capillaires sur l'orientation des particules

Il est important de regarder si les bords des capillaires ont un effet sur l'orientation des particules. Sur l'échantillon contenant une suspension de kaolinite, à 50 g/L avec une solution d'AOT à une concentration de 5g/L, les rayons X ont été dirigés à la fois le long l'axe z mais également le long de l'axe x pour visualiser à la fois différents points selon la hauteur dans le capillaire mais, également dans la largeur permettant ainsi d'obtenir des données à proximité des parois des capillaire. La Figure 137 expose les figures de diffusion obtenues dans le capillaire en hauteur et en largeur (Figure 137-A) et la schématisation du capillaire avec les endroits où le faisceau de rayons X a visé ainsi que la représentation de la direction moyenne des normales aux particules. On remarque que l'orientation des particules n'est pas affectée par la présence des parois du capillaire.

On ne constate donc pas d'effet de réorientation des particules qui serait induite par les bords du capillaire.

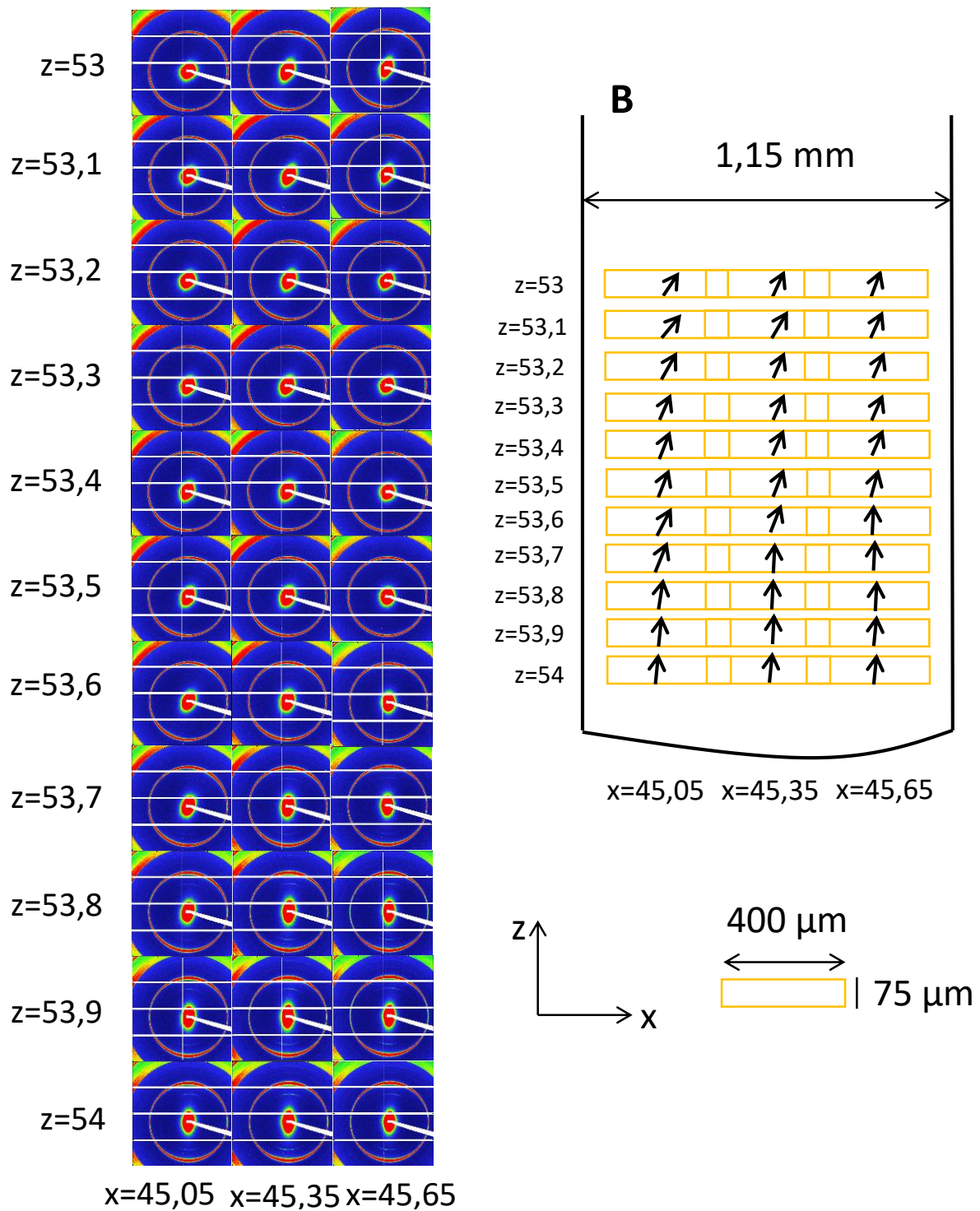


Figure 137. Cartographie SAXS d'un capillaire de 1.15 mm de diamètre contenant une suspension de kaolinite (50 g/L) et une solution d'AOT à 5 g/L. les pas en x sont 0.3 mm et les pas en z de 0.1 mm (valeurs arbitraires). Les figure de diffusion sont représentées à gauche (A) et la figure de droite (B) schématise le capillaire, la taille du faisceau (rectangle orange) et les flèches correspondent à la direction moyenne des normales des particules.

References

- [1] M. Bourrel, La récupération assistée par injection de tensio-actifs: Formulation des solutions micellaires, Colloïdes et interfaces - Ecole d'été - A.M. Cazabat, M. Veyssie, 1983.
- [2] B. Mornard - Pochet, Adsorption et rétention des tensio-actifs anioniques par une argile kaolinique application à la récupération assistée du pétrole.
- [3] L. N. Nwidae, S. Theophilus, A. Barifcani, M. Sarmadivaleh and S. Iglauer, EOR Processes, Opportunities and Technological Advancements, 2016.
- [4] J.J. Sheng, Status of surfactant EOR technology, *Petroleum* 1 (2015) 97–105.
- [5] D.R. Pevear, Illite and hydrocarbon exploration, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96 (1999) 3440–3446.
- [6] S. Jiang, Clay Minerals from the Perspective of Oil and Gas Exploration, in: F. Trolard, G. Bourrié (Eds.), *Fougerite a Natural Layered Double Hydroxide in Gley Soil: Habitus, Structure, and Some Properties*, INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [7] N. Johnston, Role of clay in oil reservoirs, *Clays and Clay Minerals* 1 (1952) 306–313.
- [8] S. Gaboreau, J.-C. Robinet, D. Prêt, Optimization of pore-network characterization of a compacted clay material by TEM and FIB/SEM imaging, *Microporous and mesoporous materials* 224 (2016) 116–128.
- [9] M.E. Houben, G. Desbois, J.L. Urai, A comparative study of representative 2D microstructures in Shaly and Sandy facies of Opalinus Clay (Mont Terri, Switzerland) inferred from BIB-SEM and MIP methods, *Marine and Petroleum Geology* 49 (2014) 143–161.
- [10] G. Vasseur, I. Djeran-Maigre, D. Grunberger, G. Rousset, D. Tessier, B. Velde, Evolution of structural and physical parameters of clays during experimental compaction, *Marine and Petroleum Geology* 12 (1955) 941–954.
- [11] B. Cabane, Formulation des dispersions Techniques de l'Ingénieur Réf.: J2185 (2003).
- [12] R. E. Grim, *Clay mineralogy*, 1968.
- [13] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly (Ed.), *Handbook of Clay Science*, Elsevier, 2006.
- [14] A. Decarreau, *Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications*, 1990.
- [15] Norrish, The swelling of montmorillonite, *Discussions of the Faraday Society* (1954) 120–134.
- [16] H. van Olphen, Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays I-Sodium vermiculite, *JOURNAL OF COLLOID SCIENCE* 20 (1965) 822–837.
- [17] A. Bouchet, A. Meunier et P. Sardini, *Minéraux argileux*, 2000.
- [18] F. Villiéras, J. M. Cases, M. François, L. J. Michot, and F. Thomas, Texture and Surface Energetic Heterogeneity of Solids from Modeling of Low Pressure Gas Adsorption Isotherms, *Langmuir* (1992) 1789–1795.
- [19] L. Orsini and J.C. Remy, *Science du Sol* (1976) 269–275.
- [20] R. K. Taylor, Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 35A (1985) 195–207.
- [21] V.M. Bergaya F., CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, *Applied Clay Science* 12 (1997) 275–280.
- [22] Meier, P. Lorenz and G. Kahr, Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine, *Clays and Clay Minerals* 47 (1999) 386–388.
- [23] J.-P. Jolivet, De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse *Chimie de surface des oxydes*, 1994.
- [24] D. H. Porrenga, Clay minerals in recent sediments of the Niger delta, *Clays and Clay Minerals* 14 (1966).
- [25] H. N. W. Lekkerkerker, R. Tuinier, *Colloids and the depletion interaction*, Springer, 2011.
- [26] B. Derjaguin and L. Landau, Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes *Academy of Sciences of*

- the USSR, Institute of Colloid and Electrochemistry, Laboratory of Thin Films, and Institute of Physical Problems, Moscow (Received 1941).
- [27] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids: The interaction of sol particles having an electric double layer, Elsevier publishing Company, 1948.
 - [28] H.S. Cabane B., Liquides, solutions, dispersions, émulsions, gels, 2007.
 - [29] B.W. Ninham, On progress in forces since the DLVO theory, *Advances in Colloid and Interface Science* 83 (1999) 1–17.
 - [30] S. Asakura, F. Oosawa, Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules, *J. Polym. Sci.* 33 (1958) 183–192.
 - [31] X. Zhang, M.R. Servos, J. Liu, Ultrahigh nanoparticle stability against salt, pH, and solvent with retained surface accessibility via depletion stabilization, *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012) 9910–9913.
 - [32] A. Bakandritsos, G.C. Psarras, N. Boukos, Some physicochemical aspects of nanoparticulate magnetic iron oxide colloids in neat water and in the presence of poly(vinyl alcohol), *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 24 (2008) 11489–11496.
 - [33] Y. Mao, M. E. Cates, and H. N. W. Lekkerkerker, Depletion Stabilization by Semidilute Rods, *Physical Review letters* 75 (1995) 4548–4551.
 - [34] A.L. Ogden, J.A. Lewis, Effect of Nonadsorbed Polymer on the Stability of Weakly Flocculated Suspensions, *Langmuir* 12 (1996) 3413–3424.
 - [35] A.N. Semenov, A.A. Shvets, Theory of colloid depletion stabilization by unattached and adsorbed polymers, *Soft Matter* 11 (2015) 8863–8878.
 - [36] L. J. Michot, I. Bihannic, K. Porsch, S. Maddi, C. Baravian, J. Mougél, and P. Levitz, Phase Diagrams of Wyoming Na-Montmorillonite Clay. Influence of Particle Anisotropy, *Langmuir* 20 (2004) 10829–10837.
 - [37] L.J. Michot, E. Paineau, I. Bihannic, S. Maddi, Duval, J. F. L., C. Baravian, P. Davidson, P. Levitz, Isotropic/nematic and sol/gel transitions in aqueous suspensions of size selected nontronite N_{Au1}, *Clay Minerals* 48 (2013) 663–685.
 - [38] C. Blachier, A. Jacquet, M. Mosquet, L. Michot, C. Baravian, Impact of clay mineral particle morphology on the rheological properties of dispersions: A combined X-ray scattering, transmission electronic microscopy and flow rheology study, *Applied Clay Science* 87 (2014) 87–96.
 - [39] P. Barois, Cristaux liquides: Matériaux, Matériaux fonctionnels, *Techniques de l'Ingénieur Réf.* A1325 (1996).
 - [40] F. M. van der Kooij and H. N. W. Lekkerkerker, Formation of Nematic Liquid Crystals in Suspensions of Hard Colloidal Platelets, *J. Phys. Chem. B* 102, 7829–7832 (1998).
 - [41] J.C. Gabriel, F. Camerel, B.J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson, P. Batail, Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets, *Nature* 413 (2001) 504–508.
 - [42] P.N. Pusey & W. van Megen, Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres, *Nature* 320 (1986).
 - [43] D. Van der Beek, H. N. W. Lekkerkerker, Liquid crystal phases of charged colloidal platelets, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 20 (2004) 8582–8586.
 - [44] F. M. Van der Kooij, D. Van der Beek, H. N. W. Lekkerkerker, Isotropic–Nematic Phase Separation in Suspensions of Polydisperse Colloidal Platelets, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 1696–1700.
 - [45] V. H. Freundlich, Ueber Thixotropie, *Kolloid Zeitschrift* 46 (1928) 289–307.
 - [46] E.-N. Paineau, Transition de phases dans les argiles Influence de la minéralogie et de la morphologie, Comportement sous écoulement et sous champs. Option Géosciences, 2011.
 - [47] J.-C.P. Gabriel, C. Sanchez, P. Davidson, Observation of Nematic Liquid-Crystal Textures in Aqueous Gels of Smectite Clays, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 11139–11143.
 - [48] A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. LeColier, P. Levitz, Phase Diagram of Colloidal Dispersions of Anisotropic Charged Particles: Equilibrium Properties, Structure, and Rheology of Laponite Suspensions, *Langmuir* 11 (1995) 1942–1950.

- [49] Van Olphen H., Introduction to clay colloid chemistry, 2nd Ed., 1977.
- [50] C. H. Pons, F. Rousseau, D. Tchoubar, Clay Minerals (1981) 23–42.
- [51] D. Tessier, Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux: Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la ré-humectation., 1984.
- [52] Saoussen Laribi, Jean-Marie Fleureau, Jean-Louis Grossiord, Nejia Kbir-Ariguib, Effect of pH on the rheological behavior of pure and interstratified smectite clays.
- [53] R. K. Schofield and H. R. Samson, Flocculation of kaolinite due to their attraction of oppositely charged crystal faces (1954).
- [54] H. van Olphen, Internal mutual flocculation in clay suspensions, JOURNAL OF COLLOID SCIENCE 19 (1964) 313–322.
- [55] G. Lagaly, Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions, Applied Clay Science 4 (1989) 105–123.
- [56] I. E. Melton, B. Rand, Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions, Journal of colloid and interface science 60 (1977) 331–336.
- [57] S.B. Johnson, A.S. Russell, P.J. Scales, Volume fraction effects in shear rheology and electroacoustic studies of concentrated alumina and kaolin suspensions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 141 (1998) 119–130.
- [58] N. Street, Australian Journal of Chemistry (1956) 467–479.
- [59] S. K. Nicol, R. J. Hunter, Australian Journal of Chemistry (1970) 2177–2186.
- [60] C. Malfoy, A. Pantet, P. Monnet, D. Righi, Effects of the Nature of the Exchangeable Cation and Clay Concentration on the Rheological Properties of Smectite Suspensions, Clays Clay Miner. 51 (2003) 656–663.
- [61] H. van Olphen, Rheological phenomena of clay sols in connection with the charge distribution on the micelles, Discussions of the Faraday Society 11 (1951).
- [62] D. Heath and Th. F. Tadros, Influence of pH, Electrolyte, and Poly(Vinyl Alcohol) Addition on the Rheological Characteristics of Aqueous Dispersions of Sodium Montmorillonite, Journal of colloid and interface science 93 (1983).
- [63] U. Brandenburg, G. Lagaly, Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions, Applied Clay Science 3 (1988) 263–279.
- [64] Benna, Kbir-Ariguib, Magnin, Bergaya, Effect of pH on Rheological Properties of Purified Sodium Bentonite Suspensions, Journal of colloid and interface science 218 (1999) 442–455.
- [65] K. Ma and A. Pierre, Clay sediment structure formation in aqueous kaolinite suspensions, Clays and Clay Minerals 47 (1999) 522–526.
- [66] V. Gupta, M.A. Hampton, J.R. Stokes, A.V. Nguyen, J.D. Miller, Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures, Journal of colloid and interface science 359 (2011) 95–103.
- [67] G. Lagaly, S. Ziesmer, Colloid chemistry of clay minerals: The coagulation of montmorillonite dispersions, Advances in Colloid and Interface Science 100-102 (2003) 105–128.
- [68] M.S. Nasser, A.E. James, Settling and sediment bed behaviour of kaolinite in aqueous media, Separation and Purification Technology 51 (2006) 10–17.
- [69] B. Ndlovu, S. Farrokhpay, E. Forbes, D. Bradshaw, Characterisation of kaolinite colloidal and flow behaviour via crystallinity measurements, Powder Technology 269 (2015) 505–512.
- [70] W.C. Griffin, Calculation of HLB values of non-ionic surfactants, Soc. Cosmet. Chem. 5 (1954) 249–256.
- [71] Israelachvili (Ed.), Intermolecular and surface forces, 3rd ed., Academic Press, Burlington, MA, 2011.
- [72] C. Tanford, Micelle shape and size, The journal of Physical Chemistry 76 (1972) 3020–3024.
- [73] B. Cabane, R. Duplessix, T. Zemb, High resolution neutron scattering on ionic surfactant micelles: Sds in water, J. Phys. France 46 (1985) 2161–2178.
- [74] J.-E. Poirier, Etudes des mécanismes accompagnant l'adsorption des tensio-actifs ioniques sur les solides, dans le cas des systèmes à interactions faibles application à la récupération par voie chimique du pétrole contenu dans les gisements gréseux, 1984.

- [75] A. Shikh-Hamoud, Adsorption des tensio-actifs anioniques de type sulfonates sur des phyllosilicates et TiO₂, 1989.
- [76] T. Amirianshoja, R. Junin, A. Kamal Idris, O. Rahmani, A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 101 (2013) 21–27.
- [77] M.J. Sánchez-Martín, M.C. Dorado, C. del Hoyo, M.S. Rodríguez-Cruz, Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays, *Journal of hazardous materials* 150 (2008) 115–123.
- [78] J.T.A.M. Welzen, H.N. Stein, J.M. Stevels, C.A.M. Siskens, The influence of surface-active agents on kaolinite, *Journal of colloid and interface science* 81 (1981) 455–467.
- [79] M. Baviere, D. Defives, J. Labrid, L. Minssieux, Voies de recherche en matière de récupération assistée du pétrole par tensio-actifs, *Rev. Inst. Fr. Pét.* 42 (1987) 327–346.
- [80] J. P. Zundel, B. Siffert, Colloque-Bilan Nancy (6 February 1984) 447–462.
- [81] L.R. Griffin, K.L. Browning, S.Y. Lee, M.W.A. Skoda, S. Rogers, S.M. Clarke, Multilayering of Calcium Aerosol-OT at the Mica/Water Interface Studied with Neutron Reflection: Formation of a Condensed Lamellar Phase at the CMC, *Langmuir* (2016).
- [82] M.S. Zbik, R.S.C. Smart, G.E. Morris, Kaolinite flocculation structure, *Journal of colloid and interface science* 328 (2008) 73–80.
- [83] T. Permien and G. Lagaly, The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds V. Bentonite and sodium montmorillonite and surfactants, *Clays and Clay Minerals* Vol. 43, No. 2, 229–236 (1995).
- [84] O. Lietard, Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques cristallographiques et morphologiques des kaolins, 1977.
- [85] S.J. Chipera and D.L. Bish, Baseline studies of the clay minerals society source clays powder X-Ray diffraction analyses, *Clays and Clay Minerals* 49 (2001) 398–409.
- [86] F. Bardot, Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle Influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz. Discipline: Géosciences Spécialité: Physico-chimie des interfaces, 1998.
- [87] C. Appel, L.Q. Ma, R. Dean Rhue, E. Kennelley, Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility, *Geoderma* 113 (2003) 77–93.
- [88] Z. Li, L. Gallus, Surface configuration of sorbed hexadecyltrimethylammonium on kaolinite as indicated by surfactant and counterion sorption, cation desorption, and FTIR, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 264 (2005) 61–67.
- [89] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, 2011.
- [90] L.J. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, C. Baravian, P. Levitz, P. Davidson, Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the i/n transition, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 24 (2008) 3127–3139.
- [91] E. Paineau, K. Antonova, C. Baravian, I. Bihannic, P. Davidson, I. Dozov, M. Impéror-Clerc, P. Levitz, A. Madsen, F. Meneau, L.J. Michot, Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay, *The journal of physical chemistry. B* 113 (2009) 15858–15869.
- [92] Maddi S., Bihannic I., Levitz P., C. Baravian, L. Michot, Davidson P., Propriétés cristal liquide des argiles gonflantes, *Techniques de l'Ingénieur Réf. RE99* (2007).
- [93] A. M. Philippe, Propriétés sous écoulement des suspensions colloïdales de particules non-sphériques Cas des argiles naturelles, 2013.
- [94] D. Vantelon, M. Pelletier, L. J. Michot, O. Barres and F. Thomas, Fe, Mg and Al distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region *ClayMinerals* (2001) 36, 369–379 (2001).
- [95] J. Madejova and P. Komadel, Baseline studies of the clay minerals society source clays infrared methods, *Clays and Clay Minerals* 49 (2001).

- [96] J. Srodon, V. A. Drits, D. K. McCarty, J. C. C. Hsieh and D. D. Eberl, Quantitative X-Ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random préparations *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 6, 514-528, (2001).
- [97] P.-I. Au, P. Clode, R.S.C. Smart, Y.-K. Leong, Surface chemistry-microstructure-rheology of high and low crystallinity KGa-1b and KGa-2 kaolinite suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 484 (2015) 354-364.
- [98] S.H. Sutherland, P.A. Maurice, Q. Zhou, Dissolution of well and poorly crystallized kaolinites; Al speciation and effects of surface characteristics, *American Mineralogist* 84 (1999) 620-628.
- [99] N. Cheng, X. Ma, X. Sheng, T. Wang, R. Wang, J. Jiao, L. Yu, Aggregation behavior of anionic surface active ionic liquids with double hydrocarbon chains in aqueous solution: Experimental and theoretical investigations, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 453 (2014) 53-61.
- [100] J. Thavorn, J.J. Hamon, B. Kitiyanan, A. Striolo, B.P. Grady, Competitive surfactant adsorption of AOT and Tween 20 on gold measured using a quartz crystal microbalance with dissipation, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 30 (2014) 11031-11039.
- [101] G. Fragneto, Z.X. Li, R.K. Thomas, A.R. Rennie, J. Penfold, A Neutron Reflectivity Study of the Adsorption of Aerosol-OT on Self-Assembled Monolayers on Silicon, *Journal of colloid and interface science* 178 (1996) 531-537.
- [102] I. Grillo, J. Penfold, Self-assembly of mixed anionic and nonionic surfactants in aqueous solution, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 27 (2011) 7453-7463.
- [103] S.R. Taffarel, J. Rubio, Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB, *Minerals Engineering* 23 (2010) 771-779.
- [104] M. Bakshi, S. Sachar, N. Mahajan, I. Kaur, G. Kaur, N. Singh, P. Sehgal, H. Doe, Mixed-micelle formation by strongly interacting surfactant binary mixtures: effect of head-group modification, *Colloid & Polymer Science* 280 (2002) 990-1000.
- [105] Bi, Zhang, Xu, Qian, Yu, Wettability, Oil Recovery, and Interfacial Tension with an SDBS-Dodecane-Kaolin System, *Journal of colloid and interface science* 214 (1999) 368-372.
- [106] S. Chauhan, K. Sharma, Effect of temperature and additives on the critical micelle concentration and thermodynamics of micelle formation of sodium dodecyl benzene sulfonate and dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution: A conductometric study, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 71 (2014) 205-211.
- [107] M. Skouril, J. Marignanl, and R. May, X-ray and neutron-scattering study of the lamellar and L3 phases of the system aerosol-OT-water: effect of NaCl and decane, *Colloid & Polymer Science* (1991).
- [108] B. Balinov, U. Olsson, and O. Soederman, Structural similarities between the L3 and bicontinuous cubic phases in the AOT-brine system.
- [109] E.I. Franses, T.J. Hart, Phase behavior and molecular motion of aerosol OT in liquid-crystalline phases with water, *Journal of colloid and interface science* 94 (1983) 1-13.
- [110] O. Ghosh, C.A. Miller, Liquid-crystalline and microemulsion phase behavior in alcohol-free Aerosol-OT/oil/brine systems, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4528-4535.
- [111] I. Grillo, E.I. Kats, A.R. Muratov, Formation and Growth of Anionic Vesicles Followed by Small-Angle Neutron Scattering, *Langmuir* 19 (2003) 4573-4581.
- [112] A. Sein, Engberts, Jan B. F. N., E. van der Linden, van de Pas, John C., Lyotropic Phases of Dodecylbenzenesulfonates with Different Counterions in Water, *Langmuir* 12 (1996) 2913-2923.
- [113] E.F. Williams, N.T. Woodberry, J.K. Dixon, Purification and surface tension properties of alkyl sodium sulfosuccinates, *JOURNAL OF COLLOID SCIENCE* 12 (1957) 452-459.
- [114] A. Rahman, C.W. Brown, Effect of pH on the critical micelle concentration of sodium dodecyl sulphate, *J. Appl. Polym. Sci.* 28 (1983) 1331-1334.
- [115] Z.X. Li, J.R. Lu, G. Fragneto, R.K. Thomas, B.P. Binks, P.D.I. Fletcher, J. Penfold, Neutron reflectivity studies of Aerosol-OT monolayers adsorbed at the oil/water, air/water and

- hydrophobic solid/water interfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 135 (1998) 277–281.
- [116] I. Grillo, P. Levitz, T. Zemb, Insertion of Small Anionic Particles in Negatively Charged Lamellar Phases, *Langmuir* 16 (2000) 4830–4839.
 - [117] X. Wang, S.Y. Lee, K. Miller, R. Welbourn, I. Stocker, S. Clarke, M. Casford, P. Gutfreund, M.W.A. Skoda, Cation bridging studied by specular neutron reflection, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 29 (2013) 5520–5527.
 - [118] M.S. Hellsing, A.R. Rennie, A.V. Hughes, Effect of concentration and addition of ions on the adsorption of aerosol-OT to sapphire, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 26 (2010) 14567–14573.
 - [119] I.N. Stocker, K.L. Miller, R.J.L. Welbourn, S.M. Clarke, I.R. Collins, C. Kinane, P. Gutfreund, Adsorption of Aerosol-OT at the calcite/water interface--comparison of the sodium and calcium salts, *Journal of colloid and interface science* 418 (2014) 140–146.
 - [120] P. Lianos, J. Lang, Static and dynamic properties of sodium p-(1-propylnonyl)benzenesulfonate micelles, *Journal of colloid and interface science* 96 (1983) 222–228.
 - [121] A. J. Paine, Z. Wang, A. Rudin, Control of surfactant level in starve fed emulsion polymerization, *Journal of colloid and interface science* 173 (1995) 376–387.
 - [122] D. Espinat, Applications des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux, 1990.
 - [123] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 147–154.
 - [124] E.Y. Sheu, S.H. Chen, J.S. Huang, Structure and growth of bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate micelles in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 3306–3310.
 - [125] J. Dey, J. Bhattacharjee, P.A. Hassan, V.K. Aswal, S. Das, K. Ismail, Micellar shape driven counterion binding. Small-angle neutron scattering study of AOT micelle, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 26 (2010) 15802–15806.
 - [126] Z. X. Li, J. R. Lu, and R. K. Thomas, Neutron Reflectivity Studies of the Adsorption of Aerosol-OT at the Air-Water Interface: The Structure of the Sodium Salt, *J. Phys. Chem.* 101 (1997) 1615–1620.
 - [127] S. P. Moulik, K. Mukherjee, Review article On the versatile surfactant Aerosol-OT (AOT): its physicochemical and surface chemical behaviour and uses, *Proc. Indian natn. Sci. Acad.* 62 (1996) 215–232.
 - [128] J.-M. Cases, Adsorption de tensio-actifs à l'interface solide-liquide thermodynamique et influence de l'hétérogénéité des adsorbants, *Bulletin de minéralogie* 102 (1979) 684–707.
 - [129] J.M. Cases, B. Mutaftschiev, Adsorption et condensation des chlorhydrates d'alkylamine à l'interface solide-liquide, *Surface science* (1968) 57–72.
 - [130] J.M. Cases, F. Villieras, Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactants adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces, *Langmuir* 8 (1992) 1251–1264.
 - [131] A. N. Frumkin, Die kapillarkurve der höheren Fettsäuren und die Zustandsgleichung der Oberflächenschicht, *Z. Physik. Chem.* 116 (1925) 466–484.
 - [132] R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics* (1960) 466.
 - [133] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* (1947) 767.
 - [134] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.* (1946).
 - [135] G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.* (1948) 931.
 - [136] J. H. Singleton and G. D. Halsey Jr., The Solution of Argon in Layers of Krypton, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 1011.
 - [137] W. M. Champion and G. D. Halsey Jr., Physical Adsorption on Uniform Surfaces, *J. Chem. Phys.* 57 (1953) 646–648.
 - [138] A. M. Gaudin and D. W. Fuerstenau, *Trans. AIME* (1955) 958.
 - [139] D. W. Fuerstenau, Interfacial processes in mineral/water systems, *Pure and A* 24 (1970) 135–164.

- [140] J. H. Harwell, J. C. Hoskins, R. S. Schechter and W. H. Wade, Pseudophase separation model for surfactant adsorption: isomerically pure surfactants, *Langmuir* (1985) 251–262.
- [141] J. H. Harwell, R. Schechter, W. H. Wade, Colloque-Bilan Nancy (1984) 371–409.
- [142] J.F. Scamehorn, R.S. Schechter, W.H. Wade, Adsorption of surfactants on mineral oxide surfaces from aqueous solutions: I: Isomerically Pure Anionic Surfactants, *Journal of colloid and interface science* 85 (1982) 463–478.
- [143] P.D. Bisio, J.G. Cartledge, W.H. Keesom, C.J. Radke, Molecular orientation of aqueous surfactants on a hydrophobic solid, *Journal of colloid and interface science* 78 (1980) 225–234.
- [144] J. De Rozieres, Cinétique d'adsorption des tensio-actifs anioniques sur les argiles, 1985.
- [145] J. Rouquerol and S. Partyka, Adsorption of surfactants on rocks: Microcalorimetric approach applied to tertiary oil recovery, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 31 (1981) 584–592.
- [146] M.S. Hassan, F. Villières, A. Razafitianamaharavo, L.J. Michot, Role of exchangeable cations on geometrical and energetic surface heterogeneity of kaolinites, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 21 (2005) 12283–12289.
- [147] J.-M. Cases, F. Villières, L. Michot, Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide–solution aqueuse.1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 331 (2000) 763–773.
- [148] N.V. SASTRY, J-M SEQUARIS and M. J. SCHWUGER, Adsorption of polyacrylic acid and sodium dodecylbenzenesulfonate on kaolinite, *Journal of colloid and interface science* 171 (1995) 224–233.
- [149] R. Denoyel, J. Rouquerol, Thermodynamic (including microcalorimetry) study of the adsorption of nonionic and anionic surfactants onto silica, kaolin, and alumina, *Journal of colloid and interface science* 143 (1990) 555–572.
- [150] Y.M. Glazman, G.D. Botsaris, P. Dansky, The effect of nonionic surface-active agents on the stability and coagulation of ferric hydroxide sol, *Colloids and Surfaces* 21 (1986) 431–446.
- [151] P. Somasundaran, E.D. Snell, E. Fu, Q. Xu, Effect of adsorption of non-ionic surfactant and non-ionic—anionic surfactant mixtures on silica—liquid interfacial properties, *Colloids and Surfaces* 63 (1992) 49–54.
- [152] P. Somasundaran, L. Zhang, Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 52 (2006) 198–212.
- [153] A. Saada, B. Siffert, E. Papirer, Comparison of the Hydrophilicity/Hydrophobicity of Illites and Kaolinites (1995).
- [154] I. Grillo, P. Levitz, T. Zemb, SANS structural determination of a nonionic surfactant layer adsorbed on clay particles, *Eur. Phys. J. B* 10 (1999) 29–34.
- [155] C. A. Malbrel, P. Somasundaran, M. François, J. E. Poirier and J. M. Cases, *Advances in Fine Particles Processing* (1990) 193–200.
- [156] F. THOMAS, J.-Y. BOTTERO, S. PARTYKA, D. COT, Contribution of microcalorimetry to the study of adsorption mechanisms of ionic and non-ionic molecules at the solid water interface, *Thermochimica Acta* 122 (1987) 197–207.
- [157] G. Couarraze, J.-L. Grossiord, N. Huang, *Initiation à la rhéologie: Bases théoriques et applications expérimentales*, 2014.
- [158] L.J. Michot, C. Baravian, I. Bihannic, S. Maddi, C. Moyne, Duval, Jérôme F L, P. Levitz, P. Davidson, Sol-gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 2. Gel structure and mechanical properties, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 25 (2009) 127–139.
- [159] C. Baravian, D. Vantelon, F. Thomas, Rheological Determination of Interaction Potential Energy for Aqueous Clay Suspensions, *Langmuir* 19 (2003) 8109–8114.
- [160] W. Maier and A. Saupe, Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil I., *Z. Naturforsch. A* 14 (1959) 882.

- [161] W. Maier and A. Saupe, Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase. Teil II, Z. Naturforsch. A. 15 (1960) 287.
- [162] E. Ferrage, F. Hubert, E. Tertre, A. Delville, L.J. Michot, P. Levitz, Modeling the arrangement of particles in natural swelling-clay porous media using three-dimensional packing of elliptic disks, Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics 91 (2015) 62210.
- [163] T. Dabat, A. Mazurier, F. Hubert, E. Tertre, B. Grégoire, B. Dazas, E. Ferrage, Mesoscale Anisotropy in Porous Media Made of Clay Minerals. A Numerical Study Constrained by Experimental Data, Materials (Basel, Switzerland) 11 (2018).
- [164] Davoud Ebrahimi, Roland J.-M. Pellenq, Andrew J. Whittle, Mesoscale simulation of clay aggregate formation and mechanical properties, Granular Matter (2016).
- [165] V. Gupta, M.A. Hampton, J.R. Stokes, A.V. Nguyen, J.D. Miller, Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures, Journal of colloid and interface science 359 (2011) 95–103.
- [166] J. Du, R.A. Pushkarova, R.S.C. Smart, A cryo-SEM study of aggregate and floc structure changes during clay settling and raking processes, International Journal of Mineral Processing 93 (2009) 66–72.
- [167] A. Deirieh, I.Y. Chang, M.L. Whittaker, S. Weigand, D. Keane, J. Rix, J.T. Germaine, D. Joester, P.B. Flemings, Particle arrangements in clay slurries: The case against the honeycomb structure, Applied Clay Science 152 (2018) 166–172.
- [168] M. Sjöberg, L. Bergström, A. Larsson, E. Sjöström, The effect of polymer and surfactant adsorption on the colloidal stability and rheology of kaolin dispersions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 159 (1999) 197–208.
- [169] W. Abdallah, J. S. Buckley, A. Carnegie, J. Edwards, B. Herold, E. Fordham, A. Graue, T. Habashy, N. Seleznev, C. Signer, H. Hussain, B. Montaron, M. Ziauddin, Fundamentals of Wettability, Oilfield Review (2007) 44–61.
- [170] I. Grillo, P. Levitz, T. Zemb, SANS structural determination of a nonionic surfactant layer adsorbed on clay particles, Eur. Phys. J. B 10 (1999) 29–34.
- [171] W. A. Ducker, T. J. Senden, R. M. Pashley, Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope, Nature 353 (1991).
- [172] J. N. Israelachvili, G. E. Adams, Measurement of Forces between two mica surfaces in Aqueous Electrolyte Solutions in the Range 0 - 100 nm, J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS. 74 (1978) 975.
- [173] M. J. Rosen, J. T. Kunjappu, Surfactants and Interfacial Phenomena, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, 2012.
- [174] N. E. Dorsey, Properties Of Ordinary Water-substance, 1940.

Table des illustrations

Figure 1. Principales phases de la vie d'un champ pétrolier (données IFP Training, « Hunting For Oil » 2016).	15
Figure 2. Analogie entre les tailles de bactéries, virus et ADN rencontrés dans le domaine de la biologie et les tailles des agrégats, d'une particule et d'un feuillet d'une montmorillonite sodique...20	
Figure 3. Schéma d'une structure trioctaédrique (A) et d'une structure dioctaédrique (B).	21
Figure 4. Schéma des structures de types 1 :1 et 2 :1, O_a , O_b et O_{oct} font références respectivement, aux oxygènes apicaux, aux oxygènes basaux, et la position des anions octaédriques ; M et T indiquent respectivement la place des cations octaédriques et tétraédriques.	22
Figure 5. Modèle de la double couche électrique	28
Figure 6. Représentation des potentiels d'interaction de la théorie DLVO (A) : évolution de l'énergie totale d'interaction (trait plein bleu) et les énergies d'attraction (trait en pointillés rouge) et de répulsion (trait en pointillés vert) en fonction de la distance séparant deux particules h. Influence de la force ionique sur les énergies totale d'interaction (B) : la force ionique est croissante avec les numéros des courbes. La courbe 1 correspond à une solution contenant peu de sel et la courbe 4 correspond à une solution très concentrée en sel.	29
Figure 7. Schématisation d'un système de deux familles de colloïdes de tailles différentes dans lequel peut apparaître une force de déplétion.	31
Figure 8. Exemples d'ordres d'orientation et de position des molécules dans les cristaux liquides...32	
Figure 9. Assemblage des particules en château de cartes (a) ou sous forme de ruban (b) [55].	33
Figure 10. Différents modes de coagulation des particules d'argiles selon Lagaly et al. [67].	35
Figure 11. Schéma général de la structure d'une molécule amphiphile.	36
Figure 12. Schéma d'une molécule amphiphile et des paramètres nécessaires au calcul du CPP.	37
Figure 13. Ensemble des mésophases susceptibles d'être formées par les molécules amphiphiles en solution aqueuse [71].	38
Figure 14. Figure de diffusion de neutrons aux petits angles d'une solution concentrée (2% en masse) de dodécyl sulfate de sodium (SDS) dans l'eau lourde. Les symboles sont les points expérimentaux, $I(q)$ est la courbe représentant la modélisation d'une sphère chargée de concentration massique égale à 2 % et de volume moyen par sphère $V=25.9 \text{ nm}^3$. $I_1(q)$ est la fonction de diffusion des micelles indépendantes, et $S(q)$ est le facteur de structure qui tient compte des interactions entre micelles voisines. [73].	39
Figure 15. Structure des agrégats formés par les tensioactifs et phases lyotropes cristallines communément rencontrés dans les systèmes binaires tensioactifs/eau : A - micelle sphérique directe (L_1), B - micelle cylindrique (L_1), C - phase cubique (I_1), D - micelle inverse (L_2), E - phase hexagonale directe (H_1), F - structure bi continue cubique (V_1), G - vésicule, H - phase lamellaire ($L\alpha$), I - phase éponge symétrique (L_3).	40

Figure 16. Influence du pH sur l'adsorption du 4-DBSNa sur une kaolinite sodique (Sol/liq= 0.05) [79].	42
Figure 17. Adsorption du SDS sur des particules de kaolinite vue par [55].	43
Figure 18. Projection de la structure de la couche tétraédrique selon l'axe c sur le plan (a, b) .	49
Figure 19. Motifs possibles sur les plans de clivage	49
Figure 20. Notation des faces sur les particules de kaolinite et numéro des motifs sur chaque face.	50
Figure 21. Schématisation du protocole de purification des minéraux argileux	54
Figure 22. Schéma de la différence de marche entre deux plans d'atomes et les vibrations en phase de plans équidistants	56
Figure 23. Partie des spectres IR de l'Illite du Puy Brute (noire), purifiée (rouge), décarbonatée (bleue).	58
Figure 24. Diffractogrammes DRX ($\text{CuK}\alpha$) sur poudre désorientée de l'illite du Puy brute (courbe noire), l'illite du Puy purifiée (courbe rouge), et l'illite décarbonatée (courbe bleue).	58
Figure 25. Micrographies STEM des particules de kaolinite (A, B) et d'illite (C, D).	60
Figure 26. Histogrammes des particules de kaolinite (A) et d'illite (B) réalisés à partir des observations de microscopie électronique.	61
Figure 27. Structures des molécules organiques étudiées : AOT (à gauche) et SDBS (à droite). Les schémas ont été réalisés avec le logiciel ChemSketch.	63
Figure 28. Diagramme de phases de l'AOT, en fonction de la concentration en NaCl (%w/w) et de la concentration en AOT (%w/w) [110]. $L1$ représente la phase micellaire, $L\alpha$ représente la phase lamellaire et $L3$ représente la phase éponge.	64
Figure 29. Diagramme de phase du SDBS [112] : $L1$ représente la phase micellaire, $L\alpha$ représente la phase lamellaire et HC constitue une phase cristal hydraté.	64
Figure 30. Influence du pH sur la CMC de l'AOT	66
Figure 31. Influence du pH sur la CMC du SDBS	69
Figure 32. Schéma de la diffusion de rayons X aux petits angles relié à l'appareil de laboratoire, ici de marque Xenocs.	71
Figure 33. Intensité en fonction du vecteur d'onde de trois échantillons de solutions d'AOT à une $C=5$ g/L, à pH 3 (points rouges), pH 7 (points noirs) et pH 11 (points bleus)	74
Figure 34. Données expérimentales d'une solution d'AOT à pH 3, $C=5$ g/L, et le modèle associé	75
Figure 35. Modèle ellipsoïdale cœur couronne des micelles d'AOT	76
Figure 36. Représentation schématique de l'adsorption de tensioactifs selon l'hypothèse des admicelles, d'après Harwell et al. [141]	86

Figure 37. Isothermes de rétention de l'AOT sur la kaolinite à différents pH.....	90
Figure 38. Schématisation du processus d'adsorption des tensioactifs à la surface de la kaolinite en lien avec la forme de l'isotherme d'adsorption en milieu acide.....	92
Figure 39. Isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide ainsi que l'isotherme de désorption (points bleus).....	93
Figure 40. Expériences de partition de la kaolinite : une suspension de kaolinite à pH 3 (1) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT inférieure à la CMC, à pH 3 (2) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT supérieure à la CMC, à pH 3 (3) ; une suspension de kaolinite à pH 11 (4) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT inférieure à la CMC à pH 11 (5) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT supérieure à la CMC à pH 11 (6) ; une suspension de kaolinite à pH 7 (7) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT inférieure à la CMC à pH 7 (8) ; une suspension de kaolinite dans une solution d'AOT supérieure à la CMC à pH 7 (9). La phase supérieure correspond à la phase cyclohexane et la phase inférieure correspond à la phase aqueuse.....	94
Figure 41. Isothermes de rétention de l'AOT sur l'illite en milieu acide et basique	97
Figure 42. Schématisation de l'agrégation des particules d'illite par interaction entre les monocouches de tensioactifs adsorbés – Vue de coupe	98
Figure 43. Expériences de partition de l'illite : illite à pH 3 (1), illite à pH 3 avec une concentration d'AOT inférieure à la CMC (2), illite à pH 3 avec une concentration en AOT supérieure la CMC (3), illite à pH 11 (4), illite à pH 11 avec une concentration d'AOT inférieure à la CMC (5), illite à pH 11 avec une concentration en AOT supérieure la CMC (6).....	99
Figure 44. Isothermes de rétention du SDBS sur la kaolinite.....	100
Figure 45. Isothermes de rétention du SDBS sur l'illite en milieu acide et en milieu basique	102
Figure 46. Schéma des mécanismes d'adsorption des molécules organiques à la surface de la kaolinite et de l'illite en milieu acide.....	104
Figure 47. Courbes traçant l'évolution de la fonction f du modèle de Maier Saupe en fonction de l'angle azimutal pour différentes valeurs du paramètre d'ordre S. Pour une meilleure visibilité des courbes, les graphiques ont été tracés à différentes échelles afin de mieux les distinguer selon la valeur du paramètre d'ordre S : paramètre d'ordre S de 0.95 (A), paramètre d'ordre S de 0.8 (B), paramètre d'ordre S de 0.6 (C) et paramètres d'ordre de 0.4/0.3/0.2/0.1 (D).....	115
Figure 48. Schéma des figures de diffusion des particules obtenues en fonction de leur orientation à différentes hauteurs d'un capillaire. Les figures A et B sont dites isotropes et correspondent à la diffusion de particules désorientées et la figure C est anisotrope et correspond à la diffusion de particules orientées. Les courbes 1, 2 et 3 représentent l'évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal intégrée le long de l'anneau de diffusion correspondant à la position du pic de la raie (001), ici $q=0.87 \text{ \AA}^{-1}$ (cas de la kaolinite). Les points bleus correspondent aux points expérimentaux et les courbes en ligne continue rouge au modèle de Maier Saupe appliqué permettant de calculer le paramètre d'ordre S.....	116
Figure 49. Schématisation du traitement des données de deux manières différentes pouvant donner plusieurs types d'informations : l'intégration selon le vecteur d'onde et l'intégration selon l'angle azimutal.	117

Figure 50. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions de kaolinite en milieu basique à différentes concentrations d'AOT. Les points correspondent aux points expérimentaux et les courbes en ligne correspondent au modèle de sphères dures appliqué. 118

Figure 51. Expériences de sédimentation des particules de kaolinite en présence de différentes concentrations en AOT, en milieu basique, à différents temps..... 119

Figure 52. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau des suspensions de kaolinite en milieu basique en fonction de la concentration en AOT. La courbe bleue est un guide pour les yeux de la relation liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique. La droite verte verticale correspond à la fraction volumique en eau initiale dans l'échantillon. 121

Figure 53. Evolution du paramètre d'ordre S anisotrope en fonction de la fraction volumique en eau des suspensions de kaolinite en milieu basique en fonction de la concentration en AOT. La courbe bleue est un guide pour les yeux de la relation liant le paramètre d'ordre S anisotrope en fonction de la fraction volumique. La droite verte verticale correspond à la fraction volumique en eau initiale dans l'échantillon..... 122

Figure 54. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, sans tensioactif. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=54.7$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=52.8$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution..... 123

Figure 55. Evolution de la surface spécifique déterminée à partir de l'équation (IV.18) en fonction de la hauteur dans le capillaire **(A)**. La ligne horizontale correspond à la valeur de la surface spécifique obtenue à l'aide de la méthode BET. Evolution du diamètre moyen des particules déterminé à partir de l'équation (IV.19) en fonction de la hauteur dans le capillaire **(B)**. La position 0 de la hauteur dans le capillaire correspond au fond du capillaire. Les courbes vertes et bleues sont des guides pour les yeux..... 125

Figure 56. Simulations réalisées à l'aide du logiciel SASfit de l'intensité en fonction du vecteur d'onde de particules cylindriques aplaties similaires aux particules de kaolinite (rayon de 400 nm, une polydispersité de 0.9, contraste avec l'eau de $1.25.10^{11} \text{ cm}^{-2}$) et différentes épaisseurs de particules..... 126

Figure 57. Schématisation des principaux résultats obtenus sur les suspensions de kaolinite en milieu basique..... 127

Figure 58. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions de kaolinite à différentes concentrations d'AOT, sans ajustement du pH. Les points correspondent aux points expérimentaux et les courbes en ligne correspondent au modèle de sphères dures appliqué. 128

Figure 59. Expérience de l'étude de la stabilité des suspensions de particules de kaolinite en fonction de la concentration en AOT, en milieu neutre, à différents temps. 129

Figure 60. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte pour les échantillons Kaolinite – AOT en milieu acide : $C_{AOT}=0 \text{ g/L}$ (A) ; $C_{AOT}=0.5 \text{ g/L}$ (B) ; $C_{AOT}=0.7 \text{ g/L}$ (C) ; $C_{AOT}=1 \text{ g/L}$ (D) ; $C_{AOT}=2 \text{ g/L}$ (E) ; $C_{AOT}=3 \text{ g/L}$ (F). Les montées correspondent aux points pleins et les descentes correspondent aux points vides. 132

Figure 61. Expérience de l'étude de la sédimentation des suspensions de particules de kaolinite en fonction de la concentration en AOT, en milieu acide, à différents temps..... 134

Figure 62. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau des suspensions de kaolinite en milieu acide, en fonction de la concentration en AOT. La courbe bleue représente un guide pour les yeux de la relation liant le paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique. La droite verte correspond à la fraction volumique initiale de la suspension lorsque celle-ci est considérée comme étant homogène..... 135

Figure 63. Evolution du paramètre d'ordre S anisotrope en fonction de la fraction volumique en eau des suspensions de kaolinite en milieu acide, en fonction de la concentration en AOT. La courbe bleue représente un guide pour les yeux de la relation liant le paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique. La droite verte correspond à la fraction volumique initiale de la suspension lorsque celle-ci est considérée comme étant homogène..... 136

Figure 64. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu acide, sans tensioactif. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : $z=53.3$ correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, $z=43.9$ correspond à la limite entre le sédiment et la solution..... 137

Figure 65. Schématisation des principaux résultats obtenus pour les suspensions de kaolinite en milieu acide 138

Figure 66. Expérience de sédimentation des suspensions de kaolinite à 50 g/L en présence de solutions d'AOT à différentes concentrations et à plusieurs pH : pH 3, pH 7, et pH 11. Les chiffres notés en blanc sur chaque flacon correspondent au rapport entre la concentration en AOT dans l'échantillon et la CMC..... 140

Figure 67. Expérience de sédimentation des suspensions de kaolinite à 100 g/L en présence de solutions d'AOT à différentes concentrations et à plusieurs pH : pH 3, pH 7, et pH 11. Les chiffres notés en blanc sur chaque flacon correspondent au rapport entre la concentration en AOT dans l'échantillon et la CMC..... 142

Figure 68. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau pour les suspensions à 10 g/L. La droite verte correspond à la fraction volumique de la suspension initiale lorsque celle-ci est homogène. La courbe bleue est un guide pour les yeux de la relation liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique. 143

Figure 69. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau pour les suspensions à 50 g/L. La droite verte correspond à la fraction volumique de la suspension initiale lorsque celle-ci est homogène. Les courbes bleue et rose sont des guides pour les yeux des relations liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique. 144

Figure 70. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique en eau pour les suspensions à 100 g/L. La droite verte correspond à la fraction volumique de la suspension initiale lorsque celle-ci est homogène. Les courbes bleue et rose sont des guides pour les yeux des relations liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique. 145

Figure 71. Evolution du paramètre d'ordre S en fonction de la fraction volumique pour l'ensemble des suspensions, à tous les pH et toutes les concentrations en AOT. Les ronds correspondent aux suspensions à 10 g/L en kaolinite, les triangles aux suspensions à 50 g/L et les carrés aux suspensions à 100 g/L. La courbe rouge représente la loi établie dans l'étude de Ferrage et al. [162]. Les courbes bleue et rose sont des guides pour les yeux des relations liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique. 146

Figure 72. Evolution du paramètre d'ordre S anisotrope en fonction de la fraction volumique pour l'ensemble des suspensions, à tous les pH et toutes les concentrations en AOT. Les ronds correspondent aux suspensions à 10 g/L en kaolinite, les triangles aux suspensions à 50 g/L et les carrés aux suspensions à 100 g/L. La courbe rouge représente la loi établie dans l'étude de Ferrage et al. [162]. Les courbes bleue et orange sont des guides pour les yeux des relations liant le paramètre d'ordre S à la fraction volumique.	147
Figure 73. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions de kaolinite à différentes concentrations d'AOT, sans ajustement du pH. Les points correspondent aux points expérimentaux et les courbes en ligne correspondent au modèle de sphères dures appliqué.	149
Figure 74. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions d'illite en milieu basique à différentes concentrations en AOT : (A) $C_{AOT}=0$ g/L, (B) $C_{AOT}=0.5$ g/L, (C) $C_{AOT}=0.7$ g/L, (D) $C_{AOT}=1$ g/L, (E) $C_{AOT}=2$ g/L, (F) $C_{AOT}=3$ g/L. Les symboles carrés représentent les mesures réalisées avec un précisaillement et les symboles ronds les mesures réalisées quelques semaines plus tard sans précisaillement. Les symboles pleins correspondent aux montées et les symboles vides correspondent aux descentes.	150
Figure 75. Expérience du suivi dans le temps de la sédimentation des particules d'illite dans des suspensions en milieu basique en fonction de la concentration en AOT.	151
Figure 76. Figure de diffusion et évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal sur l'anneau de diffusion à $q=0.62 \text{ \AA}^{-1}$, d'une suspension d'illite, à pH 11, $C_{AOT}=0.CMC$ (A) et d'une suspension d'illite, à pH 11, $C_{AOT}=1.5.CMC$ (B)	152
Figure 77. Schématisation des principaux résultats obtenus sur les suspensions d'illite en milieu basique.	153
Figure 78. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement pour des suspensions d'illite en milieu acide contenant : (A) $C_{AOT}=0$ g/L ; $C_{AOT}=0.5$ g/L ; $C_{AOT}=1$ g/L ; (B) $C_{AOT}=2$ g/L ; (C) $C_{AOT}=3$ g/L.	154
Figure 79. Expérience de l'étude de la stabilité des suspensions de particules d'illite en fonction de la concentration en AOT, en milieu acide, à différents temps. La barre rouge correspond à la force ionique à partir de laquelle l'illite flocule et l'astérisque bleu correspond au début du plateau de l'isotherme d'adsorption.	156
Figure 80. Figures de diffusion 2D et évolution de l'intensité en fonction de l'angle azimutal sur l'anneau de diffusion à $q=0.62 \text{ \AA}^{-1}$, d'une suspension d'illite, à pH 3, $C_{AOT}=0.CMC$ (A) et d'une suspension d'illite, à pH 3, $C_{AOT}=1.5.CMC$ (B)	157
Figure 81. Schématisation des principaux résultats obtenus sur les suspensions d'illite en milieu acide.	158
Figure 82. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement de dispersions de kaolinite à différents pH.	159
Figure 83. Evolution de la contrainte seuil d'écoulement en fonction du pH (A) et évolution de la viscosité sous un cisaillement infini en fonction du pH (B) . Les droites rose et vertes représentent respectivement les valeurs de la viscosité calculée pour une dispersion avec le modèle de Perrin et le modèle d'Einstein.	162

Figure 84. Evolution de la contrainte seuil d'écoulement en fonction du pH et la structure des agrégats de kaolinite associée, d'après l'étude Rand and Melton [56].....	162
Figure 85. Comparaison entre les suspensions de kaolinite en milieu acide (A) et en milieu basique (B).	163
Figure 86. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement de dispersions d'illite à différents pH.....	164
Figure 87. Evolution de la contrainte seuil d'écoulement (A) et de la viscosité sous cisaillement infini (B) en fonction du pH, dans le cas de l'illite. Les droites vertes et rose correspondent respectivement aux valeurs des viscosités déterminées par le modèle d'Einstein et le modèle de Perrin.	165
Figure 88. Évolution de la contrainte seuil d'écoulement (A) et de la viscosité sous cisaillement infini (B) en fonction de la concentration en AOT. Les droites vertes et rose correspondent aux valeurs de la viscosité déterminées respectivement à l'aide des modèles d'Einstein et de Perrin.	166
Figure 89. Evolution de la contrainte seuil d'écoulement (A) et de la viscosité sous cisaillement infini (B) en fonction de la concentration en AOT. Les droites vertes et rose correspondent respectivement à la valeur de la viscosité déterminée à partir des modèles d'Einstein et Perrin.	170
Figure 90. Evolution de la sédimentation des suspensions de la montmorillonite SAz-2 en présence de solutions d'AOT à plusieurs concentrations et à différents pH. Les chiffres notés en blancs sur chaque flacon correspondent au rapport entre la concentration en AOT et la CMC dans l'échantillon.	172
Figure 91. Effet d'une solution de SDBS concentrée à 20.CMC sur la stabilisation d'une suspension d'illite à pH 3.....	173
Figure 92. Simulations de l'évolution de l'intensité en fonction du vecteur d'onde de particules de kaolinite avec des molécules d'AOT adsorbées à la surface en diffusion de neutrons aux petits angles (SANS). Deux modèles ont été simulés : le cas dans lequel les faces basales et les faces latérales sont recouvertes de molécules adsorbées (A) et le cas dans lequel les surfaces latérales uniquement sont recouvertes de molécules adsorbées (B). Les courbes en trait plein correspondent à une monocouche adsorbée à la surface et les courbes en pointillées à une bicouche adsorbée à la surface. Les schémas représentent une coupe des particules (orange) avec la couche de tensioactifs adsorbés autour (bleu).....	179
Figure 93. Diffractogrammes de la kaolinite avant la purification (courbe noire) et après la purification (courbe bleue)	183
Figure 94. Spectres IR de la kaolinite avant la purification (courbe noire) et après la purification (courbe bleue).....	184
Figure 95. Comparaison entre les diffractogrammes de la kaolinite purifiée réalisés à partir de deux préparations différentes : une préparée sur lame orientée séchée à l'air (courbe noire) et l'autre lame orientée saturée à l'éthylène glycol (courbe rouge).....	185
Figure 96. Comparaison entre les diffractogrammes de l'illite purifiée réalisées à partir de deux préparations :une préparée sur lame orientée séchée à l'air (courbe noire) et l'autre lame orientée saturée à l'éthylène glycol (courbe rouge).....	186
Figure 97. Spectre IR de l'AOT.....	193

Figure 98. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide, de l'AOT seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose). Chaque zone A, B, C, D, E a été agrandie sur les figures ci-dessous.	194
Figure 99. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide, de l'AOT seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose) – Zone A de 3740 cm^{-1} à 3540 cm^{-1} . L'image en haut à droite sert de guide afin de montrer la zone sur laquelle on se concentre.	195
Figure 100. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide – Zone B de 3040 cm^{-1} à 2740 cm^{-1}	196
Figure 101. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide – Zone de 1900 cm^{-1} à 1600 cm^{-1}	197
Figure 102. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide, de l'AOT seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose) – Zone de 1200 cm^{-1} à 950 cm^{-1} . L'image en haut à droite sert de guide afin de montrer la zone sur laquelle on se concentre.	198
Figure 103. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide - Zone agrandie de 1125 cm^{-1} à 1055 cm^{-1}	199
Figure 104. A gauche, le tableau répertorie la position du pic de la liaison C - O en fonction de la concentration à l'équilibre de l'échantillon. A droite, la figure représente l'isotherme d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide et les couleurs correspondant aux couleurs des spectres IR de la Figure 103.	200
Figure 105. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide – Zone D de 1300 cm^{-1} à 1100 cm^{-1}	201
Figure 106. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide – Zone E de 1100 cm^{-1} à 900 cm^{-1}	202
Figure 107. Spectres IR des culots secs de l'isotherme d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide, avec le spectre IR de l'AOT seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose)203	
Figure 108. Spectres IR des culots séchés des isothermes d'adsorption de l'AOT sur la kaolinite en milieu acide scindés en différentes zones : de 3740 cm^{-1} à 3540 cm^{-1} (A) ; de 3040 cm^{-1} à 2740 cm^{-1} (B) ; de 1900 cm^{-1} à 1600 cm^{-1} (C) ; de 1200 cm^{-1} à 950 cm^{-1} . Les spectres IR de l'AOT seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose) sont également représentés.	204
Figure 109. Spectre IR du SDBS.....	206
Figure 110. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide, du SDBS seul (courbe noire) et de la kaolinite seule (courbe rose). Chaque zone A, B, C, D a été agrandie sur les figures ci-dessous.	207
Figure 111. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide – Zone A de 3740 cm^{-1} à 3540 cm^{-1}	208
Figure 112. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide – Zone B de 3100 cm^{-1} à 2700 cm^{-1}	208

Figure 113. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide – Zone C de 1750 cm ⁻¹ à 1300 cm ⁻¹	209
Figure 114. Spectres IR des culots après centrifugation lors des isothermes d'adsorption du SDBS sur la kaolinite en milieu acide – Zone D de 1300 cm ⁻¹ à 950 cm ⁻¹	210
Figure 115. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons Kaolinite - AOT en milieu basique, à différentes concentrations en tensioactif.....	212
Figure 116. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons Kaolinite – AOT en milieu acide : C _{AOT} =0 g/L (A) ; C _{AOT} =0.5 g/L (B) ; C _{AOT} =0.7 g/L (C) ; C _{AOT} =1 g/L (D) ; C _{AOT} =2 g/L (E) ; C _{AOT} =3 g/L (F). Les montées correspondent aux points pleins et les descentes aux points vides.....	213
Figure 117. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons Kaolinite – AOT, à pH 7.....	214
Figure 118. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement des suspensions d'illite en milieu basique à différentes concentrations en tensioactifs.	215
Figure 119. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions d'illite à pH 7 avec différentes concentrations en tensioactifs.	215
Figure 120. Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour des suspensions d'illite en milieu acide contenant : (A) C _{AOT} =0 g/L ; C _{AOT} =0.5 g/L ; C _{AOT} =1 g/L ;(B) C _{AOT} =2 g/L ; (C) C _{AOT} =3 g/L.....	216
Figure 121. Evolution de la viscosité en fonction de la contrainte des suspensions d'illite à pH 7 à différentes concentrations en AOT : (A) C _{AOT} =0 g/L, (B) C _{AOT} =0.5 g/L, (C) C _{AOT} =0.7 g/L, (D) C _{AOT} =1 g/L, (E) C _{AOT} =2 g/L, (F) C _{AOT} = 3 g/L. Les symboles carrés représentent les mesures réalisées avec un précisaillage et les symboles ronds les mesures réalisées quelques semaines plus tard sans précisaillage. Les symboles pleins correspondent aux montées et les symboles vides aux descentes.....	218
Figure 122. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 11 et C _{AOT} =0.5 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : z=54.7 correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, z=53.4 correspond à la limite entre le sédiment et la solution.....	221
Figure 123. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 11 et C _{AOT} =0.7 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : z=54.7 correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, z=53 correspond à la limite entre le sédiment et la solution.....	222
Figure 124. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 11 et C _{AOT} =1 g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : z=54.6 correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, z=51.8 correspond à la limite entre le sédiment et la solution.....	223

Figure 125. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 11 et $C_{AOT}=3$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : z=54.7 correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, z=52.8 correspond à la limite entre le sédiment et la solution..... 224

Figure 126. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 11 et $C_{AOT}=5$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : z=54.7 correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, z=52.8 correspond à la limite entre le sédiment et la solution..... 225

Figure 127. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 3 et $C_{AOT}=0.5$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : z=54.5 correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, z=47.6 correspond à la limite entre le sédiment et la solution..... 226

Figure 128. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 3 et $C_{AOT}=0.7$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : z=54.5 correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, z=47.6 correspond à la limite entre le sédiment et la solution..... 227

Figure 129. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 3 et $C_{AOT}=1$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : z=54.5 correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, z=47.6 correspond à la limite entre le sédiment et la solution..... 228

Figure 130. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 3 et $C_{AOT}=3$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : z=54.7 correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, z=41.8 correspond à la limite entre le sédiment et la solution..... 229

Figure 131. Evolution de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde pour une suspension de kaolinite en milieu basique, pH 3 et $C_{AOT}=5$ g/L. Chaque courbe correspond à une hauteur dans le capillaire, le nombre associé à chaque courbe correspond à sa côte en z : z=54.7 correspond au fond du capillaire et lorsque la côte diminue on monte dans le capillaire, z=40 correspond à la limite entre le sédiment et la solution..... 230

Figure 132. Évolution de la sédimentation des particules de kaolinite en présence de différentes concentrations en SDBS à différents pH. Les chiffres sur les flacons en blanc correspondent au rapport entre la concentration en SDBS et la CMC dans chaque flacon. 231

Figure 133. Évolution de la sédimentation des particules d'illite en présence de différentes concentrations en SDBS à différents pH. Les chiffres sur les flacons en blanc correspondent au rapport entre la concentration en SDBS et la CMC dans chaque flacon. 233

Figure 134. Clichés de Cryo-MEB des suspensions de kaolinite : **(A)** KGa2 (150 g/L) – eau ; **(B)** KGa2 (20 g/L) – eau pH 3 ; **(C)** KGa2 (150 g/L) – AOT (3.CMC), pH 3 ; **(D)** KGa2 (20 g/L) – AOT (3.CMC), pH 3 ; **(E)** KGa2 (150 g/L) – AOT (3.CMC), pH 11 236

Figure 135. Expériences de sédimentation de la suspension de kaolinite dans la solution aqueuse d'AOT (A) et de la suspension de kaolinite dans le glycérol (G)	237
Figure 136. Figure de diffusion de la suspension de kaolinite dans le glycérol (à gauche) et de l'intégration de l'intensité en fonction de l'angle azimutal, à $q=0.88 \text{ \AA}^{-1}$ (à droite).	238
Figure 137. Cartographie SAXS d'un capillaire de 1.15 mm de diamètre contenant une suspension de kaolinite (50 g/L) et une solution d'AOT à 5 g/L. les pas en x sont 0.3 mm et les pas en z de 0.1 mm (valeurs arbitraires). Les figure de diffusion sont représentées à gauche (A) et la figure de droite (B) schématise le capillaire, la taille du faisceau (rectangle orange) et les flèches correspondent à la direction moyenne des normales des particules.	240

Table des tableaux

Tableau 1. Classification des minéraux argileux [17]	24
Tableau 2. Formules structurales et origine des argiles étudiées	48
Tableau 3. Caractéristiques des argiles étudiées.....	48
Tableau 4. Les pK de dissociation des sites superficiels de la kaolinite.....	51
Tableau 5. Caractéristiques des molécules organiques étudiées.....	63
Tableau 6. CMC, valeur moyenne de la tension superficielle au plateau et aire occupée par la tête polaire de l'AOT en fonction du pH	67
Tableau 7. Aire par tête polaire de l'AOT issues de la littérature	68
Tableau 8. CMC, valeur moyenne de la tension superficielle et aire occupée par la tête polaire du SDBS en fonction du pH.....	69
Tableau 9. Valeurs des densités électroniques de la molécule d'AOT et du solvant.....	75
Tableau 10. Paramètres caractéristiques des micelles obtenus à l'aide du fit des données expérimentales SAXS.....	76
Tableau 11. Dimensions de la molécule d'AOT issues de la littérature.....	77
Tableau 12. Conditions expérimentales des deux configurations utilisées lors des acquisitions SAXS	110
Tableau 13. Valeurs des distances entre deux feuillets et le vecteur d'onde associé pour la kaolinite et l'illite.	113
Tableau 14. Comportements rhéologiques des suspensions de kaolinite en fonction du pH et de la concentration en AOT.	166
Tableau 15. Synthèse des comportements rhéologiques observés pour les suspensions d'illite à différents pH et différentes concentrations en AOT.	169
Tableau 16. Comparaison des rapports entre le nombre de monomères et le nombre de particules en solution pour les expériences de stabilité de la kaolinite et de l'illite.	173
Tableau 17. Etapes du dosage de tensioactif colorimétrique à la hyamine.....	190

Etude de l'évolution de la structure des minéraux argileux lors de leurs interactions avec des molécules organiques

Les interactions entre les minéraux argileux et les molécules organiques, tels que les tensioactifs, ont des applications dans de nombreux procédés industriels. Dans le domaine pétrolier, par exemple, une des méthodes utilisées afin d'augmenter les quantités de pétrole récupéré est l'injection de produits chimiques (polymères et tensioactifs). Toutefois, les interactions entre entités organiques et minéraux argileux présents au sein des réservoirs peuvent engendrer diverses complications. Une meilleure compréhension des interactions entre minéraux argileux (kaolinite et illite) et tensioactifs (AOT et SDBS) est donc primordiale afin d'anticiper les réactions pouvant se produire au sein du réservoir. L'analyse des isothermes d'adsorption renseigne sur les mécanismes d'interactions qui dépendent fortement du pH. Sur la base des mécanismes identifiés, nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la concentration en tensioactif sur la stabilité de suspensions aqueuses d'illite et de kaolinite en combinant des expériences macroscopiques de suivi temporel de la sédimentation, des mesures rhéologiques et des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Dans le cas de la kaolinite, les mesures macroscopiques révèlent une désagrégation des particules en présence de tensioactif. L'analyse de la structure microscopique des suspensions par SAXS montre un lien fort entre la concentration et l'orientation des particules individuelles au sein des sédiments, qui dépendent fortement du pH et de la concentration en tensioactif anionique. Les comportements des suspensions d'illite sont significativement différents et on n'observe notamment que peu d'orientation des particules au sein des sédiments. L'origine de ces différences semble principalement liée aux différences de taille, de forme et de charge entre ces deux minéraux.

Mots clés : [argiles, kaolinite, illite, tensioactif, AOT, SDBS, adsorption, sédimentation, stabilisation de suspension, désagrégation, rhéologie, SAXS, paramètre d'ordre]

Structural evolution of aqueous suspensions of clay minerals upon interaction with anionic surfactants

Interactions between clay minerals and organic molecules such as surfactants play a major role in numerous industrial processes. For instance, in the oil industry, a commonly used method for increasing oil yield is to inject into the reservoir various organic chemicals, mostly a combination of polymers and surfactants. However, various interactions between such organic species and the clay minerals naturally present in the reservoir rocks sometimes generate numerous detrimental effects. It is then of prime importance to better assess and understand the interactions between clay minerals (kaolinite and illite) and surfactant molecules (AOT and SDBS). Adsorption in aqueous suspensions of both anionic molecules onto the selected clay minerals was studied at different pH using batch adsorption tests and the rest method. A thorough analysis of the obtained adsorption isotherms allows obtaining information about interaction mechanisms that are highly pH-dependent. On the basis of the thus identified mechanisms, we then focused on the influence of surfactant concentration on the stability of aqueous suspensions of kaolinite and illite. Such an analysis was carried out by combining macroscopic observations of the time evolution of sedimentation, rheological measurements and Small Angle X-ray Scattering (SAXS) experiments. In the case of kaolinite, macroscopic measurements reveal particle disaggregation in the presence of surfactant. At the microscopic level, SAXS investigations evidence strong links between volume fraction and particle orientation in the deposits, both parameters being highly dependent on pH and surfactant concentration. The behavior of illite suspensions is significantly different, as very limited orientation is observed in the sediments. Such differences in behavior between both clay minerals could be tentatively assigned to differences in size, shape and charge.

Keywords: [clay minerals, kaolinite, illite, surfactant, AOT, SDBS, adsorption, sedimentation, stabilization, disaggregation, rheology, SAXS, order parameter]