

## **Etude de la défloculation de suspensions concentrées de kaolin en milieu aqueux. Cas des polyacrylates et des silicates de sodium**

N. Fourati et D. Léger

Laboratoire des Matériaux Minéraux, Conservatoire National des arts et Métiers,  
292 Rue Saint Martin, 75141 Paris cedex 03, FRANCE

Z. Fakhfakh

Faculté des Sciences de Sfax, Département de Physique  
Route de Soukra, 3038 Sfax, TUNISIE

### **Résumé**

L'étude expérimentale de la défloculation de suspensions aqueuses concentrées de kaolin a été entreprise à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée et d'un zétamètre à transfert de masse. Aux faibles cisaillements, la courbe d'écoulement d'une suspension aqueuse concentrée de kaolin présente un seuil d'écoulement suivi par une rhéofluidification, et une boucle de thixotropie dextogyre. Les modifications apportées à ce comportement rhéologique standard ont été analysées à partir de l'évolution des valeurs des seuils d'écoulement, et des aires des différentes boucles de thixotropie en fonction du pourcentage de défloculant ajouté. Des mesures de la mobilité électrophorétique ont été effectuées simultanément afin de relier les mécanismes de la défloculation aux comportements rhéologiques en mode écoulement des diverses suspensions.

En suspension dans l'eau, des particules de kaolin sont spontanément agglomérées. Pour les disperser, il faut soit créer une répulsion mutuelle entre les doubles couches chargées, soit ajouter des macromolécules organiques qui en s'adsorbant en plusieurs points de la surface empêchent physiquement les particules de kaolin de s'approcher l'une de l'autre. L'objectif de notre étude est de mieux appréhender le rôle de deux dispersants de nature différente sur le comportement de suspensions aqueuses concentrées de kaolin. Ces dispersants sont d'une part un polymère organique à faible masse molaire : un polyacrylate de sodium et d'autre part un sel de type silicate de sodium. Les résultats indiquent que la dispersion provoquée par le polyacrylate de sodium est bien de type électrostatique, ce qui confère une bonne stabilité aux suspensions de kaolin. A l'inverse, le comportement des suspensions dispersées par des quantités croissantes de silicate de sodium est singulier : elles présentent un seuil d'écoulement élevé et une énorme boucle de thixotropie, ce qui indique une forte affinité chimique entre les anions silicates et les particules de kaolin.

**Mots clés :** Kaolin, polyacrylate de sodium, silicate de sodium, dispersion électrostatique, dispersion électrostatique.

### **Abstract**

The experimental study of the dispersion of flocculated aqueous suspensions of kaolin was carried out with a stress - controlled rheometer and a mass transfer zetameter. Under low stresses, the flow curve of the concentrated aqueous kaolin suspension exhibits a yield value

followed by a shear thinning and a clockwise thixotropic loop. The modifications of this standard behaviour were analysed through the evolution of the yield stress value and the area of the thixotropic loop, due to the presence of a dispersive agent employed with increasing percentages. Electrophoretic mobility measurements were simultaneously performed in order to rely the dispersion mechanisms to the flow behaviour.

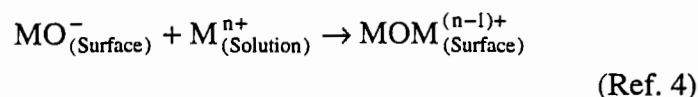
Kaolin particles suspended in water spontaneously agglomerate unless they are suitably deflocculated by creating mutually repelling charged double layers or by physically preventing the close approach of particles due to the steric hindrance of adsorbed molecules. The purpose of our study is to understand more closely the role of two different dispersants on the behaviour of concentrated aqueous kaolin suspension. These dispersants are first an organic polymer with a low molecular weight : a sodium polyacrylate and secondly a sodium silicate salt. It follows that the dispersion due to the sodium polyacrylate is well explained by an electrosteric effect which produces a very stable suspension. In contradistinction, the behaviour of aqueous kaolin suspensions dispersed by increased amount of sodium silicate provides an unexpected feature, namely a strong increase of the yield stress value followed by a huge thixotropic loop ; this behaviour strongly suggests a strong and specific chemical affinity between the silicate anions and the particles of kaolin.

**Key words** : kaolin, sodium polyacrylate, sodium silicate, electrostatic dispersion, electrosteric dispersion.

## I - Introduction :

Les suspensions aqueuses concentrées de kaolin en milieu voisin de pH neutre sont généralement floculées. Cela est notamment dû aux interactions attractives bords positifs - faces négatives qui prévalent dans un domaine de pH voisin de la neutralité (Ref. 1). Les interfaces entre la phase dispersée (kaolin) et la phase continue (eau) peuvent voir leurs propriétés modifiées par l'utilisation de tensio-actifs appropriés qui vont créer une barrière énergétique opposée à la coalescence des particules de kaolin (Ref. 2).

La défloculation d'une suspension concentrée de kaolin due à l'adsorption d'un dispersant sur les différentes faces des particules relève principalement de deux mécanismes : électrostatique et électrosterique. Dans le premier cas, le défloculant est généralement un sel soluble, tel que silicate de sodium, carbonate de sodium, borate de sodium, etc...Son adsorption physique de type électrostatique va augmenter la valeur absolue du potentiel dans le plan de Stern, ce qui va induire une augmentation du potentiel électrocinétique et donc accroître l'énergie de répulsion entre les doubles couches (Ref. 3). Dans le deuxième cas, le défloculant est un polymère organique, tel que polyacrylate de sodium, polyacrylate d'ammonium, sulfonate de sodium, etc ..., qui s'adsorbe en plusieurs points de la surface. Le polymère en s'adsorbant peut augmenter la charge des particules et éventuellement inverser leur polarité, selon les équations :



Selon leur poids moléculaire et leur affinité chimique avec les particules, la dispersion provoquée par des polyélectrolytes peut donc être soit à prédominance électrostatique, stérique

ou mixte (électrosterique). Notons que les polymères à faible poids moléculaires sont de puissants défloculants dans les systèmes contenant un liquide polaire.

## II - Les matériaux et leur caractérisation

### II - 1 - Le Kaolin

Le Kaolin, minéral relativement commun que l'on trouve dans les roches argileuses, dans les roches magmatiques et comme produit d'altération hydrothermale de basse température des feldspaths et d'autres silicates riches en aluminium (Ref. 5), occupe une part importante dans l'industrie : céramique classiques et techniques, industrie du caoutchouc,

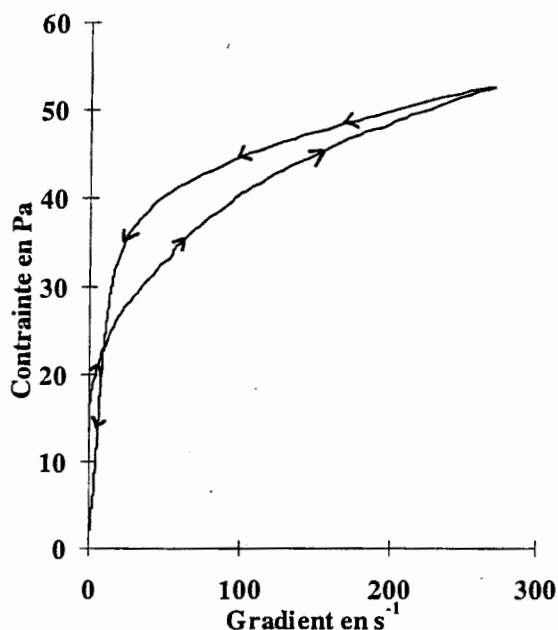


fig.1 : Courbe d'écoulement d'une suspension aqueuse concentrée de kaolin.

industrie chimique, matières échangeuses d'ions, saponifiants, dégraissants etc...

Il se présente sous la forme de particules lamellaires hexagonales constituées par l'empilement de feuillets élémentaires. La liaison entre deux feuillets adjacents est assurée par des liaisons d'hydrogène relativement énergiques, ce qui explique la forte cohésion des empilements (Ref. 3). Le Kaolin employé dans cette étude est un produit industriel (Kaolin d'Arvor) initialement aggloméré sous forme de granules de diamètre de l'ordre du cm. Ces granules ont été ensuite délaminés pendant 3 mn à l'aide d'un broyeur à couteaux afin d'avoir une population de particules dont le diamètre moyen est

inférieur à 10 μm. La structure microscopique de suspensions concentrées de kaolin peut à priori être décrite dans le cadre de la théorie D. L. V. O<sup>1</sup>. (Refs. 6 et 7) qui prend en compte l'interaction des particules avec le solvant via les forces attractives de Van der Waals et les forces de répulsion entre les doubles couches électriques de Stern-Grahame formées à la surface des particules.

En plus des propriétés de surface, la structure fortement anisotrope du kaolin explique en grande partie les anomalies fréquemment observées dans le comportement rhéologique (Ref. 8 et fig.1). La courbe d'écoulement<sup>2</sup>  $\tau = f(\dot{\epsilon})$  présente un seuil suivi par une rhéofluidification. Le comportement en charge et en décharge dépend de la valeur de la vitesse de cisaillement  $\dot{\epsilon}$

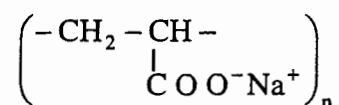
<sup>1</sup> Derjaguin, Landau, Verveij et Overbeek

<sup>2</sup>  $\tau$  est la contrainte de cisaillement appliquée et  $\dot{\epsilon}$  est la vitesse de cisaillement

atteinte. A faible cisaillement, on observe un caractère rhéologique thixotrope qui indique le passage réversible d'un état structuré à un état déstructuré et qui se manifeste par l'existence d'une boucle dextrogyre dans le rhéogramme  $\tau = f(\dot{\epsilon})$  (Ref. 9). A fort cisaillement, le comportement rhéologique est apparemment antithixotrope (fig. 1). Il semble qu'un tel comportement ait déjà été observé sur des barbotines complexes de porcelaine (Ref. 10) et sur des suspensions de bentonite verte (Ref. 11). Dans ce cas ce comportement peut être expliqué par le fait que le cisaillement provoque un compactage qui augmente la résistance du matériau. Dans notre cas, des études antérieures (Ref. 12) en mode fluage et oscillation ont montré qu'un fort cisaillement provoque une rigidification apparente imputable à une dissociation des grains ou des flocons, leur conférant ainsi une plus grande capacité d'association, perceptible notamment à la transition charge - décharge. Ceci permet a priori d'expliquer ce comportement antithixotrope.

### II - 2 - Les polyacrylates de sodium

Les polyacrylates de sodium sont synthétisés par polymérisation radicalaire du monomère acrylate de sodium. Leur formule chimique est :



Leur réactivité chimique en milieu aqueux relève à la fois de leur polyionisation et de la présence du groupe fonctionnel  $\text{COO}^-$ .

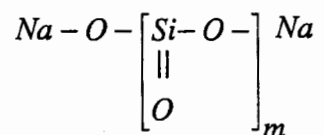
Le polyacrylate de sodium employé dans notre étude a pour dénomination commerciale « Coatex GX ». Son poids moléculaire est voisin de 4000. Il est délivré en solution aqueuse à la concentration de  $43 \pm 1\%$  en masse. Ces solutions aqueuses de couleur jaune orangé, ont un aspect visqueux. A la concentration indiquée leur densité est de  $1.29 \pm 0.02$  et leur pH à  $20^\circ\text{C}$  est de  $8 \pm 1$ . Leur comportement rhéologique est parfaitement Newtonien (fig. 2).

### II - 3 - Le silicate de sodium

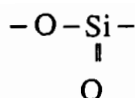
Le silicate de sodium est un électrolyte minéral largement utilisé pour défloculer des suspensions d'argile et d'autres minéraux. Il faut mentionner que ce n'est pas un sel simple.

Sa formule chimique :  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_m$ , dans laquelle  $m$  caractérise le rapport molaire  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{O}}$ ,

indique que la molécule a une longueur variable,  $m$  variant de 2 à 4. Si l'on admet une formule développée sous la forme



on voit que son activité en milieu aqueux est d'une part due à son ionisation et d'autre part à la présence des groupements caténaux :



Le silicate de sodium est un liquide Newtonien plus visqueux que le Coatex GX (fig.2).

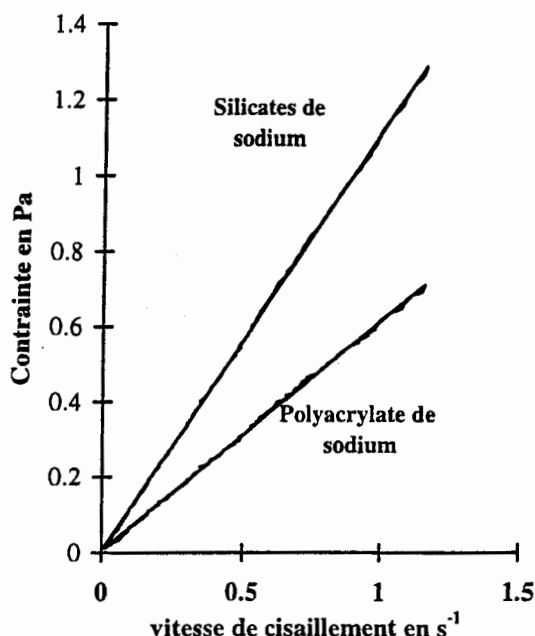


fig. 2 : Rhéogrammes en mode écoulement de polyacrylate de sodium et de silicate de sodium.

### III. Appareillage et méthode expérimentale.

Les appareils employés dans notre étude sont d'une part un rhéomètre rotatif plan - cône à contrainte imposée et d'autre part un zétamètre à transfert de masse. Le rhéomètre est de type Searle à palier fluide (TA Instruments CSL<sub>100</sub><sup>2</sup>). La tête de mesure a été équipée d'un cône en acier inoxydable de 2°00'29'' d'ouverture et de 6 cm de diamètre pour un entrefer de 65 microns. L'entrefer est réglé automatiquement selon une approche qui peut être soit linéaire, soit exponentielle. Le dispositif autorise l'étude de particules de diamètre maximal

10 microns pour une gamme de contraintes allant de  $8 \cdot 10^{-3}$  à 175 Pa. L'échantillon est maintenu à température constante (20°C) grâce au plan thermostaté par des diodes à effet Peltier ( $-10 \pm 0.1 \text{ °C} \leq \theta \leq 99.9 \pm 0.1 \text{ °C}$ ). Enfin un dispositif anti-évaporation permet de maintenir saturée la vapeur de la suspension. Pour mieux corroborer les résultats obtenus en rhéologie, des mesures ont été effectuées à l'aide d'un zétamètre à transfert de masse (MICROMERITICS INSTRUMENT). Cet appareil est composé d'un réservoir, d'une cellule de mesure transparente et de deux électrodes cylindriques en platine placées en regard, l'électrode placée dans la cellule de mesure est électriquement réversible. Pour mesurer la mobilité, on remplit la cellule et le réservoir par la suspension à étudier. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée pendant un certain temps et selon la polarité de l'électrode placée dans la cellule, les particules chargées vont migrer soit vers l'intérieur, soit vers l'extérieur de la cellule : la concentration en particules de la suspension va donc changer. Ce changement peut être généralement déterminé par voie gravimétrique et c'est lui qui renseigne sur la variation de la mobilité et du potentiel zéta.

Concernant les poudres afin d'obtenir des caractéristiques reproductibles, les échantillons ont tous été prélevés dans un même lot, puis ont subi un délaminage dans un broyeur à couteaux (IKA-UNIVERSALMHL M 20) pendant 3 minutes. La granulométrie analysée au Sédigraph indique que plus de 95% des particules ont un diamètre équivalent inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . Les suspensions ont été préparées par mélange de ces poudres avec de l'eau ultra pure (Appareil Millipore-SQ) selon le protocole suivant : - étuvage de la poudre à 120°C pendant 24 heures afin d'éliminer l'eau hygroscopique - imbibition puis

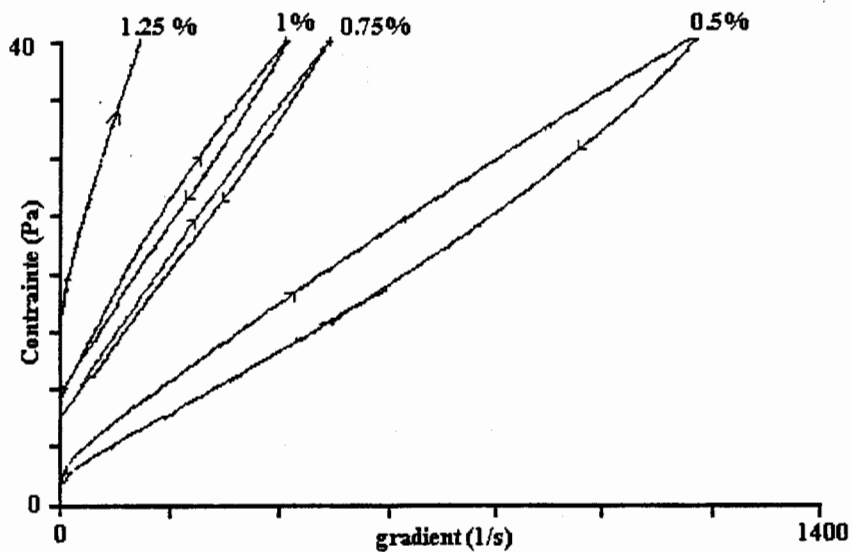
homogénéisation sous vide (trompe à eau) à l'aide d'un agitateur magnétique - addition de défloculant alors que les suspensions sont agitées pour assurer l'uniformité du milieu. - mise au repos dans un bain thermostaté ( $20 \pm 0,05^\circ C$ ) pendant 30mn.

#### IV. Résultats expérimentaux

Les résultats présentés dans cette section concernent des essais d'écoulement effectués sur des suspensions aqueuses fraîchement préparées ( $C = 40\%$  en poids de matière sèche pour les essais rhéologiques et  $10\%$  pour les essais de mobilité électrophorétique) dans les quelles ont été ajouté des taux croissants de défloculants. Les rhéogrammes  $\tau = f(\dot{\epsilon})$  enregistrés correspondent à des cycles de charge - décharge appliqués aux échantillons selon le protocole suivant :- montée linéaire en charge jusqu'à  $\tau = 40$  Pa pendant 2 mn - descente linéaire en décharge jusqu'à  $\tau = 0$  Pa pendant 2 mn. Ces rhéogrammes présentent un seuil d'écoulement (en charge et en décharge).

##### IV - 1 - Défloculation par le polyacrylate de sodium.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur des suspensions aqueuses de kaolin contenant un taux de polyacrylate de sodium variant de 0.5 à 3 %.

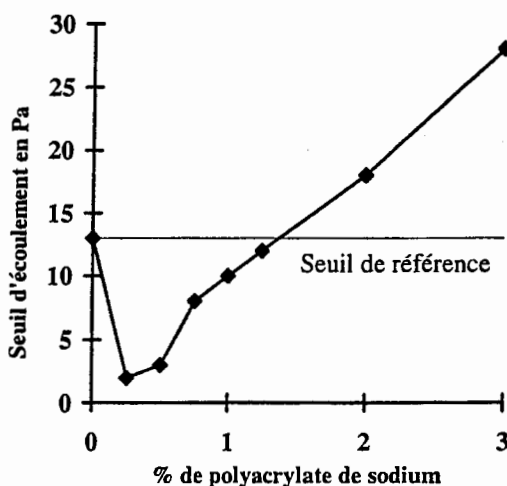


**fig.3 : Rhéogrammes en mode écoulement de suspensions aqueuses concentrées de kaolin pour un pourcentage de polyacrylate de sodium inférieur à 1.5%.**

Les graphes 3, 4 et 5 regroupent pour l'ensemble de ces suspensions l'évolution des seuils d'écoulement en fonction du pourcentage de polyacrylate de sodium ajouté.

Les résultats obtenus montrent tout d'abord que pour un pourcentage ajouté inférieur à 1.25%, les suspensions présentent un caractère rhéologique parfaitement thixotrope, même pour les très grandes vitesses de cisaillement, ce qui n'était pas obtenu avec le kaolin non

dispersé (fig. 1 et fig. 3). Leurs seuils d'écoulement sont inférieurs à celui  $\tau_{ke}$  d'une suspension témoin d'eau et de kaolin de même concentration en matière sèche. On assiste donc à une défloculation due à l'adsorption des chaînes macromoléculaires de polymère sur les surfaces des particules de kaolin.



**fig. 4 : Evolution des seuils d'écoulement de suspensions aqueuses concentrées de kaolin en fonction du pourcentage de polyacrylate de sodium ajouté.**

On observe aussi (fig. 3) une décroissance des aires des boucles d'hystérésis des rhéogrammes lorsque le pourcentage de polyacrylate augmente : les suspensions deviennent donc de moins en moins thixotropes.

Pour un pourcentage égal à 1.25%, l'allure du rhéogramme obtenu (semblable à celui d'un liquide de Bingham) ainsi que le comportement macroscopique très liquide de la suspension montrent qu'on a atteint la défloculation maximale.

Lorsque le pourcentage est supérieur à 1.25%, les suspensions initialement thixotropes deviennent antithixotropes, elles présentent un aspect pâteux et leurs rhéogrammes (fig. 5) sont caractérisés par des seuils d'écoulement supérieurs à  $\tau_{ke}$  : on assiste ainsi à une refloculation de la suspension.

La courbe de mobilité électrophorétique (fig. 6) montre un renversement du signe des particules pour la concentration critique de 1.5%. Ceci montre bien que le mécanisme de dispersion engendré par le polyacrylate de sodium est bien de type électrosterique avec effet stérique dominant (Ref. 4), et qu'avec un pourcentage suffisant en polyélectrolyte on peut obtenir une inversion de la charge apparente de la particule.

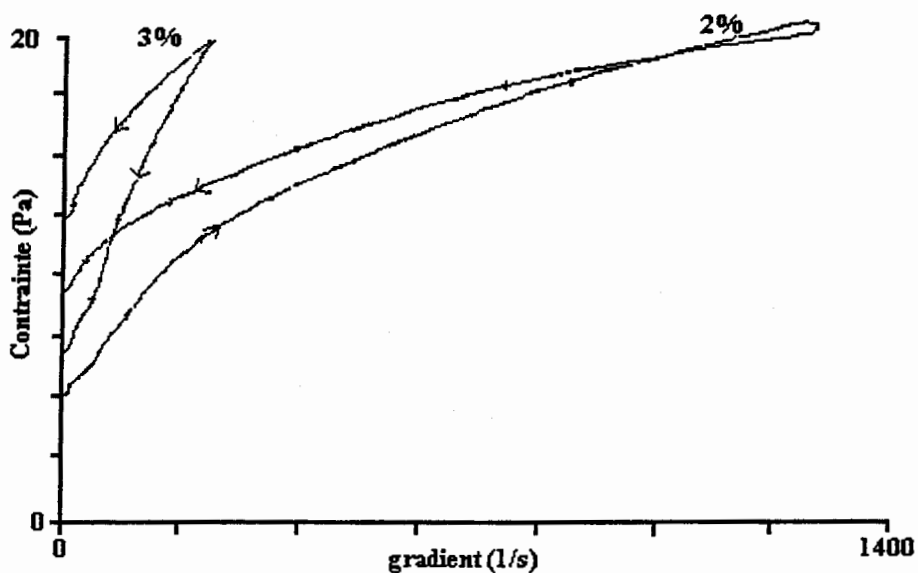


fig. 5 : Rhéogrammes en mode écoulement de suspensions aqueuses concentrées de kaolin pour un pourcentage de polyacrylate de sodium supérieur à 1.5%.

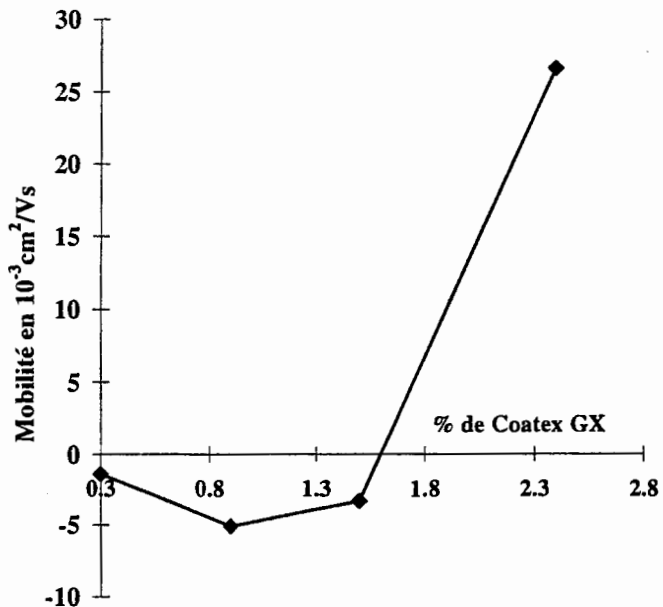
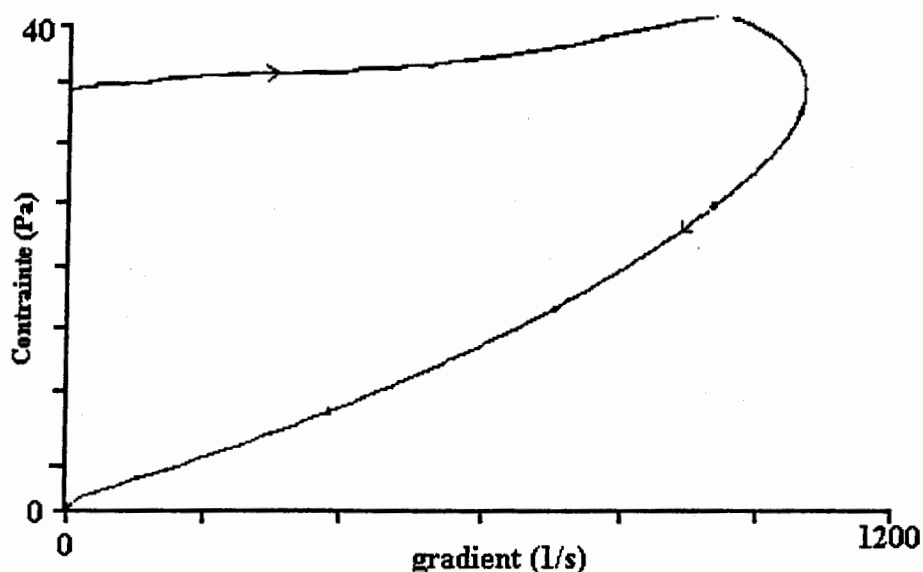


fig. 6 : Evolution la mobilité électrophorétique de suspensions aqueuses concentrées de kaolin en fonction du pourcentage de polyacrylate de sodium ajouté.



#### IV - 2 - Défloculation par le silicate de sodium.



**fig. 7 : Rhéogramme d'une suspension aqueuse de kaolin à 40% en poids de matière sèche contenant 0.5% de silicate de sodium.**

Les rhéogrammes  $\tau = f(\dot{\epsilon})$  de suspensions aqueuses de kaolin contenant des taux croissants de silicate de sodium (fig. 7 et fig. 8) permettent de préciser plusieurs faits : - la suspension ne commence à s'écouler qu'au delà d'un seuil largement supérieure à  $\tau_{ke}$ , - le seuil d'écoulement dépassé, la contrainte reste pratiquement constante et égale à la valeur seuil, alors que la vitesse de cisaillement croît très rapidement - à la limite de la transition charge  $\rightarrow$  décharge le matériau continue de s'écouler comme s'il y avait phénomène de glissement. - la reprise de la thixotropie est excessivement lente ce qui se traduit sur les rhéogrammes par d'énormes boucles de thixotropie dextrogyres. Le silicate de sodium change donc radicalement le comportement rhéologique d'une suspension concentrée de kaolin. Cependant, sa concentration doit être contrôlée pour ne pas provoquer aussi de phénomènes de surdéfloculation. On observe en effet que pour des concentrations supérieures à 2% les boucles d'hystérésis deviennent lévogyres (fig. 8). D'autre part le seuil d'écoulement augmente de façon drastique ce qui a nécessité de limiter dans cette étude le taux de matière sèche à 30% (contre 40% dans le cas de la fig. 7).

La mobilité électrophorétique augmente en valeur absolue lorsque le pourcentage de silicate de sodium augmente (fig. 9). Ce résultat expérimental est différent de ce qu'on a vu précédemment avec le polyacrylate de sodium. En effet, même avec un pourcentage assez élevé de silicate (avoisinant les 2.5%), le signe de la mobilité électrophorétique ne s'inverse pas.

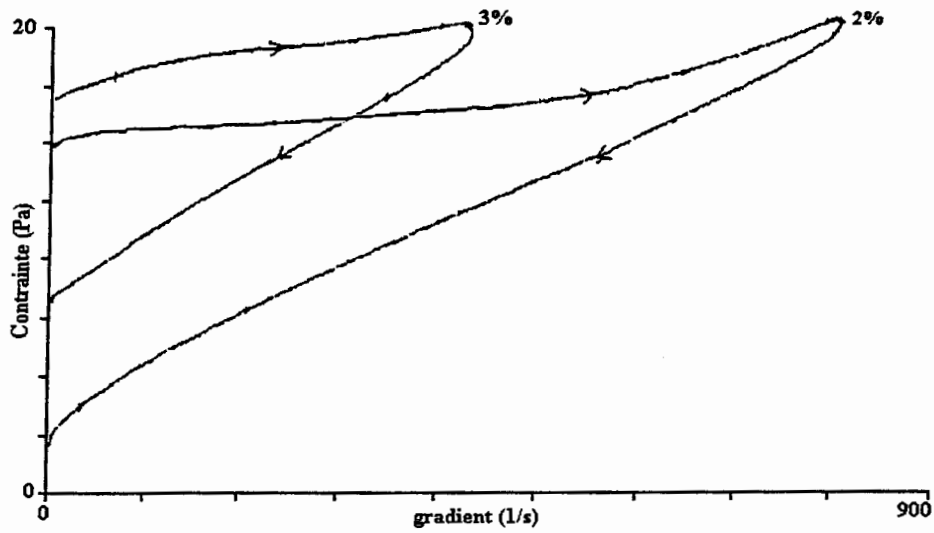


fig. 8 : Rhéogrammes de suspensions aqueuses de kaolin à 30% en poids de matière sèche contenant un taux croissant de silicate de sodium.

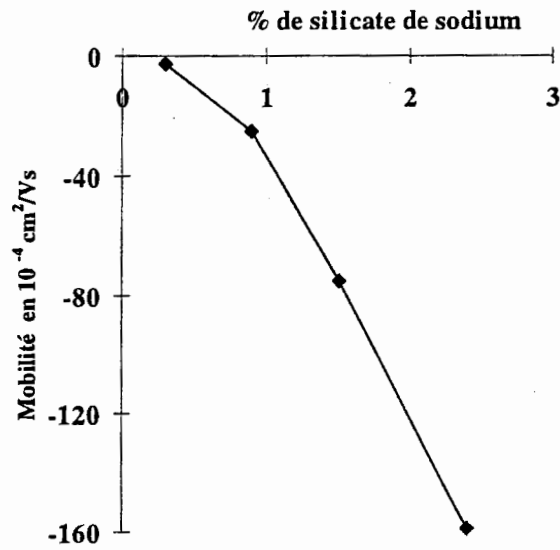


fig. 9 : Evolution la mobilité électrophorétique de suspensions aqueuses concentrées de kaolin en fonction du pourcentage de silicate de sodium ajouté.

## V - Interprétations

### V - 1 - Cas du polyacrylate de sodium.

A faible pourcentage, le polyacrylate de sodium s'adsorbe sur les surfaces latérales des particules de kaolin par l'intermédiaire des forces d'interaction électrostatiques entre les groupements  $\text{COO}^-$  du polymère et les sites  $\text{AlOH}_2^+$  de la couche octaédrique (Ref. 13). Chaque particule de kaolin va s'enrober de plusieurs chaînes macromoléculaires au cours de l'essai rhéologique. Les particules ainsi enrobées sont soumises à des forces de cisaillement qui tendent à aligner ces chaînes dans le sens de l'écoulement. Cet effet d'entraînement, d'orientation, se traduit sur les rhéogrammes de la fig. 4 par un accroissement relatif des valeurs des seuils d'écoulement avec le pourcentage de Coatex Gx ajouté. D'autre part, l'augmentation progressive du taux de polyacrylate de sodium de 0 à 1.25 % conduit à une saturation progressive des sites d'adsorption et à une réduction associée de la mobilité des chaînes du polymère déployées dans le solvant. Ceci correspond à la diminution de l'aire des boucles de thixotropie.

Au pourcentage critique de 1.25%, l'enrobage des particules de kaolin est optimal. Les chaînes macromoléculaires adsorbées isolent les grains, la suspension est donc défloculée sous forme de particules correctement divisées et bien réparties au sein du liquide.

Au delà de ce pourcentage critique, les chaînes macromoléculaires de polyacrylate encombrant le milieu suspensif vont elle même influencer directement le comportement rhéologique des suspensions aqueuses de kaolin. Leur enchevêtrement va provoquer par des phénomènes de pontage le rapprochement des particules de kaolin et donc induire la refloculation de la suspension.

L'étude de la variation de la mobilité électrophorétique en fonction du pourcentage de polyacrylate de sodium ajouté a permis de montrer que ces polymères ionisés en solution assurent par leur charge électrique et leur adsorption à la surface des particules de kaolin une inversion de la charge apparente des particules de kaolin. Comme cette inversion se produit à une concentration de 1.5% voisine de la concentration critique de 1.25%, et que l'on sait d'autre part que les suspensions dispersées par mode électrostatique floculent lorsque les particules atteignent leur point de charge nulle, ceci montre clairement que la dispersion induite par le polyacrylate de sodium est bien de nature électrostatique.

En résumé, à faible pourcentage le polyacrylate de sodium joue le rôle d'un agent défloculant qui agit par voie électrostatique. Cette stabilisation se fait d'une part par l'augmentation de l'énergie de répulsion entre les plaquettes de kaolin grâce à l'interaction des chaînes macromoléculaires adsorbées sur les surfaces, et d'autre part par la réduction d'un terme entropique dû à la saturation des sites d'adsorption. Pour des pourcentages de polyacrylate plus importants, ce polymère sur-déflocule les suspensions de kaolin par un processus de pontage et d'encombrement stérique.

### V - 2 - Cas du silicate de sodium.

L'augmentation apparente du seuil d'écoulement indique que la résistance de la structure en « château de carte » est apparemment renforcée, ce qui peut être attribué à la chimisorption du silicate aux points de contact interparticulaires. Lorsque la contrainte dépasse le seuil, ce mécanisme de pontage est rompu. Les mécanismes d'adsorption sont modifiés au profit d'un réarrangement des molécules ionisées de silicate à la surface des particules, sous forme de boucles ou de trains. Cette forte modification des propriétés physico-

chimiques de surface se répercute sur le comportement rhéologique en écoulement qui devient semblable alors à celui d'un patin. Les particules de kaolin sont alors très fortement individualisées. Ceci explique partiellement que la mobilité électrophorétique augmente continûment. Au delà du seuil, la reprise de la thixotropie est excessivement lente. En effet celle-ci est conditionnée par la libération des molécules de silicate et de la reconstruction des pontages interparticulaires. Cette interprétation indique une forte affinité chimique entre les anions silicates et les particules de kaolin vraisemblablement en raison d'un bon accord entre les longueurs caractéristiques interatomiques dans la molécule et sur le kaolin. A titre de comparaison, si la fixation des molécules de polyacrylate de sodium est vraisemblablement de type terminal, celle des molécules de silicate de sodium se fait en boucles ou en trains à la surface ou encore elle permet de réaliser un pontage interparticulaire.

Comme on l'a vu, la courbe de mobilité électrophorétique ne possède pas d'anomalies particulières : la mobilité augmente graduellement avec le pourcentage de silicate de sodium. En l'absence du comportement atypique observé sur les courbes rhéologiques d'écoulement, ceci permettrait de conclure à une défloculation de type électrostatique. Mais il ressort de notre étude que la dispersion provoquée par le silicate de sodium a essentiellement une origine interfaciale due à la modification des propriétés surfaciques du kaolin par le silicate.

Le mécanisme de surdéfloculation pour une augmentation importante du pourcentage de silicate de sodium peut être interprété en partie par une compression de la double couche électronique et une baisse du potentiel électrocinétique en raison de l'augmentation importante de la force ionique. Ceci a pour effet d'amener une floculation importante des suspensions de kaolin qui acquièrent un comportement pâteux. Mais on ne peut aussi exclure de l'interprétation de ces phénomènes une origine interfaciale associée à un mécanisme de repontage par le silicate dû à la saturation des sites d'adsorption.

## **VI - Conclusion.**

Les défloculants sont des additifs qui peuvent interagir avec les différents constituants d'une suspension aqueuse concentrée de kaolin en modifiant sa structure agglomérée, sa consistance et les forces interparticulaires. Ioniques ou organiques, ils compensent les forces attractives de Van Der Waals, et augmentent les forces de répulsion. Cependant leur concentration doit être contrôlée afin de ne pas provoquer une « surdéfloculation » qui réduit la répulsion entre les particules de kaolin.

Dans notre étude cette surdéfloculation a été observée à la fois avec le polyacrylate de sodium et avec la silicate de sodium. L'interprétation de ce phénomène peut être imputable à des mécanismes de pontage interparticulaire, ce que des mesures de spectroscopie infrarouge permettrait de vérifier. Mais le résultat essentiel de notre étude concerne le mode d'action de ces deux dispersants à faible concentration. Si le polyacrylate agit bien par voie stérique comme prévu, le silicate de sodium induit un comportement rhéologique particulier de type frottement solide imputable à un fort effet interfacial avec le kaolin qui s'ajoute à la dispersion électrostatique.

## Références

- (1) A. W. Flegmann, J. W. Goodwin et R. H. OTTEWILL, *Rheological studies on kaolinite suspensions*, Roc. Brit. Ceramic. soc, 13, 1969.
- (2) J. L. Chermant, *Caractérisation des poudres céramiques*, Hermés, Paris, 1992.
- (3) G. Baudet, *Les mécanismes de la défloculation*, L'industrie céramique, N° 753, 9/8, pp 627-634.
- (4) J. S. Reed, *Introduction to the principles of ceramic processing*, Wiley-Inter-science, New York, 1988.
- (5) <http://www.webmineral.BRGM.Fr> : 8003
- (6) Deryaguin B. V, Trans. Faraday Soc, **36**, 203, 730, (1940); Deryaguin B. V. and Landau L, Acta Physicochim, U.R.S.S. **14**, 633, (1941); J. Expt. Theor. Phys.(in Russian) **11**, 802 (1941); **15**, 662, (1945).
- (7) Verwey E. J. W., Chem. Weekbl, **39**, 563 (1942) (in Dutch); Philips Res. Rep. **1**, 33 (1945); Verwey E. J. W. and Overbeek J, Th. G., Trans. Faraday Soc, **42B**, 117 (1946); Verwey E. J. W. and Overbeek J. Th. G., "*Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*", Elsevier, Amsterdam, 1948.
- (8) D. Léger et N. Fourati, *Etude et modélisation du comportement rhéologique en fluage de suspensions aqueuses floculées de Kaolin au seuil d'écoulement*, Les cahiers de rhéologie, Volume XV, Numéros 3, Septembre 1997.
- (9) V. Costil et J. Chappius, *Etude des phénomènes de thixotropie dans les suspensions concentrées de particules minérales*, Les cahiers de rhéologie, Volume XIII, Numéros 1 et 2, Octobre 1994.
- (10) X. Faurel, C. Le Bris et P. Champion, L'industrie Céramique, 759, 203, 1982.
- (11) J. M. Fleureau et A. Aissaouia, *Etude de la thixotropie d'une boue de bentonite*, Les cahiers de rhéologie, Volume X, Numéros 3, 4, Novembre 1992.
- (12) D. Léger, J. F. Quilfen, M. Dechamp et P. Champion, *Application of stress-controlled rheology measurements to the analysis of flocculation mechanisms in aqueous kaolin suspensions*, Silicates industrielles, 1/2, 1995.
- (13) G Baudet, *Les mécanismes de la défloculation (suite)*, L'industrie Céramique, N°754, 10/81, pp 712-723.

*Les Cahiers de Rhéologie*



Volume XV, Numéro 3

Mai 1998

Edités par :

Le Groupe Français de Rhéologie

# CONSIGNES AUX AUTEURS

## 1. Généralités

En vue de publication dans les Cahiers de Rhéologie le Comité de Rédaction souhaite recevoir des articles dans tous les domaines de la rhéologie théorique et expérimentale. Des résultats de recherche dans ces domaines ou dans des domaines voisins mais contribuant au développement de la rhéologie seront pris en considération de même que les contributions d'auteurs portant sur "l'état de l'art" dans l'un ou l'autre des domaines de la rhéologie.

La langue officielle du Journal Les cahiers de rhéologie est le français mais les articles en anglais pourront être acceptés. Les auteurs des articles doivent s'assurer qu'ils n'ont pas été publiés par ailleurs ou soumis à un autre journal. Les articles sont soumis à l'examen d'experts indépendants. Il peut être demandé à un auteur de réviser son article en fonction des remarques des experts. La décision finale de publication appartient au Rédacteur en Chef.

## 2 - Soumission des articles

Les articles étant reproduits directement à partir de l'original envoyé par les auteurs il est nécessaire que le plus grand soin soit apporté à la présentation de ces articles et que les auteurs respectent scrupuleusement les instructions ci-dessous.

Le manuscrit original et deux copies de chaque article doivent être envoyés à l'adresse suivante :

Prof. R. Gaudu ENSCP BP 108 Avenue Pey-Berland 33402 TALENCE Cedex
--

Les textes sont réalisés en traitement de texte en caractères de préférence de type New Roman, en corps 12 points, en simple interligne. Une marge de 25 mm doit être laissée autour de la feuille. Une impression de qualité laser est requise.

Le manuscrit doit comprendre :

- Le titre en majuscules centré en haut de page à 35 mm du bord supérieur de la feuille,
- Deux lignes en dessous, centrés, le nom du ou des auteurs, suivis, à la ligne suivante de leur appartenance,
- Cinq lignes en dessous, un résumé en français suivi d'un résumé en anglais, chacun de 10 lignes au maximum. L'ordre sera inversé pour un article anglais.
- L'introduction de l'article suivie du texte,
- Les conclusions,
- Si nécessaire, la liste des notations et symboles,
- Une liste de références bibliographiques complètes.

Une liste de 5 **Mots Clé** devra figurer au bas de la première page. La longueur normale du texte ne devrait pas dépasser 10 à 15 pages du format A4, y compris les résumés, les formules, les illustrations et la bibliographie. Certains articles plus longs pourront être acceptés exceptionnellement si le sujet le justifie. Des articles plus courts, éventuellement sous forme de "notes" seront également les bienvenus. Les figures doivent être fixées de préférence en place dans le texte ou éventuellement en fin d'article. Les photos doivent être évitées dans la mesure du possible.

# *Les Cahiers de Rhéologie*

**SOMMAIRE DU VOLUME XV, N°3  
MAI 1998**

## **ARTICLES**

- Etude et modélisation du comportement rhéologique en fluage  
de suspensions aqueuses floculées de Kaolin au seuil d'écoulement ..... p. 467

**D. LEGER, N. FOURATI**

Laboratoires des Matériaux Minéraux  
Conservatoire National des Arts et Métiers  
292 rue Saint-Martin  
75141 PARIS Cedex 03 - France

- Etude de la défloculation de suspensions concentrées de Kaolin en milieux aqueux.  
Cas des polyacrylates et des silicates de sodium ..... p. 475

**N. FOURATI, D. LEGER**

Laboratoires des Matériaux Minéraux  
Conservatoire National des Arts et Métiers  
292 rue Saint-Martin  
75141 PARIS Cedex 03 - France

**Z. FAKHFAKH**

Faculté des Sciences de Sfax  
Département de Physique  
Route de Soukra, 3038 Sfax - Tunisie



## **Etude et modélisation du comportement rhéologique en fluage de suspensions aqueuses floculées de Kaolin au seuil d'écoulement**

D. Léger et N. Fourati

Laboratoire des Matériaux Minéraux, Conservatoire National des Arts et Métiers,  
292 Rue Saint Martin, 75141 Paris cedex 03, FRANCE

### **Résumé**

Cet article est consacré à l'étude du comportement rhéologique en fluage de suspensions aqueuses concentrées de Kaolin à la limite du seuil d'écoulement. Selon la valeur de la contrainte appliquée, le comportement des suspensions est de type viscoélastique solide ou liquide. Les suspensions initialement floculées ont une structure continue de type « château de cartes » et la transition entre les deux régimes conduit à la rupture de cette structure avec la formation d'agrégats de plus en plus petits. Nous avons montré que cette modification structurale progressive peut être étudiée en analysant les courbes de fluage judicieusement paramétrées. Un modèle itératif est proposé. Il permet d'expliquer la rupture progressive de la suspension en agrégats de plus en plus petits.

### **Abstract**

This paper is devoted to the study of the rheological behaviour of concentrated aqueous suspensions of Kaolin in the creep mode, at the limit of the yield value. According to the stress level applied, the rheological behaviour is either viscoelastic solid or viscoelastic liquid. At the beginning the structure of the flocculated suspensions is continuous and is of the card-house type. The transition between the two regimes leads to the structure's disruption followed by the formation of smaller and smaller flocs. We have shown that this progressive structural modification can be studied through a careful analysis of the creep curves conveniently parametrized. We propose an iterative model which correctly reproduces the progressive rupture of the aggregates in the sheared suspension.

### **I. INTRODUCTION**

Les Kaolins sont des aluminosilicates hydratés naturels largement utilisés dans le monde industriel, notamment dans les domaines de la céramique classique et aussi comme charge minérale dans certains produits comme les papiers, les peintures, les polymères... En suspension aqueuse, ils présentent un caractère rhéologique thixotrope qui se manifeste par un caractère rhéofluidifiant et une régénération réversible de la structure initiale au repos. Cette importante propriété est mise à profit dans des domaines tels que les peintures, encres de sérigraphie, barbotines, pâtes, colloïdes... (1, 2). La structure microscopique de ces suspensions peut à priori être décrite dans le cadre de la théorie D. L. V. O. (1) (Refs. 3 et 4)

---

**Mots-Clés.** Suspensions floculées. Kaolin. Seuil. Fluage. Modélisation.

qui prend en compte la géométrie des particules en interaction via le solvant, les forces attractives de Van der Waals et les forces de répulsion entre les doubles couches électriques de Stern-Grahame (1) formées à la surface des particules. Quand la suspension est floculée, les particules s'agrègent en une structure continue de type 'château de cartes' qui dépend étroitement des modes d'association bord-bord, bord-face et face-face (5, 6). Dans une étude récente (7) nous avons montré que le comportement rhéologique en écoulement, fluage et oscillation de suspensions aqueuses flocuées de Kaolin était parfaitement cohérent avec ce modèle en «château de cartes». Les suspensions présentent un seuil d'écoulement mesurable dans les trois modes. Elles se déstructurent progressivement sous charge, ce qui induit la formation d'agrégats de plus en plus petits mais ayant un potentiel d'association de plus en plus élevé. En conséquence on peut montrer (7) que la charge induit en fait une *structuration potentielle*, les particules individualisées interagissant davantage entre elles que les gros agrégats dès que la contrainte est relâchée.

Dans cet article, nous analysons le comportement de ces suspensions uniquement en mode fluage. Selon que la contrainte est inférieure ou supérieure à un certain seuil, le comportement des suspensions est de type viscoélastique solide ou liquide. Dans ce dernier cas, la transition entre une structure continue et une structure dispersée est mise en évidence par l'analyse des courbes de fluage pour des taux de contraintes croissants. Trois régimes distincts dans l'évolution temporelle de la structure sont relevés. Leur étude permet de caractériser la destruction progressive des agrégats par des lois d'écoulement simples et par l'introduction d'un coefficient de friction. Un modèle itératif est finalement proposé. Il permet d'expliquer la rupture progressive de la suspension en agrégats de plus en plus petits.

## II. APPAREILLAGE ET METHODE EXPERIMENTALE.

L'appareil employé dans notre étude est un rhéomètre rotatif à contrainte imposée de type Searle à palier fluide (Carri-Med CSL-100). La sensibilité de l'encodeur optique monté sur l'axe d'entraînement est de  $2 \cdot 10^{-5}$  radians. La tête de mesure a été équipée d'un cône en acier inoxydable de  $2^\circ$  d'ouverture et 6 cm de diamètre pour un entrefer de 54 microns. Ce dispositif autorise l'étude de particules de diamètre maximal 10 microns pour une gamme de contrainte allant de  $8 \cdot 10^{-3}$  à 175 Pa. L'échantillon est maintenu à température constante ( $20^\circ\text{C}$ ) grâce au plan thermostaté par des diodes à effet Peltier ( $5 \pm 0.1^\circ\text{C} \leq \theta \leq 90 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Enfin un dispositif anti-évaporation permet de maintenir saturée la vapeur de la suspension.

Le Kaolin employé est un produit industriel (Kaolin d'Arvors) initialement aggloméré sous forme de granules de diamètre de l'ordre du cm (2). L'analyse minéralogique indique la présence de 92,5 à 93% de kaolinite, de 6,5 à 7% de muscovite  $\beta$ , de traces de quartz et de 0,5% d'eau zéolithique. Afin d'obtenir des caractéristiques reproductibles, les échantillons ont tous été prélevés dans un même lot, puis ont subi un délaminage dans un broyeur à couteaux (IKA-UNIVERSALMHL M 20) pendant 3 minutes. La granulométrie des poudres analysée au Sédigraph indique que plus de 95% des particules ont un diamètre équivalent inférieur à  $10 \mu\text{m}$ . Les suspensions ont été préparées par mélange de ces poudres avec de l'eau ultra pure (Appareil Millipore-SQ) selon le protocole suivant : - dégazage de la poudre dans une enceinte à vide munie d'une pompe à eau ; - imbibition puis homogénéisation sous vide à

---

(1) Derjaguin, Landau, Vervy et Overbeek.

(2) Ces grains ont été produits industriellement par floculation artificielle des suspensions aqueuses concentrées de Kaolin à l'aide d'un flocculant ionique à haut poids moléculaire à base de polyacrylate de sodium (Magnafloc 307).

l'aide d'un agitateur magnétique ; - mise au repos dans un bain thermostaté ( $20 \pm 0,05^\circ C$ ) pendant 30mn. Le pH des barbotines a été mesuré à environ 6. Dans ces conditions, on sait que les suspensions de Kaolin sont floculées (5), et que le mode préférentiel d'association est de type bord-face (6), correspondant à un potentiel fortement attractif.

### III. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

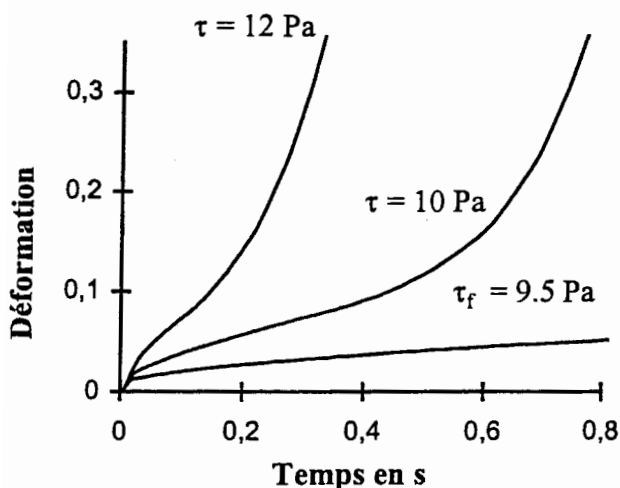


Fig. 1 Courbes de fluage. Concentration = 38%

Les résultats présentés dans cette section concernent des essais effectués sur des suspensions aqueuses fraîchement préparées ( $C = 35, 38$  et  $40\%$  en poids de matière sèche). L'étude a porté sur l'analyse du comportement rhéologique de ces suspensions cisillées chaque fois à de faibles niveaux de contrainte (typiquement  $\tau < 20 \text{ Pa}$ ), c'est-à-dire proches des niveaux du seuil de cisaillement du matériau tel qu'il est défini ci-après. Les conclusions se rapportent à ce domaine de contrainte.

Les courbes de déformation  $\varepsilon(t)$  sont caractérisées par une contrainte  $\tau_f$  qui fixe la limite entre un comportement de type solide et un comportement de type liquide (Fig. 1). Pour  $\tau < \tau_f$ , la suspension cisillée se comporte comme un solide viscoélastique : la déformation prend une valeur finie quand  $t \rightarrow \infty$ . Pour  $\tau > \tau_f$ , le comportement rhéologique du matériau peut se décomposer en trois étapes successives (Fig. 2) auxquelles on peut conventionnellement associer trois segments de droite  $d_0$ ,  $d_1$ , et  $d_2$ . Comme nous le montrons ci-après, l'analyse des pentes de ces droites permet d'étudier la modification structurale du matériau sous charge. Il est important de noter que la transition entre le comportement solide et liquide ne se fait pas graduellement mais s'opère de manière irréversible dès que  $\tau > \tau_f$ , la valeur de  $\tau_f$  étant définie à mieux que  $0,25 \text{ Pa}$  près.

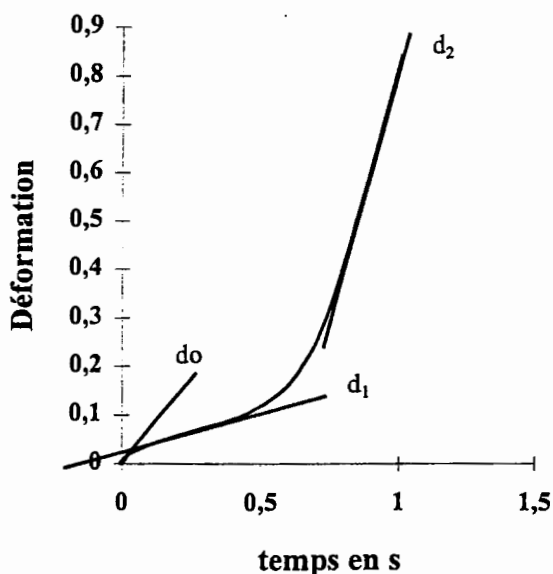


Fig. 2 Paramétrisation des courbes de fluage

Le seuil en fluage est donc pris comme la valeur limite de la contrainte  $\tau$  pour laquelle un accroissement de  $0,25 \text{ Pa}$  induit irréversiblement le comportement liquide. Ce seuil augmente graduellement en fonction du taux de matière sèche (Fig. 3.), cette évolution étant bien modélisée par la fonction puissance suivante :  $\tau = \tau_0 c^n$  avec  $\tau_0 = 2,410^4 \text{ Pa}$  et  $n \approx 8$ ,  $c$  étant la fraction pondérale en matière sèche.

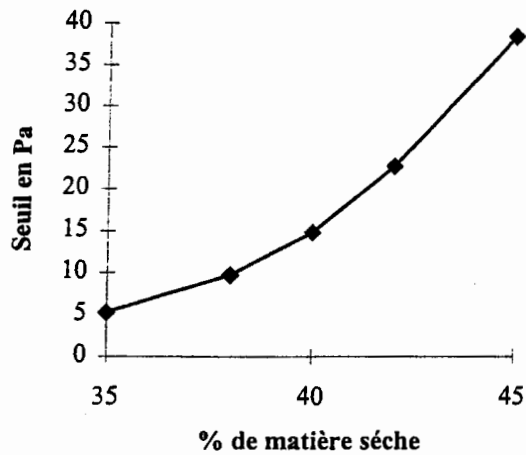


Fig. 3 Evolution du seuil d'écoulement en fonction du taux de matière sèche.

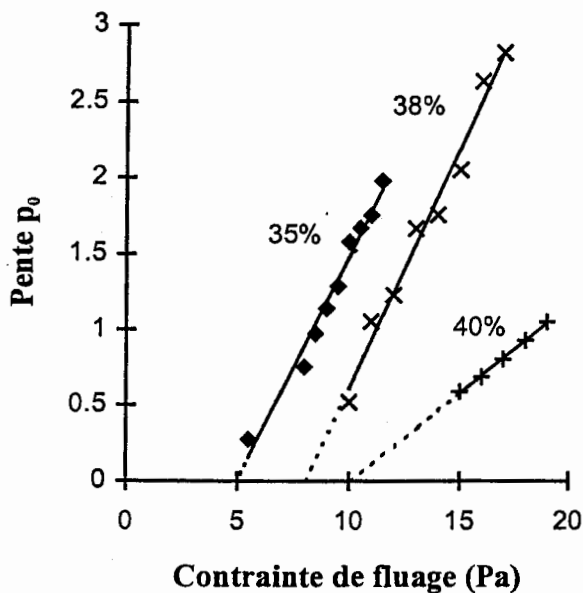


Fig. 4 Evolution de la pente  $p_0$  en fonction de la contrainte de fluage appliquée

Afin d'interpréter le comportement en fluage et de le relier à la destructuration progressive du matériau, nous avons étudié trois régions spécifiques de ces courbes correspondant aux droites  $d_0$ ,  $d_1$ , et  $d_2$ . Leur pente donne la vitesse de déformation instantanée  $\dot{\epsilon}$  des suspensions immédiatement après le seuil (pente  $p_0$ ), dans la région intermédiaire (pente  $p_1$ ), et dans la limite asymptotique de l'écoulement (pente  $p_2$ ). Ces pentes ont été analysées en fonction de la contrainte appliquée. Cette méthode indirecte permet de s'affranchir des effets de cinétique de mise en charge que l'on aurait par exemple dans les essais d'écoulement.

#### Etape 1 :

Le tracé de  $p_0$  en fonction de  $\tau$  (Fig. 4) montre qu'immédiatement après le seuil en fluage  $\tau_f$ , le comportement du matériau est pseudo-newtonien :  $p_0 \equiv \dot{\epsilon}_0$  varie linéairement avec  $\tau$  ; cependant la droite  $p_0(\tau)$  coupe l'axe des contraintes en une valeur finie  $\tau_0$  non nulle, avec  $\tau < \tau_f$ . Ce paramètre  $\tau_0$  peut être assimilé à un coefficient de friction entre les gros agrégats qui se sont formés lors de la rupture de la suspension.

#### Etape 2 :

Pendant cette phase, les liaisons électrostatiques et de Van der Waals entre les particules et les agrégats se brisent progressivement, libérant des agrégats plus petits. Dans le même temps, des liaisons se reforment conduisant à un équilibre dynamique dépendant de la contrainte appliquée (Ref. 8).

L'analyse de la courbe  $p_1(\tau)$  (Fig. 5) montre que le comportement rhéologique du matériau sous charge n'est plus linéaire, mais rhéofluidifiant. Ceci correspond bien à l'image d'une destructuration progressive de la suspension. Les données ont été analysées avec une loi de puissance de type  $\tau = \tau' + k\dot{\epsilon}^n$ . En identifiant  $p_1$  et  $\dot{\epsilon}$ , et en notant que  $\tau_f$  traduit la limite entre le comportement solide et le comportement liquide, ce qui implique  $p_1(\tau_f) = 0$ , on aboutit à  $p_1(\tau) = p_1^0(\tau - \tau_f)^m$ , en bon accord avec les résultats expérimentaux (c.f. Tableau I).

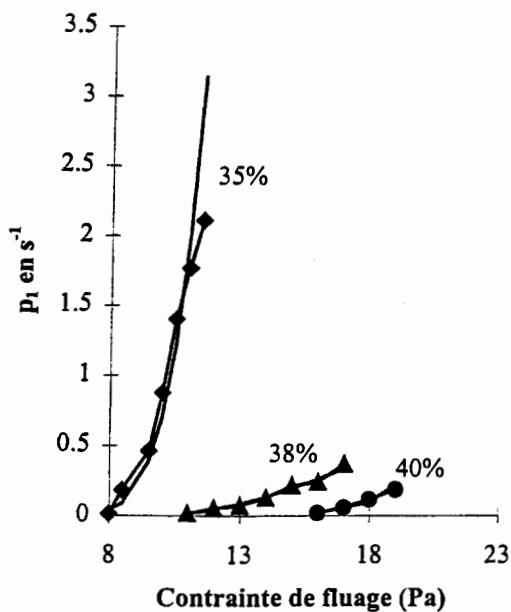


Fig. 5 Evolution de la pente en fonction de la contrainte de fluage appliquée

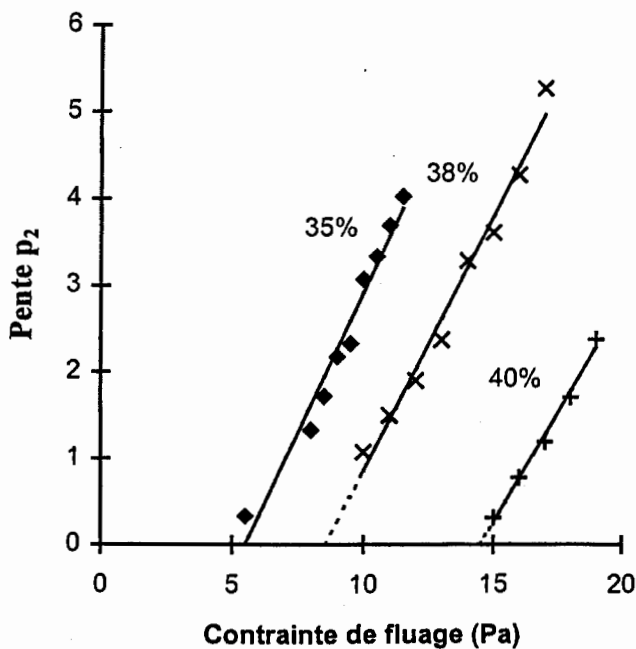


Fig.6 Evolution de la pente  $p_2$  en fonction de la contrainte de fluage appliquée

### Etape 3 :

Les agrégats pendant la phase 2 ont pratiquement tous été détruits. A l'étape 3, la suspension consiste en une dispersion de particules très individualisées dans le solvant. Ces particules interagissent entre elles mais les interactions ne concourent plus statistiquement à la recréation d'agrégats. L'équilibre dynamique est maintenant rompu en raison du maintien de la charge en fluage. Pendant cette phase, l'écoulement est caractéristique d'un système qui ne subit plus d'évolution structurale : la courbe  $p_2(\tau)$  (Fig.6) redevient celle d'une droite comme dans la phase 1, avec un coefficient de friction  $\tau'_0$  qui est sensiblement du même ordre que  $\tau_f$  (Tableau I).

Les droites  $p_2(\tau)$  pour différents taux de matière sèche ont la même pente qui correspond à l'inverse de la viscosité instantanée. Ceci traduit le fait que cette viscosité est entièrement gouvernée par l'interaction entre les particules individualisées dans la suspension complètement déstructurée. A l'inverse, dans l'étape 1 (Fig. 3) la viscosité pour une teneur de 40% en matière sèche est plus élevée que celle correspondant à 35 et 38%, ce qui montre la caractère partiellement déstructuré de la suspension dont l'écoulement est gouverné à la fois par les interactions interparticulaires et le mouvement des agrégats.

### IV. MODELE.

Les résultats précédents sont compatibles avec un comportement en fluage associé avec la formation agrégats de plus en plus petits. Nous proposons un modèle rhéologique qui reproduit à la fois l'évolution structurale des suspensions, c'est-à-dire la destruction progressive de ces agrégats, et leur interaction notamment leur coefficient de friction. Ce modèle (Fig. 7) est fondé sur un Kelvin-Voigt généralisé constitué de l'amortisseur  $\eta_0$ , et du couple  $(\eta_1, J_1)$ .

Pratiquement,  $\eta_0$  est relié à la viscosité de la suspension ; le couple  $(\eta_1, J_1)$  est quant à lui relié au comportement viscoélastique d'un type d'agrégat donné à un stade de l'écoulement.

Le modèle est complété par un patin dont le seuil  $S_0$  correspond au coefficient de friction  $\tau_0$ . La contrainte exercée sur la suspension, donc effectivement répartie dans la branche  $\{\eta_0, (\eta_1, J_1)\}$ , vaut  $\tau - \tau_0$ . Le Kelvin-Voigt  $(\eta_1, J_1)$  comporte en outre dans la branche ressort un patin de seuil  $S'_0$  en parallèle avec un élément figuré par un carré hachuré qui reproduit identiquement à lui-même le Kelvin-Voigt généralisé.  $S'_0$  correspond au seuil de rupture de l'agrégat figuré par  $(\eta_1, J_1)$ . La contrainte effective  $(\tau - \tau_0)$  se répartit dans la branche amortisseur  $\eta_1$  et dans la branche ressort  $J_1$ , dans laquelle elle croît exponentiellement. Quand  $(\tau - \tau_0)$  dépasse le seuil  $S'_0$ , l'agrégat se rompt en donnant des agrégats plus petits. Le modèle figuré dans le carré hachuré remplace alors le modèle actuel;  $S'_0$  devient égal au nouveau coefficient de friction. Le modèle est donc complètement itératif. La rupture en cascade des agrégats s'arrête à un niveau de division tel que à un moment donné  $(\tau - \tau_0)$  n'est plus suffisant pour débloquer le seuil  $S'_0$ .

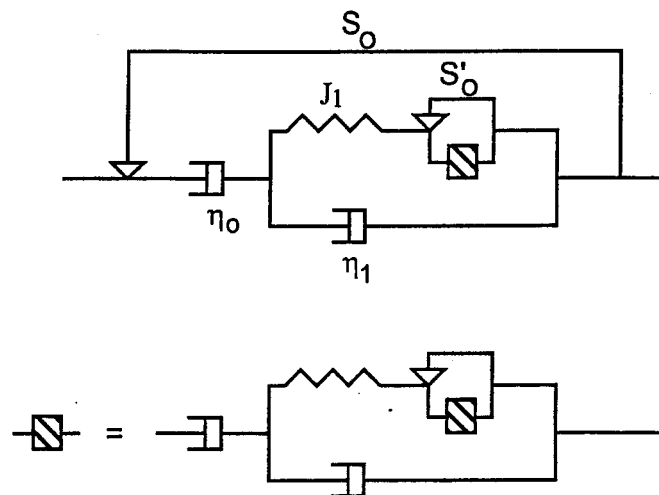


Fig.7. Modèle itératif reproduisant la destruction progressive des agrégats

% de kaolin	Seuil en fluage $\tau_r$ (Pa)	Étape 1		Étape 2		Étape 3	
		$\tau_0$ (Pa)	Pente de $p_0(\tau)$ (Pa. s) <sup>-1</sup>	$p_1^0$	m	$\tau'_0$ (Pa)	Pente de $p_2(\tau)$ (Pa. s) <sup>-1</sup>
35	5,25	4,97	0,29	$1,48 \cdot 10^{-4}$	5,435	5,49	0,65
38	9,75	8,07	0,32	$1,15 \cdot 10^{-2}$	1,699	8,53	0,59
40	14,875	10,08	0,12	$1,66 \cdot 10^{-2}$	1,702	14,48	0,51

Tableau I. Valeur des différents paramètres

## V. CONCLUSION

L'étude du comportement rhéologique de suspensions aqueuses concentrées de Kaolin a été effectuée en mode fluage. Les courbes de fluage sont caractérisées par une transition entre un régime viscoélastique solide et un régime viscoélastique liquide. Dans ce dernier cas, le comportement du matériau peut se décomposer en trois étapes successives pour lesquelles nous avons déterminé des lois d'écoulement simples. Chaque étape correspond à une transformation progressive de la suspension, initialement floculée en « château de cartes », qui s'accompagne de la formation d'agrégats de plus en plus petits. Nous proposons un modèle rhéologique itératif qui permet de reproduire ce comportement.

## REFERENCES

- (1) J. S. Reeds, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, pp. 227-252, John Wiley & sons (1988).
- (2) G. W. Phelps, *Ceramic Monographs. Handbook of Ceramics*. Verlag Schmit GmbH Friburg i. Br, (1982).
- (3) Deryaguin B. V., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 203, 730, (1940); Deryaguin B. V. and Landau L., *Acta Physicochim.*, U.R.S.S. **14**, 633, (1941); *J. Expt. Theor. Phys.* (in Russian) **11**, 802 (1941); **15**, 662, (1945).
- (4) Verwey E. J. W., *Chem. Weekbl.* **39**, 563 (1942) (in Dutch); *Philips Res. Rep.* **1**, 33 (1945); Verwey E. J. W. and Overbeek J. Th. G., *Trans. Faraday Soc.* **42B**, 117 (1946); Verwey E. J. W. and Overbeek J. Th. G., *"Theory of the Stability of Lyophobic Colloids"*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- (5) Rand B. and Melton I. E., *J of Colloid and Interface Science* **60**, 308 (1977).
- (6) Flegmann B. A., Goodwin J. W. and R. H. Ottevil, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **13**, 31 (1969).
- (7) D. Léger, J. F. Quilfen, M. Descamps and P. Champion, *Application of stress-controlled rheology measurements to the analysis of flocculation mechanisms in aqueous Kaolin suspensions*. *Silicates Industriels* **60**, N° 1-2, 1995, pp 25-30.
- (8) Güven N., *Molecular aspects of clay-water interactions*. C.M.S. Workshop Lectures, vol. 4. *Clay-water interfaces and its rheological implication*, pp. 2-79 (1992).