

# Expérience d'exfoliation d'une bentonite par un polyéthylène oxyde en solution aqueuse

M. GARECHE<sup>a,b</sup>, A. ALLAL<sup>a</sup> & N. ZERAIBI<sup>b</sup>

a. IPREM-EPCP (UMR 5254), Université de Pau et des pays de l'adour, Hélioparc, 2 avenue Pierre Angot  
64053 Pau cedex 9 (France)

b. FHC, Laboratoire génie physique des hydrocarbures, Université M'hamed Bougara Boumerdes (Algérie)

## Résumé :

*Cette étude porte sur le comportement rhéologique des boues de forage. Les formulations de ces fluides donnent des suspensions colloïdales complexes. Ces suspensions possèdent de nombreux composants interagissant entre eux. L'influence des interactions rend difficile la description des propriétés rhéologiques. Dans ce travail, nous avons étudié des suspensions simples de trois composants l'eau, la bentonite et un polymère. En théorie, les nanoparticules de bentonite devraient augmenter toutes propriétés physiques (viscosité, module) des mélanges. Malheureusement, la dispersion de ces plaquettes est problématique. Notre objectif, ici, est de déterminer les conditions physiques d'une exfoliation de la bentonite par un polymère (le Polyéthylène oxyde).*

## Abstract :

*This study concerns the rheological behaviour of the drilling muds. The formulations of these fluids give complex colloidal suspensions. These suspensions have many components which interact between them. The influence of the interactions makes difficult the description of the rheological properties of the suspensions. In this work, we have studied simple suspensions of three components (water, the bentonite and a polymer). In theory, the bentonite nanoparticles should increase all physical properties (viscosity, module) of the mixtures. Unfortunately, the dispersion of these particles is problematic. Our objective, here, is to determine the physical conditions of an exfoliation of bentonite by a polymer (Polyethylene oxide).*

**Mots clefs :** Rhéologie des suspensions, bentonite, montmorillonite, polyéthylène oxyde (PEO)

## 1 Introduction

Le comportement rhéologique des boues de forage est un point majeur pour leur mise en œuvre. Pendant le forage du puits, ce fluide joue un rôle à la fois physique, chimique et mécanique. En effet, les objectifs de ces formulations sont : (i) de minimiser la viscosité de la suspension sous écoulement dans les canalisations et le puits. (ii) d'optimiser la contrainte seuil et le temps de gélification pour éviter que les roches en suspension dans le fluide de forage ne retombent au fond du puits s'il y a arrêt du forage. (iii) d'avoir un produit suffisamment consistant pour colmater les fissures sur les parois du puits par la création d'un cake. Il s'avère que dans la pratique, dans le cas de forages en faible pression et faible température, les industriels utilisent une boue de forage qui est généralement un mélange à base d'argile et d'eau. Ces suspensions industrielles sont généralement très complexes. Elles possèdent de nombreux composants de différentes natures interagissant entre eux de diverses façons. L'influence des interactions sur les propriétés rhéologiques a largement été étudiée dans des systèmes comme les fluides de forage ou des fluides modèles [1,2,3,5,6].

L'intérêt de ces suspensions vient des nanoparticules. En effet, les nanoparticules présentent un rapport surface sur volume très important qui devrait théoriquement augmenter de façon générale toutes leurs propriétés physiques (viscosité, module). Dans le cas des argiles, qui sont constituées de nanoplaquettes chargées, nous aurions la possibilité d'avoir une gélification du mélange et donc une contrainte seuil élevée. Malheureusement, la dispersion de ces plaquettes est problématique et les propriétés obtenues sont médiocres. Ainsi un axe fort de recherche porte sur l'exfoliation des argiles [4,7,8]. Une façon simple de séparer les plaquettes, a priori, serait d'intercaler un polymère entre les plaquettes. Les molécules, en s'adsorbant sur les surfaces, écrantent le champ électrique produit par les charges à la surface des plaquettes et par répulsion stérique induisent l'exfoliation.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à une suspension très simple, modèle, avec trois composants l'eau, la bentonite et un polymère. Nous avons dans un premier temps étudié et modélisé les mélanges binaires eau/polymère et eau/bentonite et ensuite nous nous sommes attachés à l'étude des mélanges ternaires eau/bentonite/polymère pour déterminer les conditions d'une exfoliation et ensuite de la comprendre pour enfin la modéliser. Pour favoriser l'exfoliation nous avons utilisé deux mécanismes : le premier consiste à faire gonfler la bentonite par le solvant (l'eau). En effet, il est bien connu que l'eau par un échange ionique fait s'écarter les plaquettes. Les surfaces de celles-ci sont alors couvertes de molécules d'eau. Ensuite, nous ajoutons à cette suspension de bentonite un polymère hydrosoluble qui pourrait venir s'intercaler entre les plaquettes et s'adsorber sur leur surface pour favoriser l'exfoliation.

Notre objectif, ici, est de déterminer les conditions physiques (dimension moléculaire et inter foliaire et de concentration (bentonite/polymère) d'une exfoliation d'une bentonite par un polymère (le Polyéthylène oxyde). Pour atteindre notre objectif nous avons utilisé un ensemble d'expériences croisées (rhéologie, PH métrie, diffusion de rayon X, densitométrique, MEB) pour discuter de nos résultats en terme d'exfoliation.

## 2 Matériaux

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite qui fait partie du groupe montmorillonite, fournie par Sigma-Adrich. Les polymères sont des polyéthylènes oxyde (PEO), fournis par Acros organics. Nous avons sélectionné deux masses moléculaires  $6.10^3$  g/mol. et  $2.10^5$  g/mol. Ces polymères ont généralement une polymolécularité étroite voisine de 1.4.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur trois rhéomètres rotatifs à température ambiante: le SR-5000 à contrainte imposée pour le système ternaire (eau-bentonite-PEO), le Bohlin à contrainte imposée et le viscosimètre Rheomat 30 pour les systèmes binaires (eau/bentonite et eau/PEO). Les mesures ont été effectuées avec une géométrie de couette à cylindres coaxiaux (godet :  $\Phi=32$  mm, mobile :  $\Phi=29,5$  mm et L : 44,3 mm pour le SR-5000 et godet double gap:  $\Phi=50/46$  mm, mobile :  $\Phi=49.1/46.68$  mm et L =120 mm pour le Rheomat 30). Il a été aussi utilisé une géométrie cône-plan ( $\Phi=60$  mm/ $2^\circ$ ).

## 3 Préparation des solutions et suspensions

La préparation des solutions de PEO a été réalisée en utilisant de l'eau déminéralisée à température ambiante. Le polymère est dissout sous agitation. La solution est maintenue sous agitation pendant 48 heures, avant stockage.

Pour la préparation des mélanges eau-bentonite-PEO, le protocole expérimental est le suivant : à la quantité d'eau distillée préfixée, on ajoute d'abord, intimement la masse de la poudre bentonite préfixée à 6%. Après 6 heures d'agitation, le PEO de masses moléculaires  $6.10^3$  g/mol ou  $2.10^5$  g/mol est introduit intimement dans la suspension de base de bentonite correspondant aux concentrations voulues. L'homogénéisation est obtenue par agitation pendant 48 h.

Avant d'effectuer les mesures rhéologiques, chaque échantillon est agité pendant 45 minutes. Pour obtenir une très bonne reproductibilité des mesures, tous les échantillons étudiés sont, au préalable, soumis à une même histoire mécanique. Après la mise en place de l'échantillon dans la géométrie, il est soumis à un précisaillement de 15 Pa. durant 1 minute, suivi par un repos de 5 minutes. Après quoi on procède à la mesure.

## 4 Résultats et discussions

### 4.1 Caractérisation rhéologique des solutions aqueuses de PEO

La Figures 1 présentent les courbes d'écoulement à l'équilibre des solutions de PEO à différentes concentrations pour les deux masses moléculaires étudiées. Nous remarquons une augmentation de la viscosité en fonction de la concentration et la masse moléculaire. Le comportement des solutions de PEO-6000 est newtonien, alors que pour les solutions de PEO-200000 le comportement est rhéofluidifiant. La rhéofluidification s'accroît avec l'augmentation de la concentration du polymère.

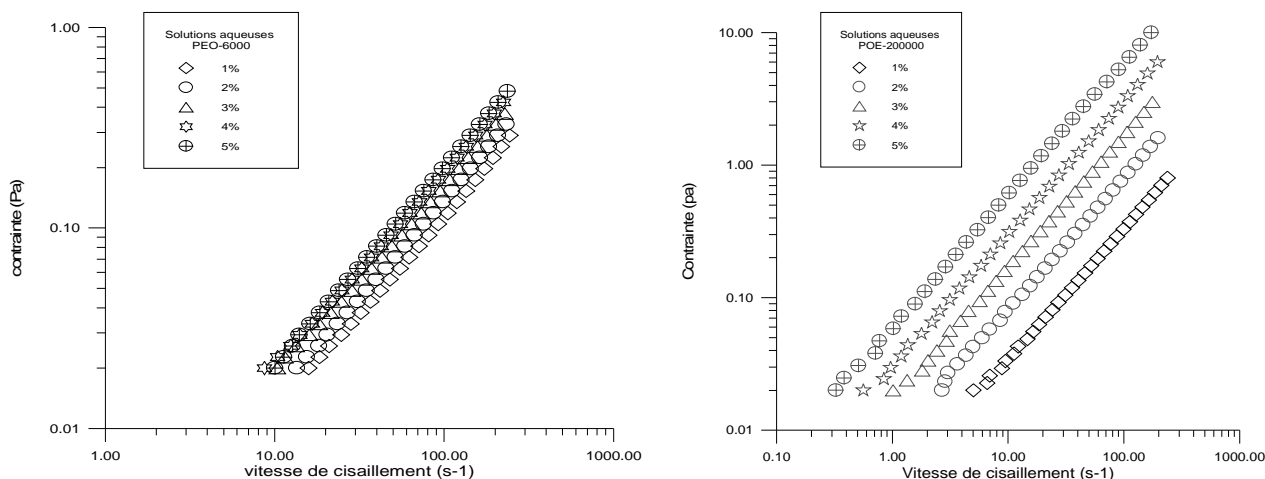


FIG. 1 – Courbes d’écoulement à l’équilibre des solutions aqueuses de PEO pour différentes concentrations et masses moléculaires.

L’analyse de nos résultats et ceux de la littérature nous a permis d’établir le tableau de donnée suivant :

Echantillon	Masse moléculaire (g/mol)	Nombre de monomère par chaîne	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Rayon de giration (Å)
PEG	6000	136	1173	30
PEO	200000	4545	1210	247

Tableau 1 : Caractéristique des POE sélectionnés

### 4.2 Caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite

Les Figures 2 présentent les courbes d’écoulement à l’équilibre et l’évolution de la contrainte seuil pour les suspensions de bentonite seules à différentes concentrations. Nous remarquons une augmentation de la viscosité et la contrainte seuil d’écoulement qui s’accroît avec l’augmentation de la concentration. Le comportement rhéologique de ces suspensions est donc newtonien pour la concentration 2% et rhéofluidifiant à contrainte seuil au delà de cette dernière. Nous avons remarqué, lors de la formulation de ces suspensions, qu’au repos, il y avait sédimentation de particules pour la suspension de 2% et formation de gel d’autant plus consistant que la concentration augmente pour les autres suspensions.

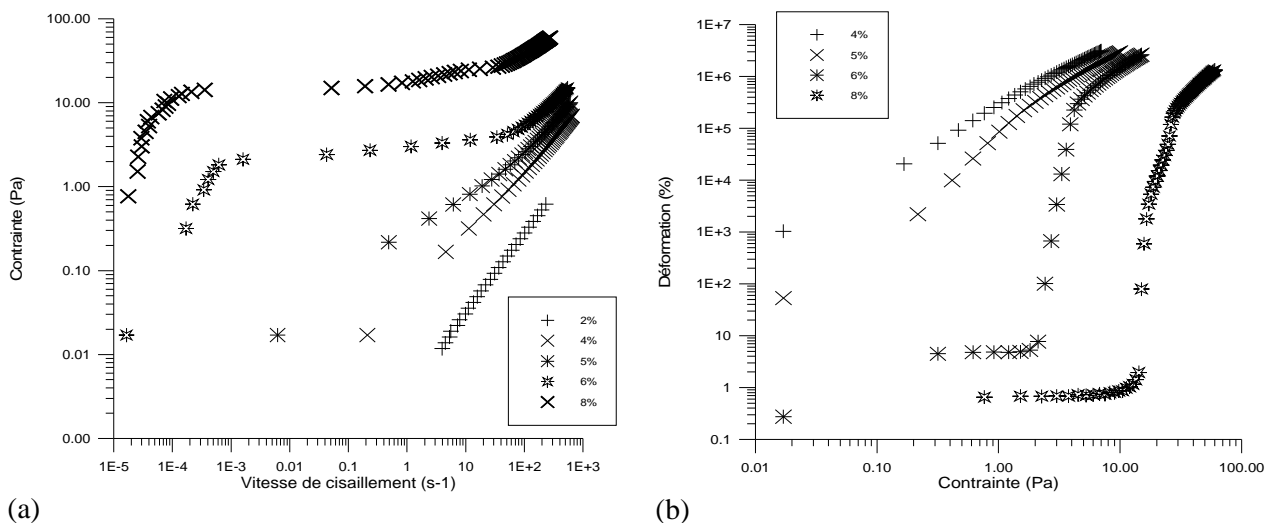


FIG. 2 – Suspensions de bentonite. (a) courbes d’écoulement à l’équilibre (b) évolution de la contrainte seuil d’écoulement.

### 4.3 Caractérisation rhéologique des suspensions de mélange bentonite-PEO

Les Figures 3 présentent les courbes d'écoulement à l'équilibre des suspensions à 6% de bentonite contenant le PEO 6000 et le POE 200000 et pour différentes concentrations en polymère. Comme nous pouvons le constater, l'ensemble des suspensions ont un comportement rhéofluidifiant avec une contrainte seuil d'écoulement. Nous remarquons que l'ajout du PEO 200000, même à très faibles concentrations réduit, de façon générale, la viscosité des suspensions. Ce qui dénote le caractère floculant du POE 200000.

Par contre l'ajout du POE 6000 à la suspension de bentonite engendre deux comportements différents. Pour la concentration de 0.5% de POE, la contrainte seuil et la viscosité dépassent celles de la suspension de bentonite de base. Ce qui signifie que l'ajout de POE 6000 a amélioré la dispersion du milieu. Pour les autres concentrations en POE 6000 on retrouve le même comportement que pour le POE 200000 soit un abaissement de la viscosité et de la contrainte seuil (effet floculant).

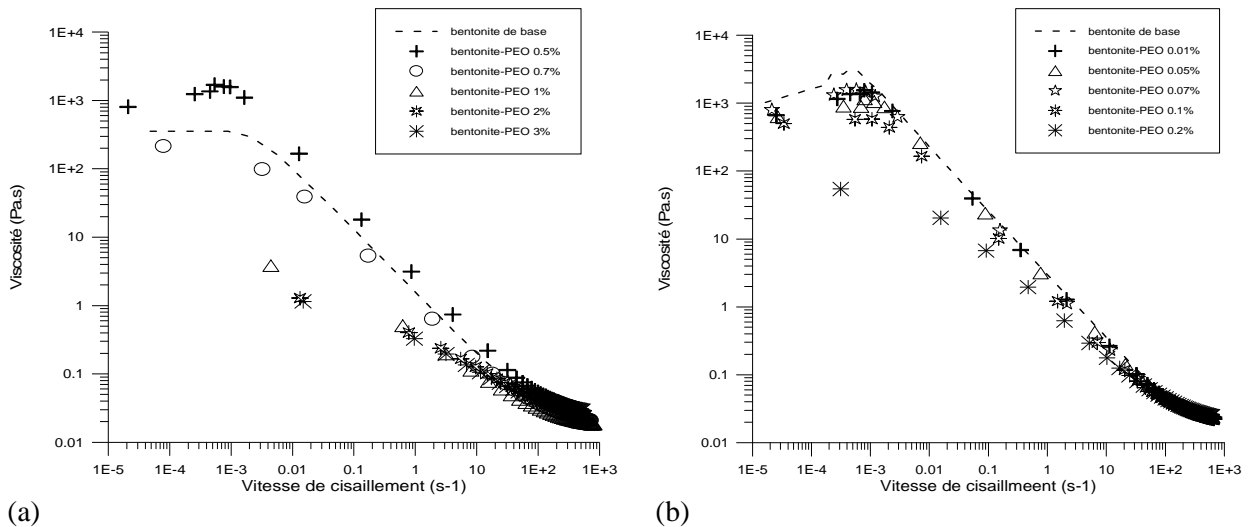


FIG. 3 – Courbes d'écoulement à l'équilibre pour le mélange bentonite-PEO pour différentes concentrations et masses moléculaires.

Les Figures 4, présentent l'évolution de la contrainte seuil d'écoulement en fonction de la déformation pour le système ternaire. Nous pouvons observer, une diminution de la contrainte seuil d'écoulement voire même la disparition de cette dernière pour les concentrations élevées en PEO 6000.

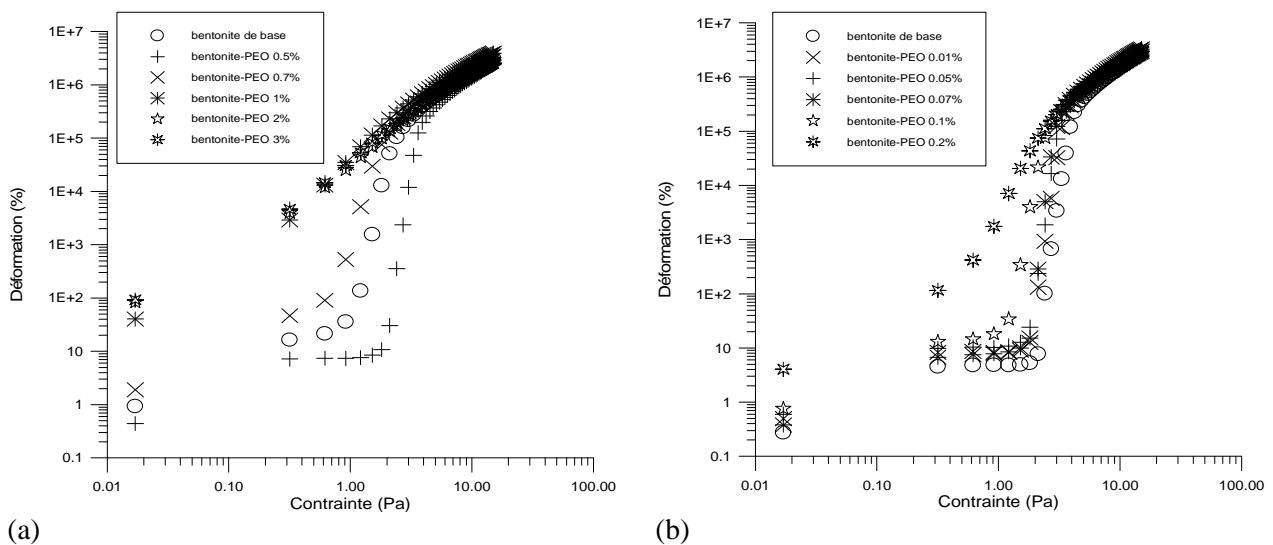


FIG. 4 – Effet du PEO sur la contrainte seuil d'écoulement du mélange bentonite-PEO pour différentes concentrations et masses moléculaires. (a) PEO-6000, (b) PEO 200000.

Nous avons remarqué une augmentation de la viscosité ainsi que la contrainte seuil d'écoulement pour la concentration de 0.5% en PEO 6000. Pour aller plus loin dans la compréhension de ce résultat, des essais dynamique de suivi cinétique (balayage en fonction du temps), ont permis de montrer que cette concentration avait un temps de gélification le plus court que celui de la suspension de base de bentonite (voir tableau 2). Ce qui pourrait indiquer que nous avons les unités cinétiques de plus petite taille, que celle de la suspension de bentonite de base, qui diffusent dans le milieu. Ce qui plaide pour une exfoliation.

Temps de gel (s)	Bentonite de base	6% bentonite + PEO 6000				
		0.5%	0.7%	1%	2%	3%
	800	252.17	843	3363	3004	2163

Tableau 2 : Temps de gélification du mélange bentonite-PEO 6000

#### 4.4 Analyse par diffractions des rayons X

Une caractérisation par diffractions des rayons X des onze échantillons de mélange bentonite-PEO, séchés à la température ambiante sous la hôte a été effectuée sur le diffractomètre Inel XRG-3000 a révélé les distances interfoliaires suivantes : pour la bentonite de base, 11,80 Å, pour le mélange bentonite-PEO-6000 à 0.5%, 13.80 Å et enfin, pour le mélange bentonite-PEO-200000 à 0.01%, 12.09 Å.

Nous pouvons remarquer une augmentation de la distance interfoliaire pour les faibles concentrations de POE 6000. En étant prudent et en tenant compte des résultats rhéologiques, nous pouvons penser que pour la concentration de 0.5% de POE 6000, les molécules de POE 6000 diffusent dans l'espace interfoliaire grâce à la présence de l'eau (double couche) et à l'échange ionique. Cette diffusion est possible car les dimensions moléculaires (30 Å de rayon de giration) sont voisines de celle de l'espace interfoliaire. Pour les autres concentrations une partie des molécules se retrouvent à la surface des gains hydratés d'argile et les agglomère (floculation)

Pour les POE 200000 les dimensions moléculaires (247 Å) sont trop grandes pour pouvoir se glisser dans l'espace interfoliaire. La seule solution, est une adsorption des macromolécules de POE 200000, sur les surfaces des grains hydratés d'argile engendrant une floculation systématique.

## 5 Conclusions

Dans le présent travail, nous avons mis en évidence la contribution du polyéthylène oxyde (PEO) sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite de base (6%). Si la dimension moléculaire du PEO est voisine de la dimension interfoliaire, il y aura diffusion du POE entre les plaquettes de bentonite en provoquant une exfoliation. La concentration de 0.5% reste à comprendre. Pour les autres concentrations et des masses moléculaires il se produira une floculation et donc une diminution des propriétés rhéologiques de la suspension par rapport à la suspension de base.

## References

- [1] Almedar A. et Gungor N., The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non ionic polymer PEG. J. of materials sci. 40, 171-177, 2005.
- [2] Benna M., Kbir-Arighuib N., Magnin A. et Bergaya F. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. J. of col. and interface science. 218, 442-455, 1999.
- [3] Manoratne C. H. et al., Ionic conductivity of polyethylene oxide (PEO) PEO-Montmorillonite (MMT) nanocomposites prepared by intercalation from aqueous medium. Int. J. Electrochem. Sci., 1 32-46, 2006.
- [4] Ogata O. et al, Structure and thermal/mechanical properties of poly(ethylene oxide)-clay minerals blends. Polymer vol. 38, N° 20 pp 5115-5118, 1997.
- [5] Rossi S., Luckham P.F. et Tadros T.F., Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour

- of Na<sup>+</sup> -monmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer ethyleneoxide and polypropylene oxide-polyethylene oxide ABA copolymers. *Colloid and surfaces A: physicochem; Eng; Aspects* 215, 1-10, 2003.
- [6] Shalkevich A. et al. Cluster, glass, and gel formation and viscoelastic phase separation in aqueous clay suspensions. *Langmuir* 23 (7), 3570-3580, 2007.
- [7] Shen Z. et al, Saturation ratio of poly(ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites. *European polymer journal* 39 1917-1924, 2003.
- [8] Shen Z. et al, Comparison of solution intercalation and melt interaction of polymer-clay nanocomposites. *Polymer* 43 4251-4260, 2002.