



HAL
open science

Etude de l'effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite

Adel Benchabane, Karim Bekkour

► **To cite this version:**

Adel Benchabane, Karim Bekkour. Etude de l'effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. 39ème Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Oct 2004, Mulhouse, France. pp.201-205. hal-00304350

HAL Id: hal-00304350

<https://hal.science/hal-00304350>

Submitted on 23 Jul 2008

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.

Etude de l'effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite

Adel BENCHABANE, Karim BEKKOUR

*Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, UMR CNRS-ULP 7507
2, rue Boussingault 67000 Strasbourg (France)*

Résumé : Dans cette étude, on cherche, par le biais de mesures granulométriques, à expliquer l'effet de l'ajout d'un polymère anionique (Carboxy Methyl Cellulose de sodium : CMC) sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite. On a montré que pour des suspensions déstructurées et indépendamment de la masse moléculaire du CMC, ce dernier provoque une augmentation du nombre des petites particules. L'histoire mécanique est responsable de la destruction des suspensions, le CMC ne servant qu'à enrober les particules et à empêcher leur agglomération. Dans ce cas, le mécanisme de déstructuration – restructuration dépend du polymère.

Abstract : In this study, we explain by granulometric measurements, the addition of an anionic polymer effect (Carboxy Methyl Cellulose of sodium: CMC) on the rheological behavior of the bentonite suspensions. It was shown that for destructured suspensions and independently of the CMC molecular mass, this last causes an increase of the number of small particles. The mechanical history is responsible for the destruction of the suspensions, the CMC being used only to coat the particles and to prevent their agglomeration; in this case, the mechanism of destructure - reorganization depends on the polymer.

Mots-clé : Bentonite, Carboxy Methyl Cellulose de Sodium, polymère anionique, Rhéologie, Granulométrie

1. Introduction

En raison de leur structure cristalline, les Smectites se caractérisent par une grande capacité d'adsorption des polymères et surfactants [1-3]. L'influence des composés organiques sur le comportement d'écoulement des bentonites est importante dans diverses applications industrielles.

De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude des propriétés colloïdales et/ou rhéologiques de suspensions de bentonite [3, 4] et à l'effet d'additifs comme les électrolytes, les polymères et les surfactants dans des systèmes argile-eau [1-3, 5]. Dans la littérature de ces cinq dernières années, on trouve de nombreux travaux traitant de l'interaction entre les argiles et différents types d'additifs dont les polymères non ioniques [1, 2, 6], les polymères cationiques [7], les surfactants anioniques [5] et les surfactants cationiques [8] alors que l'interaction avec les polymères anioniques est beaucoup moins abordée [9-11].

Dans la présente étude, des mesures rhéologiques et granulométriques ont été effectuées afin d'expliquer la différence de comportement rhéologique entre différents mélanges d'argile et de polymères anioniques et comprendre l'interaction entre les feuillets d'argile et les chaînes polymériques.

2. Expériences

2.1 Présentation des suspensions

L'argile utilisée est une bentonite commerciale (Prolabo) et les polymères du CarboxyMethylCellulose (SIGMA) : CMC grande

viscosité (CMC GV) et CMC faible viscosité (CMC FV). Du point de vue chimique, le CMC est un polymère anionique hydrosoluble. Ceci détermine ses propriétés physiques de base telles que sa solubilité (comportement de dissolution), son comportement rhéologique et son adsorption par les surfaces. Comme d'autres polymères anioniques de masse moléculaire élevée, le CMC est employé pour stabiliser des particules d'argile en raison des interactions électrostatiques entre les chaînes anioniques du polymère et les charges positives de l'argile [2]. La description des polymères utilisés dans la présente étude ainsi que la composition moyenne de la bentonite étudiée sont données dans les tableaux 1 et 2, respectivement.

Pour étudier l'effet des polymères sur le comportement rhéologique, une suspension de bentonite (sans polymère) et des mélanges bentonite-CMC à différentes concentrations ont été préparés. La suspension de bentonite sans polymère est préparée en dispersant la poudre de bentonite dans de l'eau distillée avec une concentration constante de 5%. Elle sera appelée dans la suite de cet article : *suspension de bentonite de base* et servira de référence pour la comparaison avec les mélanges argile-polymère. Pour préparer les mélanges bentonite-CMC (GV et FV), la poudre de bentonite est ajoutée à une solution de polymère préalablement préparée à la concentration voulue.

Les suspensions obtenues sont agitées en continu pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Ensuite, pour s'assurer que l'état d'équilibre est atteint, une courbe d'écoulement est tracée toutes les 24 heures après 1 heure d'agitation. On considère

Description du polymère	CMC FV	CMC GV
Numéro de série (SIGMA)	C 5678	C 5013
Masse moléculaire [kDa]	90	700
Degré de substitution	0.65-0.90	0.65-0.85

Tableau 1 : Description des polymères.

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO
%	60	15	1	4	2
Avec : 15% de perte par calcination et 3% d'alcalins et divers					

Tableau 2 : Composition moyenne de la bentonite utilisée.

que l'équilibre est atteint lorsque deux courbes d'écoulement successives se superposent. Toutes les suspensions étudiées ont montré un équilibre au bout d'une dizaine de jours. Afin de travailler sur des suspensions ayant la même histoire mécanique, le protocole retenu est le suivant : 24 heures d'agitation continue puis 1 heure quotidienne durant 15 jours. Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, tous les échantillons sont agités pendant 1 heure avant d'effectuer les mesures granulométriques et rhéologiques.

En outre, de nombreuses études ont montré que la stabilité des suspensions d'argile est sensible à la variation de pH [3, 13]. Dans notre cas, toutes les suspensions étudiées ayant un pH quasi-constant (9.6 à 9.9), nous n'introduisons pas son effet dans l'interprétation de nos résultats.

2.2 Appareillages utilisés

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été mesurées en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000) avec une géométrie de mesure de type plan-cône (6 cm, 4°). Afin d'éviter les problèmes d'évaporation au cours des manipulations, le dispositif de mesure est placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau. Les surfaces du cône et du plan ont été enduits d'une fine couche de colle en aérosol, puis une fine couche de poudre de bentonite y a été pulvérisée. Ce procédé permet de minimiser les effets de glissements aux parois. Pour minimiser les erreurs de mesures dues aux variations brusques d'inertie du système de mesure, toutes les courbes d'écoulement ont été tracées suivant des rampes montantes de 0.033 Pas/s.

Des mesures granulométriques ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre (MALVERN Mastersizer 2000) pouvant mesurer des diamètres de particules compris entre 0,02 à 2000 µm.

3. Résultats expérimentaux

De nombreuses études expérimentales [3, 12] ont montré que le comportement rhéologique des suspensions eau-argile, particulièrement les fluides de forage, peut être décrit par une loi de puissance de type Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0(\lambda) + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

où k est l'indice de consistance, n l'indice d'écoulement et τ_0 la contrainte seuil qui dépend de l'état structural de la suspension traduit par le paramètre λ . Ce dernier caractérise l'évolution du fluide en fonction du temps, $\lambda = 0$ correspond à une structure totalement déstructurée et $\lambda = 1$ une structure rigidement connectée.

Sur la figure 1, on peut observer l'effet de la présence du polymère sur le comportement rhéologique de la suspension de bentonite. Toutes les courbes d'écoulement obtenues peuvent être décrites par le modèle d'Herschel-Bulkley avec une faible contrainte seuil, notamment pour la suspension de bentonite de base (0% CMC) et le mélange bentonite-CMC FV. Notons également l'augmentation drastique de toutes les propriétés rhéologiques de la suspension de bentonite (y compris la contrainte seuil) obtenue avec l'addition du CMC GV.

Ceci s'explique facilement par les courbes viscosité v_s vitesse de cisaillement des solutions de CMC GV et FV à 0.2, 0.5 et 1% dans de l'eau distillée (figure 2). On y observe d'une part, qu'à concentration égale, la viscosité apparente des solutions CMC GV est plus élevée que celle des solutions CMC FV et que, d'autre part, l'augmentation de la viscosité avec la concentration en CMC est plus marquée avec le CMC GV. Cette tendance se retrouve de manière très nette dans le comportement rhéologique des mélanges bentonite-CMC (voir figures 3 et 5).

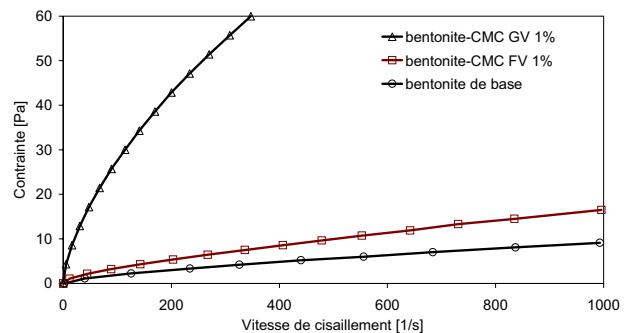


Figure 1 : Rhéogrammes de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-CMC (GV et FV).

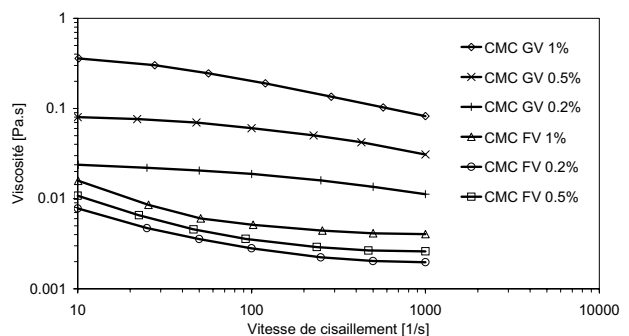


Figure 2 : Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement. Solutions aqueuses de CMC (GV et FV).

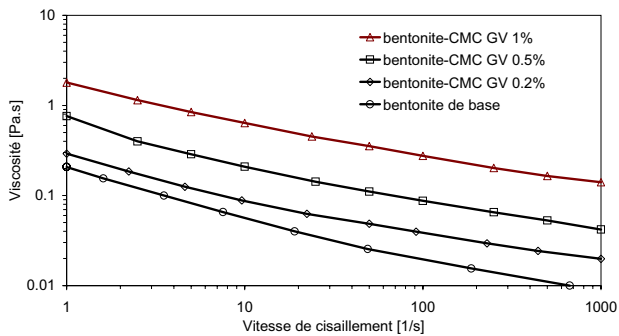


Figure 3 : Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement. Suspension de bentonite de base et mélanges bentonite-CMC GV.

Sur la figure 3 sont représentées les courbes d'évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations en polymère (CMC GV à 0, 0.2, 0.5 et 1%). On y observe, comme prévu, que la viscosité augmente avec la concentration en polymère.

Pour étudier l'interaction entre les particules de bentonite et les chaînes de polymère, parallèlement aux mesures rhéologiques, nous avons effectué une analyse de la distribution granulométrique des différentes suspensions étudiées. Les courbes de la figure 4a montrent que la présence du polymère CMC GV, même à faible concentration, provoque une augmentation du nombre de particules de petites tailles et réduit le pourcentage des grandes particules. La même tendance est observée pour les concentrations plus élevées (0.5 et 1%, figure 4b). De plus, des particules, plus grandes que celles présentes dans la suspension de base, sont observées (>100 μm). Il s'agirait de particules d'argile (ou agglomérats) enrobées par le polymère dont la structure est suffisamment ferme pour résister au cisaillement induit par l'agitation quotidienne pendant 15 jours.

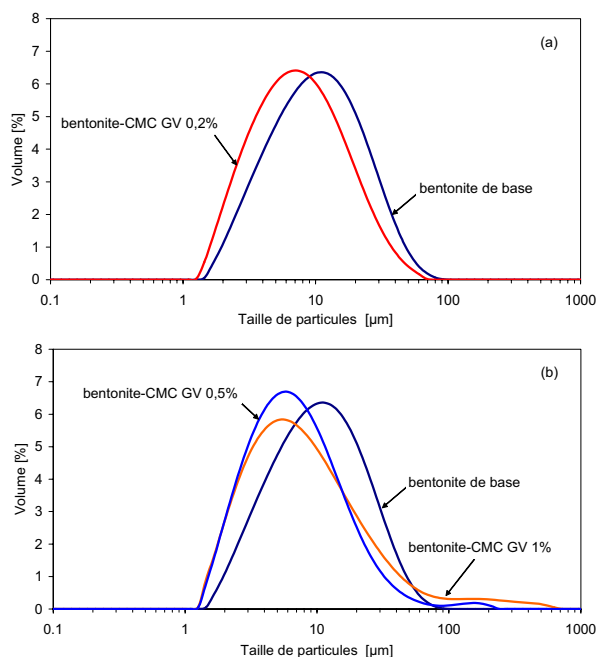


Figure 4 : Distribution de tailles des particules pour la suspension de base et les mélanges bentonite-CMC GV.

Des mesures similaires ont été effectuées sur les mélanges bentonite-CMC FV. La figure 5 montre l'évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations en polymère (CMC FV à 0, 0.2, 0.5 et 1%).

Comme pour le CMC GV, la viscosité apparente augmente avec la concentration en polymère. Néanmoins, cette augmentation est moins nette qu'avec le CMC GV, tout comme nous l'avions déjà relevé avec les solutions de CMC GV ET FV dans l'eau distillée (figure 2). On peut en conclure que le comportement rhéologique des mélanges argile-polymère dépend fortement du type et de la structure du polymère ajouté.

Les distributions granulométriques pour les mélanges à différentes concentrations en CMC FV sont données sur la figure 6. Comme le CMC GV, les mesures granulométriques ont montré que la présence du polymère provoque un déplacement vers les petites tailles. Par contre, on n'observe pas l'apparition des grandes particules (de tailles supérieures à 100 μm), même à des concentrations plus élevées (3%). On admet généralement que la viscosité des émulsions et des suspensions est d'autant plus élevée que la taille des particules diminue, ce qui semble bien confirmé par nos résultats expérimentaux dans le cas de mélanges d'argile et de polymères. On pourrait interpréter ce résultat par l'état structural du polymère moins ferme que le précédent (CMC GV), ce qui conduit à des viscosités beaucoup plus faibles dans les mélanges.

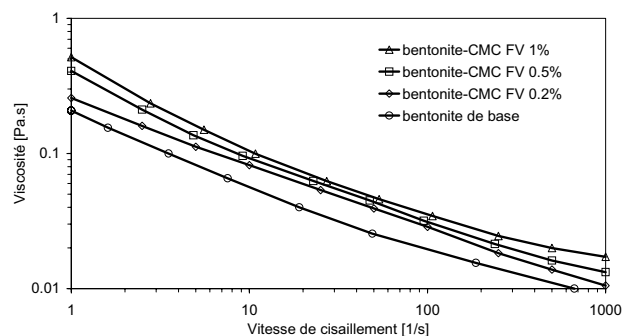


Figure 5 : Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement. Suspension de bentonite de base et mélanges bentonite-CMC FV.

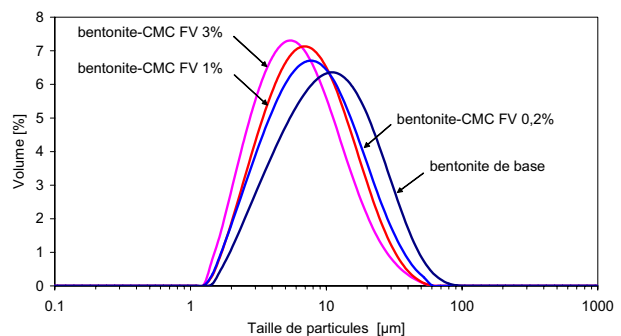


Figure 6 : Distribution de tailles des particules pour la suspension de base et les mélanges bentonite-CMC FV.

4. Discussion

Lorsque on ajoute un polymère à une suspension d'argile, les interactions mènent à l'adsorption du polymère par les surfaces d'argile. Ce phénomène physique de fixation des chaînes de polymère sur les surfaces de particules d'argile se fait par segments de chaînes appelés "trains". Entre deux trains consécutifs, ces macromolécules forment une "boucle". Le segment de chaîne situé avant le premier train ou après le dernier est appelé "queue" (figure 9a) [14].

L'adsorption dépend de la flexibilité et des dimensions des chaînes de polymère qui sont étroitement liées à la structure chimique moléculaire, aux répulsions entre les groupes chargés sur la chaîne, à la densité de charge du polymère, et à la concentration ionique du milieu. Les interactions pendant l'adsorption ne sont qu'un résultat d'une concurrence entre les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogéniques et les forces électrostatiques d'attractions ou de répulsion [15].

Dans le cas des mélanges bentonite-CMC, on peut classer les interactions en deux grands groupes : une interaction de type électrostatique entre les chaînes anioniques de polymère et les charges positives existant sur les bords des particules d'argile et une interaction entre les charges négatives d'argile et le polymère anionique par l'une des trois possibilités suivantes : (i) l'échange ionique se produit entre les ions OH⁻ des surfaces d'argile et la partie anionique du polymère, (ii) des liaisons hydrogéniques peuvent se former entre les particules d'argile et les chaînes de polymère ou (iii) le cation Ca²⁺ peut établir des ponts électrostatiques entre la partie anionique du polymère et la surface de la particule d'argile [5].

Partant d'une revue bibliographique sur le sujet [3, 6, 15-17] et en se basant sur :

- l'état structural des suspensions de bentonite de base qui ne peuvent se présenter que sous la forme d'agglomérats restructurés au repos et déstructurés sous cisaillement (figure 7b),
- les différents types possibles d'interactions bentonite-CMC et
- les résultats de l'étude granulométrique,

on propose sur la figure 7c une représentation schématique des interactions bentonite-CMC.

On montre un agglomérat de bentonite avant et après cisaillement suivant un plan donné. Le CMC enrobe les surfaces libres des nouveaux petits agglomérats résultant du cisaillement. Ce qui est en accord avec les résultats granulométriques de la présente étude. D'un autre point de vue, le polymère empêche la ré-agglomération des particules d'argile par le mécanisme habituel, ses chaînes restant entre les particules d'argile, ce qui rend la suspension argile-

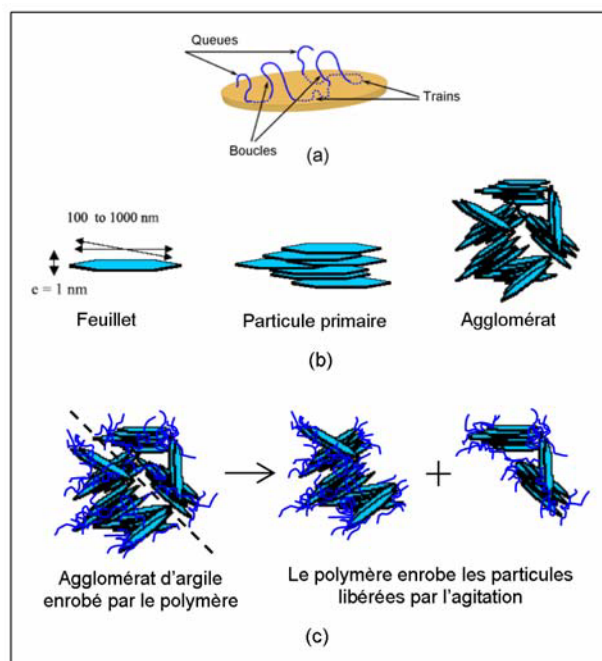


Figure 7 : a) Fixation d'une chaîne de polymère sur une surface de particules d'argile [14]. b) Représentation schématique de l'organisation multi-échelle de la montmorillonite [17]. c) Schéma représentatif des particules d'argile enrobées par le polymère.

polymère très dépendante de l'état structural du polymère. Cela explique la faible viscosité obtenue en ajoutant le CMC FV à la suspension de bentonite, et l'augmentation de la viscosité pour le CMC GV.

5. Conclusion

L'utilisation de deux différents types de CMC pour la préparation des mélanges bentonite-CMC nous a permis d'étudier les interactions argile - polymère sur la base des résultats des études rhéologiques et granulométriques. On a établi que l'apparition des petites particules, après l'ajout du CMC, est due principalement à l'histoire mécanique de la suspension (agitation, cisaillement). Le polymère enrobe chaque particule d'argile libérée du flocculat et empêche la ré-agglomération de l'argile. Dans ce cas, la déstructuration et la restructuration dépendent fortement du polymère et de son état structural, ce qui explique l'effet stabilisant du CMC FV et l'effet dopant du CMC GV en terme de viscosité.

Références

- [1] S. H. Chang, R. K. Gupta, and M. E. Ryan. Effect of the adsorption of polyvinyl alcohol on the rheology and stability of clay suspensions. *J. Rheol.*, 36, 273-287 (1992).
- [2] S. Simon, D. Le Cerf, L. Picton, G. Muller. Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: a SEC-MALLS study of molar masses influence. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 203, 77-86 (2002).

- [3] P. F. Luckham, Sylvia Rossi. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 82, 43-92 (1999).
- [4] P. CORVISIER. *Ecoulement de fluides thixotropes dans des conduites droites ou présentant des singularités*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, France (2001).
- [5] T. Yalçın, A. Alemdar, Ö.I. Ece, N. Güngör. The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants. *Mater. Lett.*, 57, 420-424 (2002).
- [6] S. İsci, E. Günister, Ö.I. Ece, N. Güngör. The modification of rheologic properties of clays with pva effect, *Mater. Lett.*, 58, 1975– 1978 (2004).
- [7] Jörn Dau and Gerhard Lagaly. Surface Modification of Bentonites. II. Modification of Montmorillonite with Cationic Poly(ethylene oxides). *CROATICA CHEMICA ACTA*, 71 983-1004 (1998).
- [8] M. Janek, G. Lagaly. Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study. *Colloid Polymer Sci.*, 281, 293-301 (2003).
- [9] Christopher Breen. The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites. *Appl. Clay Sci.*, 15, 187-219 (1999).
- [10] Sébastien Simon, Didier Le Cerf, Luc Picton, Guy Muller. Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: a SEC–MALLS study of molar masses influence. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 203, 77–86 (2002).
- [11] L.M. Zhang, Y.B. Tan, Z.M. Li. New water-soluble ampholytic polysaccharides for oilfield drilling treatment: a preliminary study. *Carbohydrate Polymers*, 44, 255-260 (2001)
- [12] A. Besq, C. Malfroy, A. Pantet, P. Monnet, D. Righi. Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds. *Appl. Clay Sci.*, 23, 275-286 (2003)
- [13] M. Benna, N. Kbir-Ariguib, A. Magnin, and F. Bergaya. Effect of pH on Rheological Properties of Purified Sodium Bentonite Suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 218, 442-455 (1999).
- [14] Philippe MONGONDRY. *Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs*. Thèse de doctorat, Université du Maine - Le Mans, France (2003).
- [15] O. M'bodj, N. Kbir Ariguib, M. Trabelsi Ayadi and A. Magnin. Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay–water–electrolyte–xanthan. *J. Colloid Interface Sci.*, 273, 675–684 (2004)
- [16] S. Lin-Gibson , H. Kim , G. Schmidt , C. C. Han and E. K. Hobbie. Shear-induced structure in polymer–clay nanocomposite solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 274, 515–525 (2004).
- [17] L. Le Pluart, J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley, J.-F. Gerard. Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors. *Appl. Clay Sci.*, 25, 207–219 (2004)