

## Etude comparative des propriétés rhéologiques de mélanges bentonite-PEO de différentes masses moléculaires

Koblan Wilfried Ebagninin, Adel Benchabane & Karim Bekkour

Institut des Mécaniques des Fluides et des Solides (IMFS)  
UMR CNRS-ULP 7507  
2, rue Boussingault 67000 Strasbourg  
bekkour@imfs.u-strasbg.fr

### Résumé :

*Le but de ce travail est d'étudier l'effet d'un polymère non ionique, utilisé généralement dans la formulation des boues de forage, sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. Des mesures rhéologiques, granulométriques et zétamétriques ont été effectuées sur une suspension de bentonite, des solutions de PEO (polyéthylène oxyde de masse moléculaire de  $4 \cdot 10^6$ ,  $4 \cdot 10^5$  et  $10^5$  g/mol) et des mélanges bentonite-PEO à différentes concentrations de polymères. L'étude a révélé une forte augmentation (d'autant plus importante que la concentration et le poids moléculaire du PEO augmentent) de la viscosité, de la contrainte seuil et des propriétés viscoélastiques de la suspension argileuse. L'origine de ce changement de comportement a été discutée sur la base de l'étude zétamétrique et granulométrique. Cette dernière a mis en évidence des liaisons pont assurées par les chaînes de polymères entre les particules de bentonite.*

### Abstract:

*The goal of the present work is to investigate the effect of a non-ionic polymer, generally used in the formulation of drilling fluids, on the rheological behavior of bentonite suspensions. Rheological, granulometric and zetametric measurements were carried out on a bentonite suspension, PEO solutions (polyethylene oxide, molecular weight of  $4 \cdot 10^6$ ,  $4 \cdot 10^5$  et  $10^5$  g/mol) and bentonite-PEO mixtures at different PEO concentrations. The study revealed a strong increase of the viscosity, the yield stress and the viscoelastic properties of the bentonite suspension. The origin of this rheological behavior change was discussed on the basis of the zetametric and granulometric results and could be explained by the bridge network ensured by the polymer chains between the bentonite particles.*

### Mots-clefs :

**Rhéologie ; bentonite ; polyéthylène oxyde (PEO)**

### 1 Introduction

Les systèmes bentonite-polymères sont couramment utilisés dans de nombreuses applications industrielles, notamment dans la formulation des fluides de forage. Les propriétés de ces boues argileuses à base d'eau sont largement modifiées par la présence de polymères, de tensioactifs ou d'électrolytes. Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux traitant les systèmes "eau-argile-additif" où l'additif est souvent un polymère non ionique. En s'intéressant aux interactions particule-additif, les auteurs couplent souvent des mesures rhéologiques à des techniques physicochimiques (Diffraction par rayons X, spectrométrie infrarouge, etc.) [Luckham et Rossi (1999), Rossi et al. (2003), Rossi et al. (2003), Alemdar et al. (2005)]. Des travaux antérieurs menés à l'IMFS ont permis d'établir une synthèse bibliographique sur la microstructure et la caractérisation colloïdale et rhéologique des suspensions de bentonite sans

et avec l'ajout de polymères/tensioactifs. Des mesures rhéologiques, granulométriques et de diffraction par rayons X, ont permis d'approfondir la compréhension du caractère rhéologique des mélanges eau-bentonite-polymères anioniques (CMC, SDS, xanthane) et la nature des interactions particule-particule et particule-additif anionique [Benchabane (2006), Benchabane et Bekkour (2006)].

Le but principal de ce travail est d'étudier l'effet sur le comportement rhéologique de l'ajout simultané d'additifs de natures différentes à des systèmes "eau-bentonite"..

Dans le présent travail, nous nous contentons d'étudier un seul type d'additif. Il s'agit du polyoxyde d'éthylène (PEO), un polymère non ionique de chaîne linéaire  $-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-$ , souvent utilisé dans la formulation des fluides de forage. L'objectif de cet article est, d'une part, d'étudier l'influence du PEO à différents poids moléculaires sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite et, d'autre part, d'interpréter ce comportement macroscopique par le biais de l'étude de la microstructure (avant et après l'ajout de polymère) sur la base des résultats des mesures granulométriques et zétamétriques.

## 2 Matériels et Méthodes

### 2.1 Matériaux et appareillages

L'argile utilisée est une bentonite commerciale (VWR Prolabo). Le polymère, le polyéthylène oxyde (PEO), est hydrosoluble, de différentes masses moléculaires :  $10^5$ ,  $4.10^5$  et  $4.10^6$  g/mol.

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été mesurées à une température maintenue constante à 20°C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000). Les géométries de mesure choisies sont : *i.* plan-cône (6cm, 1°) pour les solutions de polymères, *ii.* plan-cône (6cm, 2°) pour les suspensions de bentonite et les mélanges bentonite-PEO de faibles poids moléculaires ( $10^5$  g/mol) et *iii.* plan-plan (6cm), pour les mélanges de poids moléculaires élevés. Afin d'éviter les problèmes d'évaporation au cours des manipulations, le dispositif de mesure a été placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau.

Les mesures granulométriques ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre (MALVERN Mastersizer 2000) pouvant mesurer des diamètres de particules compris entre 0,02 et 2000  $\mu\text{m}$ . Notons que ces résultats ne seront pas présentés dans ce papier (voir notamment Ebagninin et al. (2006) pour les détails) mais seront utilisés pour l'interprétation des comportements rhéologiques. Les tests zétamétriques ont été réalisés avec un zétamètre (Zetasizer nanoZS de Malvern).

### 2.2 Mode préparatoire

Pour étudier l'influence de l'ajout du PEO sur la rhéologie du système bentonite-eau, une suspension de bentonite (sans additif), des solutions de PEO et des mélanges bentonite-PEO à différentes concentrations et à différents poids moléculaires ont été préparés.

La préparation des solutions de PEO a été réalisée en utilisant de l'eau déminéralisée à température ambiante. Le polymère est dissout sous agitation magnétique durant 48 heures. Le mode préparatoire des suspensions à base d'argile a été établi dans des études antérieures pour obtenir des résultats reproductibles [Benchabane (2006), Ebagninin et al. (2006)] : Une suspension de bentonite sans additif (suspension de référence ou de base) est préparée par dispersion de la poudre de bentonite dans de l'eau distillée à une concentration de 5%. L'homogénéisation est obtenue par agitation magnétique en continu pendant 4 heures puis la suspension est laissée au repos pendant 24h pour obtenir un bon gonflement de l'argile.

La préparation des mélanges eau-bentonite-polymères consiste à ajouter progressivement le PEO, à la concentration voulue, dans la suspension de bentonite de base. Le mélange est agité

par la suite en continu pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Ainsi, toutes les mesures présentées dans cet article sont réalisées sur des mélanges âgés de 7 à 10 jours avec une histoire mécanique d'une heure d'agitation quotidienne après les 24 heures d'homogénéisation.

Avant d'effectuer les mesures (rhéologiques, granulométriques et zétamétriques), chaque suspension est agitée magnétiquement pendant une heure. Pour obtenir une meilleure homogénéisation des mélanges sous la géométrie de mesure, tous les fluides étudiés ont été systématiquement soumis aux mêmes conditions avant le test : Après la mise en place de l'échantillon (solution de polymère ou mélanges bentonite-PEO), on applique un cisaillement, de  $10\text{s}^{-1}$  durant 2 minutes, suivi par un repos de 2 minutes.

Par ailleurs, une étude bibliographique a montré que le pH d'une suspension argileuse est un paramètre déterminant de la charge électrique sur les surfaces des particules. Donc, un changement de pH modifiera la structure de la suspension et par conséquent, son comportement macroscopique [Benchabane (2006)]. De ce fait, nous avons contrôlé systématiquement le pH de nos suspensions (entre 9,3 et 10,5). Dans ce cas, les faces et les bords des particules argileuses sont chargés négativement, ce qui donne une première indication sur la microstructure de nos suspensions [Durán et al. (2000), Benchabane et Bekkour (2006)].

### 3 Résultats et discussion

#### 3.1 Caractérisation rhéologique du polymère

La figure 1 présente les rhéogrammes de la solution de PEO à différentes concentrations pour les trois poids moléculaires étudiés. Tous les rhéogrammes ont été obtenus en suivant la même rampe montante de contrainte ( $0,033\text{ Pa/s}$ ). Nous remarquons une augmentation de la viscosité en fonction de la concentration du polymère et du poids moléculaire. Le comportement des solutions de PEO à faible poids moléculaire est quasi-newtonien (fig. 1a). En augmentant la masse moléculaire du PEO, on observe un comportement rhéoépaississant qui s'accroît avec la concentration et la masse moléculaire du polymère (fig. 1b et 1c). Ce comportement typique aux solutions de polymères peut être décrit d'une manière satisfaisante par le modèle de Cross :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^m} \quad (1)$$

où  $\eta_0$  est la viscosité à cisaillement nul,  $\eta_\infty$  est la viscosité à cisaillement infini, et  $\lambda$  est un temps caractéristique de relaxation.

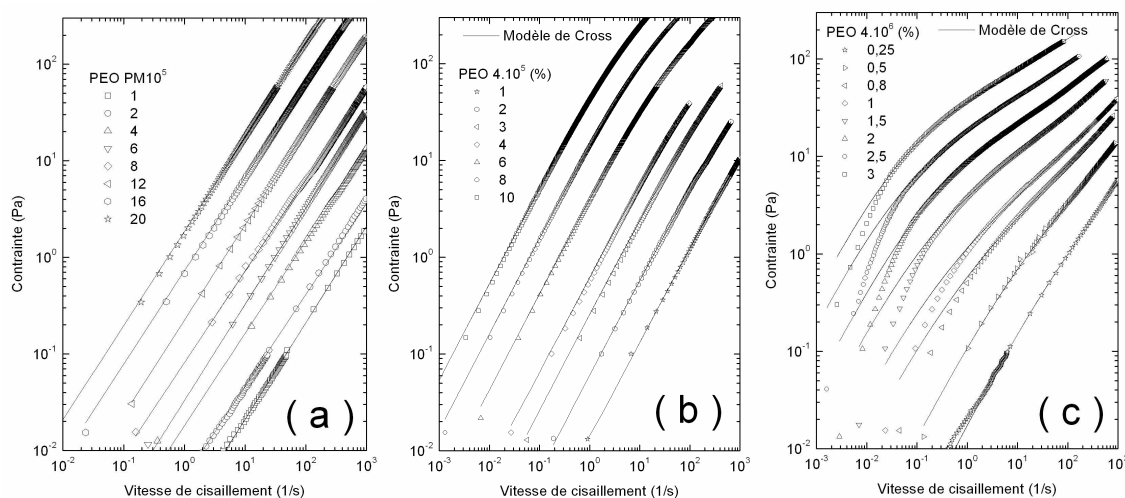


FIG. 1 – Rhéogrammes des solutions de PEO à différentes concentrations et de différents poids moléculaires.

Pour mieux comprendre la structure interne des solutions, nous avons réalisé des tests en régime dynamique. Il s'agit de mesurer le module élastique,  $G'(\omega)$ , et le module visqueux,  $G''(\omega)$ , sur une gamme de fréquence allant de  $10^{-2}$  à 10 Hz. La contrainte appliquée est de 0,018 Pa pour les solutions de PEO à  $10^5$  et  $4.10^5$  g/mol ; et de 1,3 Pa pour les solutions à  $4.10^6$  g/mol. Ces deux contraintes ont été bien choisies dans le domaine de la viscoélasticité linéaire.

Les figures 2a, 2b et 2c représentent la variation des modules  $G'$  et  $G''$  en fonction de la concentration de PEO à différentes masses moléculaires. Nous remarquons sur ces figures que les paramètres viscoélastiques augmentent en fonction de la fréquence, de la concentration et du poids moléculaire de polymère. Pour les solutions de PEO de poids moléculaires de  $10^5$  et  $4.10^5$  g/mol,  $G'$  est inférieur à  $G''$  sur toute la gamme de fréquences étudiées, ce qui indique la prépondérance de sa nature visqueuse. Par contre, le PEO à  $4.10^6$  g/mol présente un croisement de  $G'$  et  $G''$  à des concentrations de plus en plus faibles lorsque on augmente la fréquence. Ce changement de comportement pourrait s'expliquer par l'accentuation des interactions entre les chaînes polymériques avec l'augmentation de la fréquence. Ceci se traduit par la prépondérance aux faibles fréquences de la nature visqueuse de la solution de polymère (fig. 2a et 2b). Par contre, les fortes fréquences sont associées à des interactions qui deviennent de plus en plus rigides à cause des enchevêtrements entre les chaînes polymériques (fig. 2c).

### 3.2 Caractérisation du mélange argile-polymère

Les figures 3 montrent les courbes d'écoulement de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-PEO (de poids moléculaires  $10^5$ ,  $4.10^5$  et  $4.10^6$  g/mol). Tous les rhéogrammes ont été obtenus en suivant la même rampe montante de contrainte (0,033Pa/s). Nous remarquons que l'ajout de faibles concentrations de PEO pour les poids moléculaires importants change considérablement le comportement rhéologique de la suspension de base. On note l'apparition d'une contrainte seuil pour toutes les suspensions, ce qui montre que la nature structurale des mélanges est très différente des solutions de PEO et de la suspension de base. Nous remarquons également sur la figure 3a une augmentation de la viscosité pour une concentration de PEO de 0,01% suivie d'une diminution pour les autres concentrations.

Les figures 4 présentent les résultats des essais dynamiques montrant la variation des modules élastiques  $G'$  et visqueux  $G''$  en fonction des concentrations de PEO étudiées et pour différents poids moléculaires. Les contraintes appliquées sont de 0,018 Pa pour la bentonite de

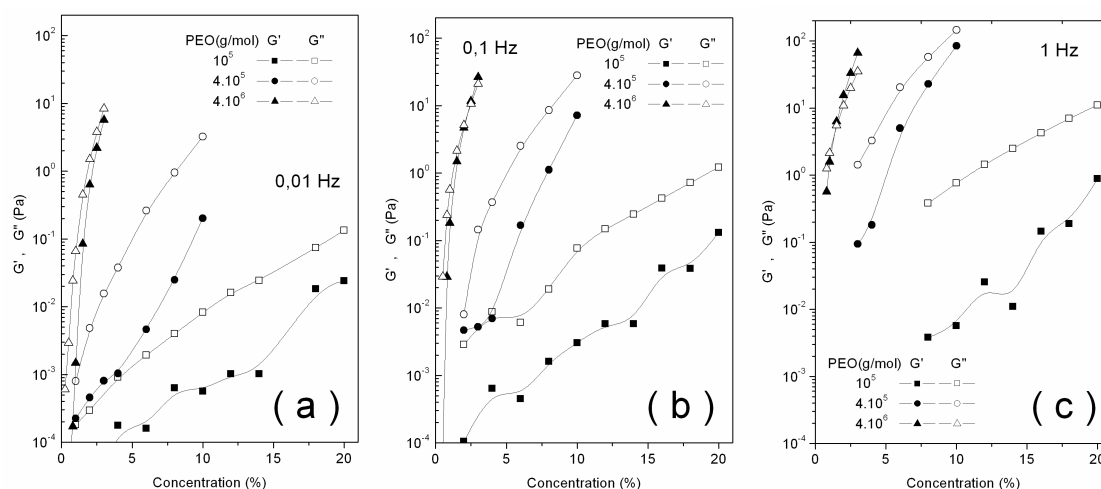


FIG. 2 – Module de conservation et de perte pour des solutions aqueuses de PEO en fonction de la concentration à différents poids moléculaires.

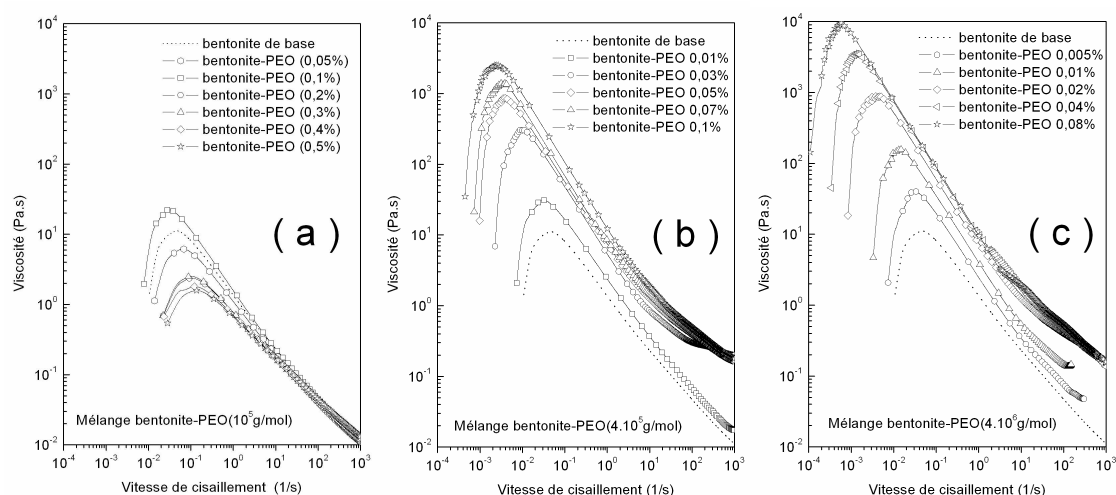


FIG. 3 – Rhéogrammes de la suspension de base et du mélange bentonite-PEO à différentes concentrations et de différents poids moléculaires.

base et de 0,018 à 3 Pa pour les mélanges. Nous remarquons que les modules de conservation et de perte sont affectés par la fréquence et augmentent remarquablement avec la concentration du PEO et du poids moléculaire, contrairement au PEO de faible poids moléculaire où on observe une diminution des paramètres viscoélastiques.

Le changement de comportement rhéologique observé sur les figures 3 et 4 pourrait être dû aux relations microstructurales entre les chaînes polymériques et les particules de bentonite. En effet, les polymères non ioniques peuvent enrober les particules d'argiles ou peuvent pénétrer entre les couches des particules argileuses [Alemdar et al. (2005)]. Dans une étude antérieure, sur les mélanges bentonite-PEO de poids moléculaire de 4.106 g/mol (fig. 3c et 4c), nous avons montré que ce changement est dû à une forte floculation. Cela a été mis en évidence par des mesures granulométriques [Ebagninin et al. (2006)]. Cette augmentation des propriétés rhéologiques s'accroît en augmentant la concentration du polymère. Dans ce cas, le PEO assure des interconnexions entre les particules d'argile en rendant le système plus résistant au cisaillement. Des études plus poussées en diffraction par rayon X pourraient préciser la nature de ce comportement rhéologique.

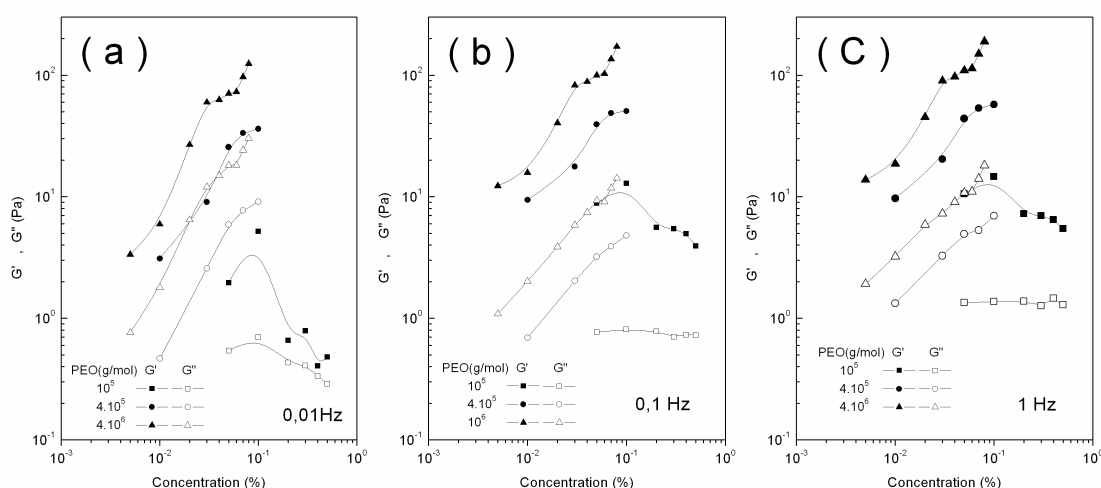


FIG. 4 – Module de conservation et de perte du mélange bentonite-PEO en fonction des différentes concentrations et de différents poids moléculaires.

Les mesures zétamétriques sur ces suspensions ont montré que, même si le système devient plus consistant après l'ajout du polymère, le mélange bentonite-PEO ne perd pas sa stabilité et le potentiel zêta reste dans la fourchette de -45 à 40 mV.

#### 4 Conclusions

Dans la présente étude, nous avons étudié l'effet de l'addition du polyéthylène oxyde (PEO), polymère non ionique de différents poids moléculaires, sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite de base (5%). Des mesures rhéologiques en écoulement et en régime dynamique ont permis d'établir que le PEO de poids moléculaire élevé ( $4 \cdot 10^6$ ), et à des faibles concentrations (moins de 0,1%) provoque une forte augmentation de la viscosité, de la contrainte seuil et des propriétés viscoélastiques de la suspension de base. Par contre, l'ajout du PEO de faible poids moléculaire entraîne une diminution des paramètres rhéologiques.

Cette réponse rhéologique, fortement viscoélastique, est attribuée à la formation d'une structure en réseau, correspondant à des ponts de polymère entre les particules d'argile. Nous avons montré que l'utilisation d'un protocole de mesures granulométriques adéquat peut être déterminant dans la mise en évidence de ces liaisons ponts. Cela semble évident en observant la distribution des tailles moyennes des particules des mélanges bentonite-polymères de poids moléculaires élevés (de 0 à 0,08% de PEO).

#### Références

- Alemdar, A., N. Güngör, O. I. Ece & O. Atici 2005 The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG. *J. Mater. Sci.* **40**, 171-177.
- Benchabane, A. 2006 Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat de l'ULP de Strasbourg, p. 169.
- Benchabane, A. & K. Bekkour 2006 Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions. *Rheologica Acta.* **45**, 425-434.
- Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo & F. Gonzalez-Caballero 2000 Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science.* **229**, 107-117.
- Ebagninin, K. W., A. Benchabane & K. Bekkour 2006. L'empreinte "pont de polymère" sur le comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO. 41<sup>ème</sup> Colloque du GFR, pp. 271-274. Cherbourg, 18-20 octobre.
- Luckham, P. F. & S. Rossi 1999 Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science.* **82**, 43-92.
- Rossi, S., P. F. Luckham, N. Green & T. Cosgrove 2003 NMR solvent relaxation studies of Na<sup>+</sup>-montmorillonite clay suspensions containing non-ionic polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **215**, 11-24.
- Rossi, S., P. F. Luckham & T. F. Tadros 2003 Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na<sup>+</sup>-montmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer ethyleneoxide and polypropylene oxide-polyethylene oxide ABA copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* **215**, 1-10.