

## **Etude des propriétés viscoélastiques de suspensions de smectite homoioniques à bi-ioniques ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ ) : influence de la concentration (2-100 g/l).**

**S. Paumier<sup>1</sup>, P. Monnet<sup>2</sup> & A. Pantet<sup>1</sup>**

1) Laboratoire Hydrologie, Argiles, Sols et Altération, UMR 6532

Université de Poitiers, 40 Av. Recteur Pineau, 86022 Poitiers

2) Laboratoire d'Etudes Aérodynamiques, UMR 6609,

Université de Poitiers, Téléport 2, boul. Marie et Pierre Curie, 86962 Futuroscope Cedex

sandrine.paumier@etu.univ-poitiers.fr

### **Résumé :**

*Une smectite est un phyllosilicate 2/1 composé de feuillets chargés négativement susceptibles de s'associer en particules puis en un réseau tridimensionnel. Notre objectif est de comprendre l'influence des cations échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ ) situés en position interfoliaire sur la structuration des suspensions. Des essais d'écoulement révèlent une évolution du comportement rhéologique allant de newtonien à rhéofluidifiant à seuil en fonction de la concentration et du cation saturant. Les suspensions sodiques forment des mélanges plus interactifs que les suspensions calciques, son influence est détectable dès 20 % de part de sodium dans les suspensions bi-ioniques. Les courbes d'écoulement sont analysées avec le modèle d'Herschel-Bulkley ce qui permet de rendre compte des différences de comportement, mais n'intègre pas le caractère thixotrope des suspensions. L'augmentation de la fraction sodique des suspensions bi-ioniques permet la formation d'un gel aux propriétés viscoélastiques caractérisées à l'aide d'essais de fluage et d'oscillation.*

### **Abstract :**

*A smectite is a 2/1 phyllosilicate composed of negatively charged layers. In dispersion, particles could link together and form a tridimensional network. In this study we focus on the exchangeable complex influence ( $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Na}^+$ ) on the mechanical properties. Flow curves reveal that the rheological behavior evolves from Newtonian to shear-thinning with a yield stress according to the concentration and the saturation. The interactive properties of sodium smectite are detectable from 20 % of sodium powder in dispersion. The Herschel-Bulkley model applied on established flow curves allowed an accurate dispersion characterisation but don't take into account the thixotropic properties. Pastes viscoelastic properties are characterized using creep and oscillation tests..*

**Mots-clefs :** Smectite ; cation ; rhéométrie

## **1 Introduction**

Une bentonite est un matériau contenant une majeure partie de smectite et souvent de nombreux minéraux secondaires (quartz, feldspaths...). Les feuillets micrométriques de smectite présentent un déficit de charge plus ou moins important, compensé par des cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) en position interfoliaire. Les propriétés minéralogiques de ces matériaux (surface, type de cations) ainsi que l'environnement physico-chimique (pH, conductivité) leur confèrent des propriétés viscoélastiques très intéressantes en phase aqueuse. Les smectites sont couramment utilisées dans des domaines aussi vastes que la construction, l'agroalimentaire, la cosmétique (Murray, 2001). Les mécanismes de structuration des suspensions en pâtes sont mal connus. L'utilisation des outils rhéologiques permet d'apprécier les contraintes surfaciques et les "déformations moyennes" se produisant dans l'entrefer. Le couplage de ces méthodes avec

des analyses minéralogiques doit permettre d'identifier l'origine des propriétés mécaniques observées. Cette étude porte sur une smectite extraite d'une bentonite brute de gisement puis saturée soit au calcium soit au sodium. Les comportements rhéologiques des deux populations sont très contrastés quelle que soit la concentration de la suspension. Les matériaux purifiés sont quasiment monominéraux et issus d'une même bentonite. Les pH des suspensions peuvent être considérés comme constants. Des mesures rhéométriques, granulométriques, diffractométriques, microscopiques et zétamétriques sont menées sur différents mélanges des deux populations afin de comparer leurs modes de structuration.

## 2 Matériel et Méthodes

La smectite utilisée a été extraite par centrifugations successives d'une bentonite non traitée. Il s'agit d'un phyllosilicate 2/1 gonflant de type smectite dioctaédrique. Après extraction par centrifugation, le matériau est saturé au sodium par 5 contacts de 12 h à 110 g/l avec du NaCl 2 N (Sm-Na) ou saturé au calcium par 4 contacts de 2 h et un de 12 h avec du CaCl<sub>2</sub> 1 N (Sm-Ca). L'efficacité des protocoles a été vérifiée par de nombreuses méthodes de caractérisation minéralogiques et chimiques (Diffraction de Rayon X, Analyses Thermiques Différentielles, détermination des cations échangeables et de la Capacité d'Echange Cationique).

La diffraction de Rayons-X permet de mesurer l'espacement interfeuillet et donc de différencier Sm-Na (une couche d'eau, pic à 7,2 °2θ) de Sm-Ca (deux couches d'eau, pic à 5,8 °2θ). Le goniomètre Philips X'Pert PRO PW3050/6x utilise une radiation CuK filtrée par du fer (source à 40 kV et 40 mA). Les lames orientées sont préparées par sédimentation de la suspension diluée sur lame de verre et séchage à température ambiante sous hotte. Elles ont été analysées sur une gamme de 2 à 35 °2θ par pas de 0,025 °2θ (4 s par pas).

Les propriétés rhéométriques sont mesurées sur des suspensions homoioniques à bioniques de 2 g/l à 120 g/l, préparées avec de l'eau osmosée (10 ml). Pour éviter toute confusion, la concentration sera exprimée en g/l et la saturation en pourcentage de Sm-Na, le complément étant composé de Sm-Ca. Leur préparation comprend 3 min d'agitation à 16000 tr/min (UltraTurrax IKA T25), 8 h d'homogénéisation à 50 tr/min puis 14 h d'hydratation au repos (20 °C). Les caractérisations rhéologiques sont effectuées avec un rhéomètre BOHLIN Gemini à contrainte imposée équipé de plans parallèles rugueux espacés de 500 μm, recouverts d'un dispositif anti-évaporation. Avant chaque essai, le matériau est mis dans un état de référence par un précisaillement à 100 s<sup>-1</sup> imposé pendant 60 s et suivi d'une période de repos de 180 s. Les essais d'écoulement pseudo-établis (40 min) consistent en une montée/descente par paliers successifs (50) en vitesse de cisaillement asservie de 0,001 s<sup>-1</sup> à 500 s<sup>-1</sup>. Pour les suspensions les plus diluées dont la stabilité est limitée dans le temps, le protocole a été ramené à une montée simple de 0,1 s<sup>-1</sup> à 150 s<sup>-1</sup> précédé d'un court précisaillement. Les courbes d'écoulements sont modélisées à l'aide de la loi d'Herschel Bulkley :  $\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$

Des essais de fluage et d'oscillation ont été réalisés pour caractériser le comportement viscoélastique des gels non rompus, donc à des contraintes inférieures à la contrainte seuil ( $\tau_B$ , Fig.2). La durée du fluage a été limitée à 180 s, de manière à nous affranchir de tout phénomène de séchage. Les essais d'oscillations consistent à appliquer un balayage en fréquence de 0.001 Hz à 0.01 Hz pour une déformation fixée à 1 %. Les essais de fluage et d'oscillation sont respectivement modélisés à l'aide des modèles de Kelvin Voigt (Eq. 1) et de Maxwell (Eq. 2) généralisés à deux éléments.

$$J = J_1 \times \left( 1 - e^{\frac{-t}{\mu_1 \cdot J_1}} \right) + J_2 \quad (1)$$

Où  $\mu_1$  et  $J_1$  sont les viscosités et complaisances du premier élément et  $J_2$  est la complaisance instantanée

$$G' = G_2 + \frac{G_1 \cdot (\omega \cdot \theta_1)^2}{1 + (\omega \cdot \theta_1)^2} \quad G'' = \frac{G_1 \cdot \omega \cdot \theta_1}{1 + (\omega \cdot \theta_1)^2} \quad (2)$$

Où  $G'$  est le module de conservation (Pa) et  $G''$  le module de perte (Pa) ;  $G_1$   $G_2$  sont les modules élastiques des deux éléments ;  $\theta_1$  est le temps de relaxation (s) et  $\omega$  la pulsation (rad/s).

Les rhéogrammes établis sont obtenus par 4 paliers de vitesses de cisaillements de 25 min fixés à  $10 \text{ s}^{-1}$ ,  $60 \text{ s}^{-1}$ ,  $140 \text{ s}^{-1}$  puis  $180 \text{ s}^{-1}$  qui se succèdent par ordre croissant puis décroissant.

### 3 Résultats.

#### 3.1 Influence de la concentration sur les suspensions homoioniques

Aux concentrations inférieures à 45 g/l, les suspensions sodiques sont de type newtonien avec des viscosités évoluant très rapidement jusqu'à atteindre 10,2 mPa.s. Au-delà de cette concentration, les suspensions formées sont rhéofluidifiantes, thixotropes et un seuil d'écoulement est détectable dès 60 g/l. Les courbes d'écoulement obtenues (Fig. 1a) révèlent l'évolution complexe de la structuration des suspensions et la difficulté d'interprétation de ce type d'essais.

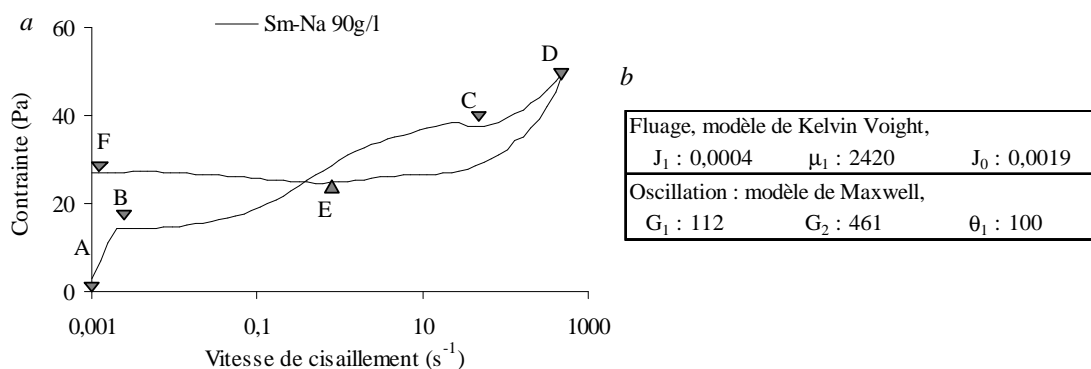


FIG 1 : a : Courbe d'écoulement d'une suspension rhéofluidifiante à seuil : Sm-Na à 90 g/l. b : Paramètres viscoélastiques d'un gel (partie A-B) pour une suspension composée à 80 % de Sm-Na, 100 g/l.

Aux faibles vitesses de cisaillement (A-B), il apparaît une zone reproductible d'évolution logarithmique de la contrainte avec la vitesse de cisaillement, dont les paramètres évoluent conjointement à l'augmentation de la concentration et de la saturation. Dans cette plage, l'utilisation du terme vitesse de cisaillement est abusif, il caractérise le rapport de la déformation sur le temps pendant la durée du palier imposé. Les essais de fluage et d'oscillation réalisés dans cet intervalle de contrainte ont été efficacement modélisés à l'aide des modèles de Kevin Voight et de Maxwell généralisés à deux éléments (Fig. 1b). Le point B correspond à la limite d'élasticité qu'Uhlherr *et al.* (2005) définissent comme un seuil statique, il marque le début de la transition solide-liquide. Entre B et C, les vitesses de déformation mesurées sont le résultat conjoint de déformations plastiques dans les zones non cisillées de l'entrefer et de cisaillements localisés dans des bandes de cisaillement dont la largeur augmente progressivement. Le rhéogramme traduit de fait deux fluidifications hétérogènes dans cette plage. Entre C et D puis D et E, le fluide est homogène et uniformément cisillé. L'écart entre la courbe de montée et la courbe de descente est caractéristique de la thixotropie du matériau. Au voisinage du point E, la contrainte augmente lorsque le gradient de vitesse diminue ce qui est caractéristique d'une diminution de l'épaisseur cisillée. Le réseau se reconnecte et le matériau

n'est plus homogène dans l'entrefer. Les points C et D sont à rapprocher de la notion de contrainte critique définie par Coussot *et al.* (2002).

Les suspensions calciques homoioniques sont de type newtoniennes pour des concentrations inférieures à 40 g/l. Dans cet intervalle la viscosité augmente faiblement et atteint au maximum 2,52 mPa.s. Aux concentrations plus importantes, les suspensions sont rhéofluidifiantes, peu à non thixotropes. La plage A – B caractéristique d'un gel structuré n'a pas pu être mise en évidence même aux concentrations les plus importantes.

### 3.2 Suspensions constituées de mélanges de poudres à diverses concentrations.

La figure 2a présente le pic principal des diffractogrammes aux rayons X pour des suspensions de smectite à diverses saturations. Pour une population homoionique donnée, la répartition des écarts mesurés dessine une gaussienne quasi-symétrique centrée sur 12,56 Å pour Sm-Na et 15 Å pour Sm-Ca. La forte intensité de diffraction traduit une cristallinité importante de Sm-Ca, supérieure à Sm-Na. En l'absence d'étalon interne, l'aire des pics n'a pas pu être normée. Dans le cas des mélanges, les pics larges, nettement dissymétriques montrent qu'il n'existe pas une unique population calci-sodique mais deux populations indépendantes calcique et sodique. Par ailleurs, des analyses granulométriques et des observations microscopiques ont montré que les particules calciques en suspension sont plus volumineuses et interagissent peu. Les particules sodiques sont plus petites mais beaucoup plus connectées entre elles formant un mélange interactif.

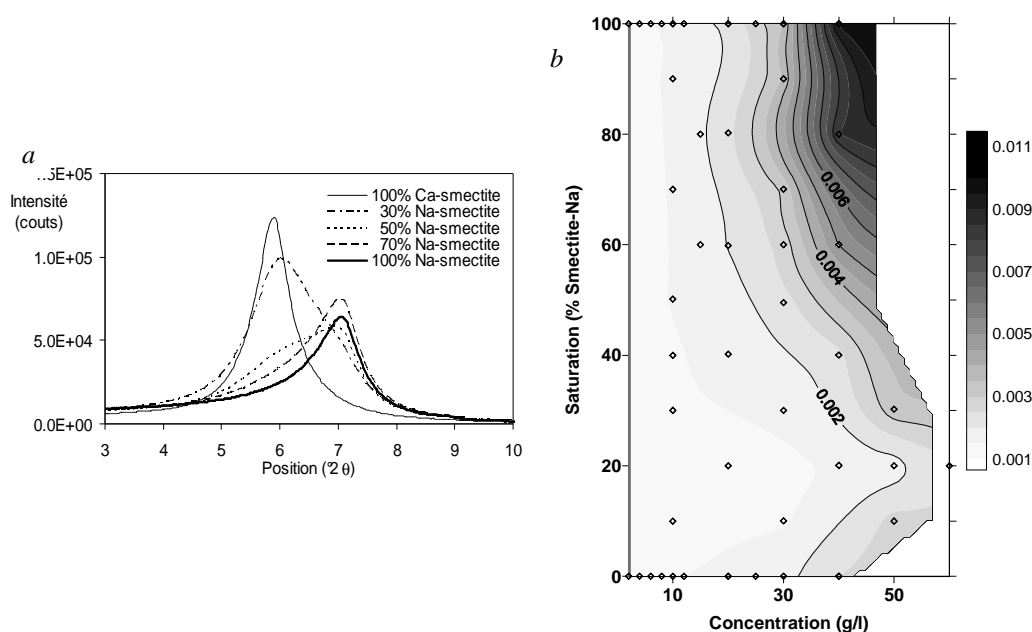


FIG. 2 : a : Diffractogramme sur lame orientée obtenu après séchage de suspensions composées de smectites homoioniques et de mélanges. b : Evolution de la viscosité newtonienne en fonction de la concentration pour des suspensions de diverse saturation.

De nombreux essais rhéologiques ont été effectués dans les limites de concentration et de saturation pour lesquelles les suspensions sont newtoniennes. Sur la figure 2b, tous les essais d'écoulement de type newtonien sont représentés par un point positionné en fonction de la concentration et du pourcentage de poudre sodique utilisé pour fabriquer la suspension. Chaque point est affecté de la valeur de viscosité newtonienne obtenue, nous en déduisons des lignes d'isovaleurs (logiciel Surfer). La viscosité newtonienne augmente de façon monotone avec l'augmentation de la concentration mais son évolution est très différente en fonction de la

composition de la poudre. Outre la viscosité beaucoup plus importante des suspensions sodiques par rapport aux suspensions calciques, le mélange composé de 20 % de Sm-Na (80 % de Sm-Ca) correspond à un minimum de viscosité. Jusqu'à 20% de sodium, la suspension est d'influence calcique : la diminution de la viscosité lorsque la part de sodium augmente pourrait s'expliquer par l'inclusion des fines particules sodiques dans les agrégats massifs calciques. Les particules ainsi piégées ne participent pas à la viscosité de la suspension ce qui se traduit par une diminution de la fraction volumique effective. Entre 20 % et 40 %, le comportement devient progressivement sodique et la viscosité tend vers celle obtenue pour les suspensions purement sodiques (100 %). Lorsque la composition du mélange atteint 40 % de Sm-Na, le comportement devient clairement sodique, quelle que soit la concentration. Le passage du comportement newtonien à rhéofluidifiant se produit à des concentrations légèrement plus faibles pour les suspensions calciques que pour les suspensions sodiques bien que ces dernières soient plus visqueuses. On peut supposer que cette rhéofluidification précoce, renforcée aux fortes concentrations, est due à la déformation et à l'orientation des gros agrégats calciques.

La partie décroissante des courbes d'écoulements pseudo-établis (D-E, Fig. 1a) à forte concentration a été modélisée à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley. Une visualisation des trois paramètres de la loi dans une représentation concentration vs. saturation est obtenue à l'aide d'un modèle de krigeage qui permet de tracer les lignes d'isovaleurs. Un seuil est détecté pour les suspensions constituées de plus de 20 % de Sm-Na et de concentration supérieure à 60 g/l. Sa valeur augmente très rapidement à partir de 40 % de Sm-Na et 80 g/l. Les paramètres  $k$  et  $n$  sont anti-corrélés, on note un  $k$  minimum pour 90 % de Sm-Na et 80 g/l. L'existence de ce minimum ne peut pas s'expliquer par des phénomènes physiques mais peut être dû aux cinétiques de structuration. Le modèle d'Herschel-Bulkley ne tient pas compte de ces phénomènes d'établissement ni de la thixotropie qui en résulte. Il faudrait l'appliquer à des rhéogrammes établis alors que notre protocole optimisé en temps ne permet pas d'atteindre cet état d'équilibre.

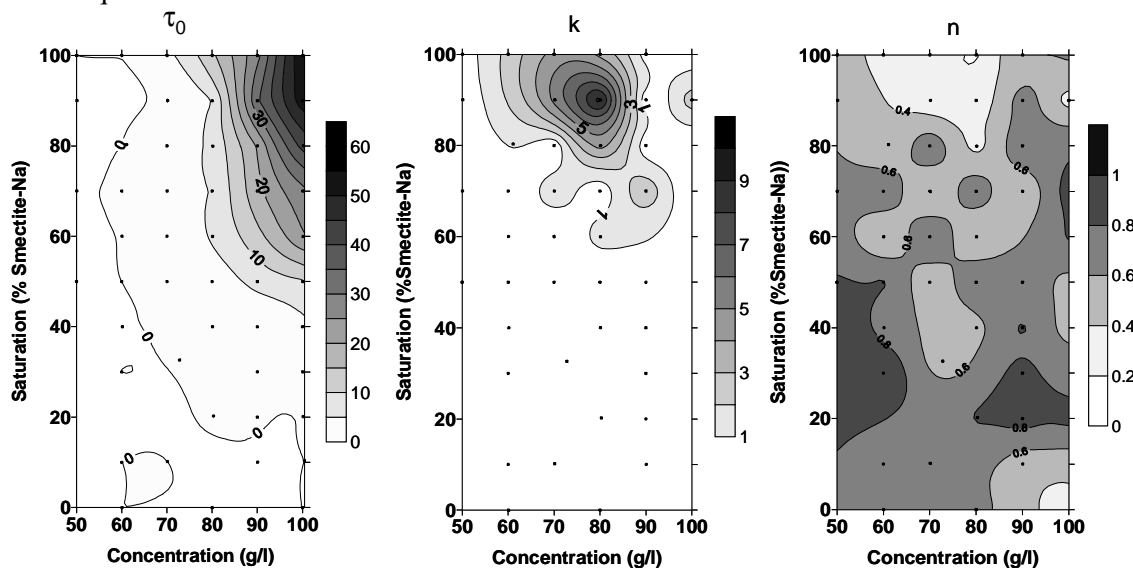


FIG 2 : Evolution des paramètres de la loi d'Herschel-Bulkley pour des écoulements pseudo établis en fonction de la concentration pour des suspensions de diverses saturations.

Pour quelques suspensions nous avons complété les essais précédents par des essais de paliers de vitesse de longue durée (25 min) ce qui permet d'obtenir des points à l'équilibre. Les résultats obtenus avec le modèle d'Herschel-Bulkley sont représentés en fig. 3. L'évolution des paramètres est alors monotone et tend vers une consistance forte et un indice de fluidification très faible lorsque la concentration et la part sodique augmente.

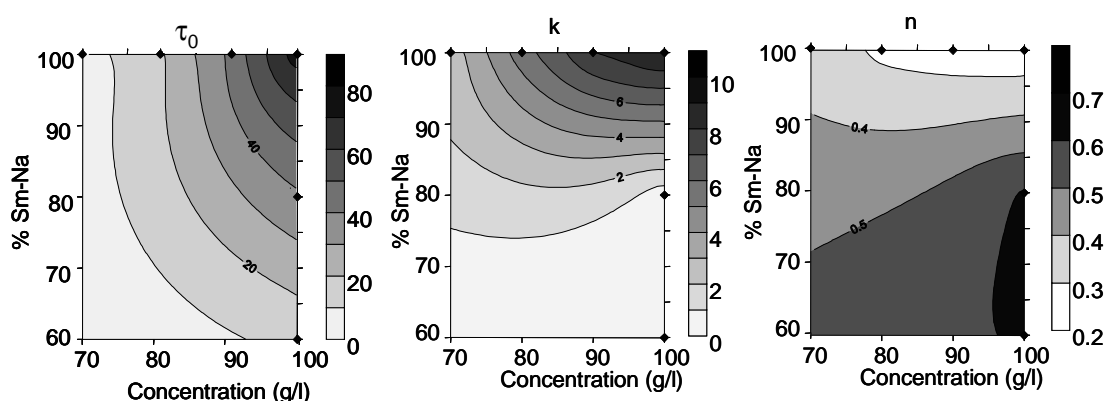


FIG 3 : Evolution des paramètres de la loi d'Herschel-Bulkley pour des écoulements établis en fonction de la concentration pour des suspensions de diverses saturations.

#### 4 Conclusions

Les unités calciques s'agrègent rapidement en microagrégats dont la taille est fonction de la concentration. La fraction volumique d'occupation est donc faible et les suspensions sont peu visqueuses. Cependant, la grande déformabilité voir la rupture de ces microagrégats induit un comportement fortement rhéofluidifiant. A l'inverse, les suspensions sodiques forment des mélanges interactifs de petites unités structurales peu déformables. Ainsi, la fraction volumique et donc la viscosité sont élevées. Le mélange des deux populations conduit à une évolution différente des propriétés rhéologiques en fonction de la concentration en solide. Pour la smectite étudiée, le caractère sodique devient prépondérant sur le caractère calcique dès 20% de sodium en interfeuillet. Ces résultats expliquent l'efficacité des activations industrielles qui permettent, par simple ajout de carbonate de sodium, de transformer des bentonites calciques, peu exploitables, en bentonite à comportement rhéologique proche des bentonites sodiques.

#### Références

- Bogner, A., Thollet, G., Basset, D., Jouneau, P.-H. & Gauthier, C. 2005 Wet STEM: A new development in environmental SEM for imaging nano-objects included in a liquid phase. *Ultramicroscopy* **104**, 290-301.
- Coussot P., Nguyen Q.D., Huynh H.T. & Bonn D. 2002 Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology* **46**, 573-589
- Murray, H-H. 2001 Clays in industry. *A Clay Odyssey - 12th International Clay Conference*, Bahía Blanca, Argentina. Elsevier.
- Thomas, F., Michot, L.J., Vantelon, D., Montargès, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., Delon, J.F. 1999 Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces A*. **159**, 351-358
- Uhlherr, P.H.T., Guo, J., Tiu, C., Zhang, X.M., Zhou, J.Z.Q. & Fang, T.N. 2005 The shear-induced solid-liquid transition in yield stress materials with chemically different structures. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **125**, 101-119