

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université M'Hamed Bougara de Boumerdes
Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Thèse de Doctorat

Présentée par

Mourad GARECHE

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat

Filière : Mécanique

Option : Thermo Fluide

*Formulation et caractérisation rhéologique
des suspensions de bentonite en présence
d'additifs polymériques*

Soutenue publiquement le 21 avril 2013

Devant le jury composé de :

Mr BENACER R.	Professeur	ENS Cachan-Paris France	Président
Mr BENZAOUI A.	Professeur	USTHB – Alger	Examinateur
Mr KESSAL M.	Professeur	UMBB – Boumerdes	Examinateur
Mr GHEZAL A.	Maître de conférence A	USTHB – Alger	Examinateur
Mr ALLAL A.	Professeur	UPPA – Pau - France	Codirecteur de thèse
Mr ZERAIBI N.	Professeur	UMBB – Boumerdes	Directeur de thèse

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*A la science,
A ma famille,
A mes enfants,
A ma femme,
A mes beaux parents,
A la mémoire de mes chers parents.*

Ce travail est aussi le leur.

Les devises Shadok



*"Dans les sciences, le chemin est plus important que le but.
Les sciences n'ont pas de fin."*

Erwin Chargaff

Avant propos

Cette thèse est issue d'une collaboration entre le Laboratoire Génie Physique des Hydrocarbures (LGPH) de l'Université M'hamed Bougara de Boumerdes - Algérie et l'Equipe de Physique et Chimie des Polymères (EPCP) de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) - France.

Mes remerciements ouvrent ce manuscrit de thèse et achèvent l'écriture de mon travail. Au moment d'exposer les résultats d'une dizaine d'années de travail, me vient à l'esprit le souvenir de mes camarades de routes, dont les noms figurent ou pas sur ces pages, qui ont enrichi et éclairé mon chemin et que je remercie.

Tout d'abord j'adresse de vifs remerciements à Monsieur Noureddine ZERAIBI, Professeur à la FHC, qui a bien voulu diriger ma recherche et m'a confié un sujet d'étude particulièrement intéressant correspondant à mes aspirations personnelles. Je lui suis reconnaissant de m'avoir fait confiance dès les premiers instants de notre collaboration qui a été riche tant au niveau scientifique qu'au niveau personnel. Tout au long de ces années de doctorat, il a été toujours là et a su trouver les mots pour m'encourager et le courage de me « supporter » pendant les moments difficiles. Pour l'aide inestimable qu'il m'a apporté, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes remerciements à Monsieur Ahmed ALLAL, Professeur à l'UPPA, mon co-directeur de thèse pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et pour son implication très importante dans ce travail. J'ai été extrêmement content d'avoir pu profiter, de sa grande culture scientifique. Je tiens à lui adresser ma profonde reconnaissance. Je remercie aussi Monsieur Christophe DERAÏL, Professeur à l'UPPA et Responsable de l'EPCP. La cohabitation fut excellente et très joyeuse.

Je dois également remercier le Président de Jury, Monsieur Rachid BENACER, Professeur à l'ENS Cachan-Paris d'avoir participé à la reconnaissance de mon travail. Je remercie aussi les autres membres du Jury Monsieur Ahmed BENZAOUÏ, Professeur à l'USTHB, Monsieur Mohand KESSAL, Professeur à l'UMBB et Monsieur Abderehmane GHEZAL, Maître de conférences à l'USTHB pour leurs implications dans mon travail et l'intérêt qu'ils y ont porté. Qu'ils trouvent ici ma gratitude pour la gentillesse d'accepter leurs rôles respectifs.

Une thèse est quelquefois jalonnée de doute et d'errance. Merci à tous ceux qui m'ont apporté leur aide, soit en m'ouvrant les portes de leurs laboratoires, soit en me fournissant des éléments de réponse à mes nombreuses interrogations.

Je ne peu pas oublier Monsieur Jean Pierre HABAS, Maître de Conférences à l'UPPA pour l'ensemble de ses conseils avisés professionnels ou personnels, Monsieur Jean Charles DUPIN, Maître de Conférences à l'UPPA qui m'a toujours gentiment aidé et a su m'accorder du temps pour les expériences de DRX, Monsieur François ROBY, Maître de Conférences à l'UPPA pour sa qualité de travail dans la réalisation des mesures de DDL, Monsieur Laurent RUBATA, Maître de Conférences à l'UPPA et Madame Virginie PELERIN pour l'ensemble des observations réalisées au MEB, Monsieur Djamel du service informatique de l'UPPA, Monsieur Gérald de l'UPPA pour les essais de GPC, Monsieur Adel KHOUKH pour les tests de RMN et enfin

Monsieur Michael MILHET, chercheur pour le temps qu'il m'a consacré pour les essais de rhéologie en PAV.

Je remercie le Gouvernement algérien en collaboration avec le Gouvernement français pour l'octroi d'une bourse de finalisation de thèse (BAF), sans oublier Madame ARNAUD, Madame Christine LAOUE du service de la vie étudiante de CROUS pour leur efficacité dans la gestion administrative et Madame F. HENTABLI, l'Attachée de Chancellerie du Consulat Algérien à Bordeaux qui a répondu à toutes mes requêtes.

Je remercie Madame Bahia MOULTI, Monsieur Kada BOUKERMA et Monsieur Maxime RICBOURG, Chercheurs pour tous les bons moments partagés, toujours dans une atmosphère amicale et chaleureuse.

Il m'est particulièrement agréable de remercier l'ensemble des chercheurs, thésards, techniciens et secrétaires de l'EPCP de l'UPPA pour leur soutien. Dans mon laboratoire (LGPH), je remercie la tribu des thésards, anciens, actuels et futurs avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments.

Un grand merci à mes amis et tout particulièrement Réda FELLAH, à ma famille, à mes enfants et à mes beaux parents pour leur aide, leur soutien et leur présence.

Je terminerai cette page, par de chaleureux remerciements à mon épouse qui fut indispensable pour l'aboutissement de ce travail. Elle a su mener la tâche de responsable familial durant mes dix huit mois de séjour de formation en France. Cela a été, pour moi, un immense réconfort.

Merci aux personnes qui viendront m'encourager et partager ma joie le jour de la soutenance.

Mourad GARECHE.

Résumé

Le but de cette thèse est d'étudier le comportement rhéologique des suspensions de bentonite seules et en présence de polymère non ionique, le polyéthylène oxyde (PEO). Pour atteindre cet objectif, nous avons couplé aux mesures rhéologiques quelques analyse (MEB, DRX...etc) afin de mieux interpréter et comprendre le lien entre les propriétés physiques macroscopiques et la microstructure des matériaux thixotropes en écoulement, à l'arrêt ou lors de leur transition liquide/solide.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la viscoélasticité linéaire avec pour objectif de faire le lien entre la structure fractale de ces suspensions et la variation de leurs modules complexes de cisaillement $G^*(\omega)$. La modélisation du comportement rhéologique aux petites déformations a montré que connaissant la dimension fractale d'une suspension de bentonite, il était possible de déterminer son comportement rhéologique en terme de variation du module complexe en fonction de la fréquence.

Dans un second temps, nous avons abordé une problématique apparentée au forage de puits pétroliers et en relation avec les propriétés thixotropes de tels fluides. Elle correspond au problème de redémarrage du fluide de forage après un temps de repos. Pour répondre à cette question, nous avons étudié le régime solide de ce matériau industriel en essayant d'utiliser des techniques proches de celles utilisées sur chantier. Nos mesures ont révélé que les effets thixotropes de ce matériau dans le domaine solide sont couramment sous estimés. Pour pallier à ce manque, nous avons utilisé un modèle permettant d'estimer plus justement l'influence de la thixotropie du fluide sur le redémarrage de la boue après un temps de repos.

Enfin, nous avons montré que le PEO mis dans la suspension présente une affinité pour les particules de bentonite et affecte ses propriétés rhéologiques en réduisant la contrainte seuil d'écoulement, les modules viscoélastiques de conservation et de perte. En effet, cet additif peut adopter plusieurs mécanismes suivant sa nature son poids moléculaire et sa concentration : s'adsorber sur les particules de bentonite, diffuser dans l'espace interfoliaire et ponter les particules d'argile engendrant une floculation systématique.

Mots clés : rhéologie, bentonite, polyéthylène oxyde, viscoélasticité, contrainte seuil

ملخص

الغرض من هذه الرسالة هو دراسة السلوك الريولوجي لمعلقات البنتونيت وحدها و بحضور البوليمرات غير الأيونية ، أكسيد متعدد الإثيلين (PEO). لتحقيق هذا الهدف ، ارفقنا إلى جانب القياسات الريولوجية بعض التحاليل (المجهر الالكتروني بالمسح الضوئي(MEB) ، الأشعة السينية (DRX)...الخ) من اجل تفسير أحسن وفهم العلاقة بين الخصائص الفيزيائية الماكروسكوبية و التركيب المجهرى للمواد متغيرة الانسيابية في حالة السكون أو الجريان أو في أثناء المرحلة الانتقالية سائل / صلب.

انصب اهتمامنا في المرحلة الأولى على اللزوجة المطاطية الخطية بهدف الربط بين كسورية هذه المعلقات و تغير وحدات عامل الجز المركب لها. أظهرت نمذجة السلوك الريولوجي للتشوهات الصغيرة أن معرفة البعد الكسوري لمعلق البنتونيت يسمح بمعرفة سلوكه الريولوجي من خلال تغير وحدات عامل الجز المركب بدلالة للتردد.

للسؤال من هذا القبيل. إنها تقابل مشكلة إعادة تشغيل المتغيرة في المرحلة الثانية إشكالية مرتبطة ببحر آبار النفط و علاقتها بالخصائص الانسيابية تناولنا سائل الحفر بعد فترة سكون. للإجابة على هذا السؤال ، قمنا بدراسة النظام الديناميكي لهذه المادة الصناعية باستخدام تقنيات مماثلة لتلك المستخدمة في الموقع. كشفت قياساتنا أن آثار هذه المواد متغيرة الانسيابية في المجال الصلب هي عادة مستخف بها. للتغلب على هذا القصور ، استخدمنا نموذجاً يمكننا من تقدير بأكثر دقة تأثير تسهيل القوام على إعادة تشغيل سائل الحفر بعد فترة الراحة.

أخيراً أظهرنا أن أكسيد متعدد الإثيلين (PEO) المستخدم في المعلق له صلة بجزئيات البنتونيت ويؤثر على خصائصه الريولوجية عن طريق الحد من عتبة التدفق ، و معاملات التخزين والخسارة. في الواقع، هذا العنصر المضاف يمكنه اعتماد عدة آليات وفقاً لطبيعته ، وزنه الجزيئي و تركيزه : التثبيت على جزئيات البنتونيت ، الانتشار في الفضاء بين الطبقات و سد جزئيات الطين للحصول على تلبد منهجي.

الكلمات المفتاح : ريولوجيا ، بنتونيت ، أكسيد متعدد الإثيلين ، لزوجة مطاطية ، عتبة التدفق

Abstract

The purpose of this thesis is to study the rheological behavior of only bentonite suspensions and after in the presence of a non ionic polymer, the polyethylene oxidizes (PEO). To reach this objective, we have coupled with the rheological measurements some analysis (MEB, DRX etc.) in order to better interpret and understand the link between the macroscopic physical properties and the thixotropes materials microstructure in flow, at rest or during their liquid/solid transition.

At first, we were interested in the linear viscoelasticity with the objective to make the link between the fractale structure of these suspensions and the variation of their shearing complex modules $G^*(\omega)$. The rheological behavior modelling to low deformations has shown that knowing the fractale dimension of a bentonite suspension, it was possible to determine its rheological behavior in term of the complex module variation versus the frequency.

Secondly, we have treated a problem related to the petroleum drilling wells and in relation with the thixotropy properties of such fluids. It corresponds to the restart problem of the drilling fluid after a rest. To answer this question, we have studied the solid regime of this industrial material by trying to use techniques similar to those used on the fields. Our measurements revealed that thixotropic effects of this material in a solid domain are usually under estimated. To paliate to this lack, we have used a model permitting to estimate more exactly the thixotropic influence of the fluid on the mud restart after a rest.

Finally, we have shown that the PEO put in the suspension presents an affinity for the bentonite particles and affects its rheological properties by reducing the flow shear stress, the conservation and loss of viscoelastics modules. In fact, this additive can adopt several mechanisms following its nature, its molecular weight and its concentration: adsorb on the bentonite particles, diffuse in the interfoliar space and bridge the clay particles engendering a systematic flocculation.

Keywords: rheology, bentonite, polyethylene oxide, viscoelasticity, yield stress

Liste des tables

Chapitre III

Table III.1.1- Classification des phyllo silicate 2:1

Table III.2.1- Rapport caractéristique de Flory

Chapitre IV

Table IV.1.1- Composition chimique Bentonite (B3378)

Table IV.1.2- Formulation de boue douce bentonitique

Table IV.1.3- Mesure de pH des suspensions de bentonite

Table IV.1.4- Masses volumiques mesurées

Table IV.1.5- Incertitudes relatives ($\Delta\rho = (\Delta M \cdot V + \Delta V \cdot M)/V^2$)

Table IV.1.6- Taille de la particule argileuse sous différents états de sollicitations

Table IV.1.7- Caractéristiques des polymères sélectionnés

Table IV.1.8- Formulation de solution de PEO

Table IV.1.9- Formulation de fluide forage bentonite-PEO

Table IV.2.1- Dimensions des géométries des rhéomètres

Table IV.2.2- Caractéristiques des rhéomètres utilisés dans ce travail de thèse

Chapitre V

Table V.1.1- Variation des temps caractéristiques de relaxation en fonction de la concentration

Table V.1.2- Estimation des paramètres du modèle

Table V.1.3- Résultats de la simulation d'écoulement

Table V.2.1- Caractéristiques des polymères utilisés par GPC

Table V.2.2- Viscosité limite des solutions de POE-6000 dans l'eau en fonction de la concentration
massique en polymère

Table V.3.1- Structuration des mélanges bentonite-PEO

Liste des figures

Chapitre I

- Fig. I.1- Classification de quelques suspensions selon leur taille L (μm)
Fig. I.2- Trois échelles caractéristiques dans une suspension.
Fig. I.3- Structure dispersée (haut), faiblement floculée (milieu) ou fortement floculée d'une dispersion de particules.
Fig. I.4- Potentiels d'interaction de surface en fonction de la distance à la surface.
Fig. I.5- Représentation schématique de la charge de surface d'une particule.
Fig. I.6- Représentation de l'évolution de l'énergie d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation.
Fig. I.7- Représentation de l'effet de l'ajout de sel sur le potentiel DLVO.

Chapitre II

- Fig. II.1- Profil de vitesse pour un écoulement de cisaillement simple d'un liquide newtonien entre deux plans
Fig. II.2- a) Composantes σ_{xy} , σ_{yy} et σ_{yz} de la contrainte s exerçant sur une surface dS de normale orientée suivant l'axe y .
b) Force de contrainte dF s exerçant sur une surface dS dont la normale n est orientée de façon quelconque.
Fig. II.3- Élongation simple dans la direction x .
Fig. II.4- Glissement aux parois dans un écoulement de Couette plan.
Fig. II.5- Croisillon servant de cylindre intérieur dans la géométrie de Couette cylindrique.
Fig. II.6- Instabilités de Taylor-couette
Fig. II.7- Courbe d'écoulement (la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) pour un fluide newtonien.
Fig. II.8- Évolution typique de la viscosité d'un fluide thixotrope en fonction du temps sous cisaillement.
Fig. II.9- Courbe d'écoulement (la contrainte en fonction du taux de cisaillement) pour un fluide rhéofluidifiant.
Fig. II.10- Allure de l'évolution de la viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour une suspension rhéopaisissante de particules suivant la fraction volumique des particules (de 45 à 57%).
Fig. II.11- Courbe d'écoulement (la contrainte en fonction du taux de cisaillement) pour un fluide rhéopaisissant.
Fig. II.12- Diagramme de phase pour les systèmes bloqués. a : le diagramme propos par Nagel et Liu
b : le diagramme proposé par Trappe et al. pour des systèmes colloïdaux attractifs.
Fig. II.13- Courbes d'écoulement (la contrainte en fonction du taux de cisaillement). a): pour un fluide à seuil idéal linéaire (dit « de Bingham »). b): pour un fluide à seuil rhéofluidifiant.
Fig. II.14- Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique solide pour une suspension de sphères rigides mono-dispersées

Chapitre III

- Fig. III.1.1- Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1
Fig. III.1.2- Représentation schématique de quelques groupes de minéraux argileux TO (1:1) et TOT (2:1).
Fig. III.1.3- Structure multi-échelle de la montmorillonite
Fig. III.1.4- a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets . b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite
Fig. III.1.5- Les différents types d'espaces poreux
Fig. III.1.6- Représentation schématique de l'état gel
Fig. III.1.7- Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite
Fig. III.1.8- Représentation schématique de la chute du potentiel de surface et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique
Fig. III.1.9- Schématisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule
Fig. III.1.10- Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord
Fig. III.1.11- Représentation schématique a) de l'organisation proposée par M'Ewen et Pratt (1957); b) en deux dimensions du "modèle de bandes"
Fig. III.1.12- Représentation schématique multi-échelle de la structure fractale des gels de kaolinite
Fig. III.2.1- Schéma du squelette du polyéthylène
Fig. III.2.2- Distribution de masse
Fig. III.2.3- Pelote statistique d'un polymère de rayon de giration R_g .
Fig. III.2.4- Conformation spatiale d'une chaîne polymère l'origine coïncide avec une extrémité de la molécule.
Fig. III.2.5- Configuration en Zig-Zag d'une molécule de polyéthylène
Fig. III.2.6- Représentation spatiale des positions relatives possibles des liaisons de covalence d'une chaîne carbonée
Fig. III.2.7- Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*) séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$)
Fig. III.2.8- Les cinq états de solution de polymère en fonction de la masse moléculaire et la concentration de polymère
Fig. III.3.1- Modes de fixation et de configuration des chaînes de polymère sur une surface solide.
Fig. III.3.2- a) Schéma des différentes séquences d'un polymère adsorbé sur une surface argileuse. b) Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption
Fig. III.3.3- Isotherme d'adsorption du POE 2K, 10K et 20K sur la Laponite et leur ajustement par l'équation de Langmuir
Fig. III.3.4- Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère non ionique par des particules de bentonite en fonction de la concentration de polymère

- Fig. III.3.5- Evolution de la couche de polymère neutre adsorbée sur la surface de particules, en fonction de la quantité de polymère ajouté.
 Fig. III.3.6- Représentation schématisée de la stabilisation de particules par l'adsorption de polymère de faible masse moléculaire.
 Fig. III.3.7- Le polymère ne s'adsorbant pas sur la surface des particules, le volume exclu du polymère devient important.
 Fig. III.4.1- a) La fonction complaisance $J(t)$ en fonction du temps et pH. b) Taux de recouvrance J en fonction du pH calculés en utilisant les données présentées en (a)
 Fig. III.4.2- a) La fonction complaisance $J(t)$ en fonction du temps et le modèle analogique équivalent (suspensions de bentonite de 6,7,8 et 10%). b) Distribution de temps de retard pour 6,8 et 10% de bentonite
 Fig. III.4.3- Essais d'oscillation effectués sur des suspensions de Na-montmorillonite (5%), a) module G_c en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée, pour différentes valeurs de pH et fréquence fixée à 1Hz. b) Energie de cohésion (par unité de volume d'agrégat) en fonction du pH
 Fig. III.4.4- Courbes d'hystérésis récoltées en utilisant le rhéomètres à contrainte imposée
 Fig. III.4.5- Signaux réduits de la contrainte imposée et de la déformation en fonction du temps à 1 Hz et 860 Pa. pour une suspension de fumée de silice Bans de l'huile de paraffine à 8.2 % en masse.
 Fig. III.4.6- Fluages sur une suspension de bentonite. Contraintes imposées sans temps de repos
 Fig. III.4.7- Avalanche d'une suspension d'argile sur un plan incliné recouvert de papier de verre.
 Fig. III.4.8- Mise en évidence de la bifurcation de viscosité sur des courbes de la viscosité en fonction du temps pour différents systèmes.
 Fig. III.5.9- Courbes de la viscosité η en fonction du temps t (à gauche) et de la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement (courbe d'écoulement) pour des fluides à seuil réel et idéal
 Fig. III.4.10- Courbe d'écoulement à l'état stationnaire pour $n = 2$.
 Fig. III.4.11- Viscosité en fonction du temps correspondant aux solutions de l'équation différentielle en λ du modèle, pour différentes contraintes appliquées

Chapitre IV

- Fig. IV.1.1- Photographie MEB de la poudre de Bentonite
 Fig. IV.1.2- Structure des lamelles dans les grains de bentonite
 Fig. IV.1.3- Association des plaquettes bout à bout « EE »
 Fig. IV.1.4a- Diagrammes de diffraction de rayon X, (1) bentonite non traitée, (2) bentonite saturée de PEO, (3) bentonite calcinée à 500°C
 Fig. IV.1.4b- Diagramme de diffraction de rayon X de la bentonite B3378 (les valeurs portées sur le diagramme sont exprimées en Å)
 Fig. IV.1.5- Présentation des 5 échantillons de suspensions de bentonite étudiés De concentrations de gauche à droite: 2, 4, 5, 6, 8 et 10%
 Fig. IV.1.6- a) Suspension de bentonite diluée 2%, présentant une sédimentation de particules Vers le fond du flacon avec un surnageant à la surface après un long repos. b) Suspension de bentonite concentrée 10%, présentant un gel rapidement.
 Fig. IV.1.7- Etat de la suspension en fonction
 Fig. IV.1.8- Photographie au MEB d'une suspension à 6% de bentonite séchée sur une lame de verre.
 Fig. IV.1.9- Variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps : a) groupe 1, b) groupe 2
 Fig. IV.1.10- Variation du pH des suspensions de bentonite en fonction du temps.
 Fig. IV.1.11- Variation du pH en fonction de la concentration massique en bentonite
 Fig. IV.1.12- Interaction entre la surface basale des feuillets de bentonite et l'eau.
 Fig. IV.1.13- Schéma du mécanisme d'adsorption des ions calcium sur la surface latérale pour une argile de type 2/1 (2 sites OH- pour un calcium)
 Fig. IV.1.14- Variation de la masse volumique des suspensions de bentonite en fonction de la concentration volumique de bentonite
 Fig. IV.1.15- Fonction de corrélation du surnageant d'une suspension de bentonite à 2%
 Fig. IV.1.16- Particule de bentonite dans le fluide surnageant
 Fig. IV.1.17- Variation du rayon de giration en fonction de la masse moléculaire M_w
 Fig. IV.1.18- Aspect des solutions à 5% (w/w) de PEO-200000 et PEO-6000 à température ambiante (20°C)
 Fig. IV.2.1- MEB type Electroscan E3
 Fig. IV.2.2- GPC Alliance 2695
 Fig. IV.2.3- DRX Inel XRG-3000
 Fig. IV.2.4- Géométrie de Couette cylindrique.
 Fig. IV.2.5- Profils de vitesse théoriques adimensionnés (V/V_i en fonction de $(r-R_i)/(R_e-R_i)$) dans l'entrefer d'un rhéomètre à géométrie de Couette cylindrique, pour deux rapports R_i/R_e et pour différents n .
 Fig. IV.2.6- Géométrie cône-plan (coupe de profil).
 Fig. IV.2.7- Géométrie plan-plan
 Fig. IV.2.8- Géométrie double-gap (coupe de profil)
 Fig. IV.2.9- Rhéomètre DSR 200
 Fig. IV.2.10- Rhéomètre SR 5000
 Fig. IV.2.11- Rhéomètre ARES
 Fig. IV.2.12- Rhéomètre BOHLIN-C-VOR150

Chapitre V

- Fig. V.1.1- Variation de G' et G'' en fonction de la fréquence pour la suspension à 4% de bentonite.
 Fig. V.1.2- Variation de G'' en fonction de G' pour la suspension à 4% de bentonite
 Fig. V.1.3- Variation de G' et G'' en fonction de la fréquence pour la suspension à 5% de bentonite.
 Fig. V.1.4- Variation de G'' en fonction de G' pour la suspension à 5% de bentonite.

- Fig. V.1.5- Variation de G' et G'' en fonction de la fréquence pour la suspension à 6% de bentonite .
- Fig. V.1.6- Variation de G'' en fonction de G' pour la suspension à 6% de bentonite.
- Fig. V.1.7- Variation de G' et de G'' en fonction de la fréquence pour la suspension à 8% de bentonite.
- Fig. V.1.8- Variation de G'' en fonction de G' pour la suspension à 8% de bentonite.
- Fig. V.1.9- Variation du module élastique des suspensions de bentonite stabilisées en fonction de la concentration à 20°C.
- Fig. V.1.10- Variation du module élastique des suspensions de bentonite stabilisées en fonction de la concentration volumique.
- Fig. V.1.11- Variation du module élastique des suspensions de bentonite stabilisées en fonction de leurs masses volumiques à 20°C.
- Fig. V.1.12- Variation du module complexe de cisaillement ($\omega=1\text{rad/s}$) en fonction de la contrainte.
- Fig. V.1.13- Variation du module complexe de cisaillement ($\omega=1\text{rad/s}$) en fonction de la contrainte.
- Fig. V.1.14- Variation du module complexe de cisaillement ($\omega=1\text{rad/s}$) en fonction de la contrainte.
- Fig. V.1.15- Variation du module complexe de cisaillement ($\omega=1\text{rad/s}$) en fonction de la contrainte.
- Fig. V.1.16- Variation de la contrainte limite avec la concentration volumique de bentonite dans les suspensions
- Fig. V.1.17- Suivi cinétique de la suspension de bentonite
- Fig. V.1.18- Suivi cinétique de la suspension de bentonite
- Fig. V.1.19- Suivi cinétique de la suspension de bentonite
- Fig. V.1.20- Suivi cinétique de la suspension de bentonite
- Fig. V.1.21- Variation de la masse volumique dans l'agrégat
- Fig. V.1.22- Structure fractale des agrégats. A gauche, $d_f=1$ et à droite $d_f=1.8$.
- Fig. V.1.23- Variation du module élastique en fonction de la fréquence pour des suspensions d'argile-électrolyte
- Fig. V.1.24- Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence 23°C
- Fig. V.1.25- Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence à 23°C
- Fig. V.1.26- Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence à 23°C
- Fig. V.1.27- Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence à 23°C
- Fig. V.1.28- Ajustement de la courbe d'écoulement des suspensions de bentonite par le modèle Herschel-Bulkley
- Fig. V.1.29- Ajustement de la courbe d'écoulement des suspensions de bentonite par le modèle Carreau
- Fig. V.1.30- Evolution de la déformation en fonction de la contrainte cisaillement des suspensions de bentonite
- Fig. V.1.31- Décomposition schématique de l'écoulement en charge
- Fig. V.1.32- Evolution des paramètres rhéologiques du modèle Herschel-Bulkley en fonction de la concentration en bentonite.
- Fig. V.1.33- Evolution des paramètres rhéologiques du modèle du Carreau en fonction de la concentration en bentonite.
- Fig. V.1.34- Mesure de « gel » à différents temps de repos pour un cisaillement de 5 s^{-1}
- Fig. V.1.35- Evolution de la contrainte seuil apparente avec le temps de repos
- Fig. V.1.36- Prédiction et validation du modèle en terme d'évolution de la contrainte seuil apparente en fonction du temps de repos.
- Fig.V.2.1- Variation de la masse volumique du PEG en fonction de la concentration massique de polymère dans l'eau à 300,15°K
- Fig. V.2.2- Topology of the total electrostatic potential for the Water-PEO system, predicting a coil of water molecules hydrogen bonded around the polymer. Blue and brown contours denote the negative and positive zones of the potential.
- Fig. V.2.3- Variation du volume d'excès en fonction De la concentration à 300°C
- Fig. V.2.4- Variation de la masse volumique en fonction de la masse moléculaire à 300°K
- Fig. V.2.5- Variation de la viscosité intrinsèque des PEO à 25°C
- Fig. V.2.6- Variation de k_H en fonction de la taille de la macromolécule de PEO
- Fig. V.2.7- Distribution en poids moléculaire par GPC. (a) PEO-6000, (b) PEO-200000
- Fig. V.2.8- Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour des solutions de PEO 6000 g/mol. dans l'eau à 20°C.
- Fig. V.2.9- Variation de la contrainte de cisaillement et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une solution de PEO dans l'eau à. a) 1% , b) 2% , c) 3% , d) 4%
- Fig. V.2.10- Variation de la contrainte en fonction du taux de cisaillement à 20°C pour différentes concentrations de PEO-200000 g/mol. dans l'eau.
- Fig. V.2.11- Variation de la contrainte de cisaillement et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une solution à 3% de PEO 200000g/mol. dans l'eau à 20°C.
- Fig. V.2.12- Variation de la viscosité des solutions dans l'eau à 20°C. a) PEO-6000, b) PEO-200000
- Fig. V.2.13- Balayage en fréquence d'une solution de 5% PEO 6000 g/mol. dans l'eau à 20°C. Mesures réalisées sur un Bohlin « low shear ».
- Fig. V.2.14- Variation du pH des solutions de PEO 6000 dans l'eau en fonction du temps pour toutes les concentrations de PEO.
- Fig. V.2.15- Variation du pH des solutions de PEO-200000 dans l'eau en fonction du temps.
- Fig. V.2.16- Variation du PH en fonction de la concentration pour des solutions de PEO-6000 de différents âges.
- Fig. V.2.17- Variation du pH en fonction de la concentration pour des solutions de PEO-200000 de différents âges.
- Fig. V.2.18- Variation de la contrainte et de la viscosité de solution de PEO en fonction du taux de cisaillement à 20°C. a) 2% PEO-6000, b) 1% PEO-200000
- Fig. V.3.1- Prédiction de la courbe d'écoulement des suspensions de mélange bentonite-PEO par le modèle Herschel-Bulkley
- Fig. V.3.2- Prédiction de la courbe d'écoulement des suspensions de mélange bentonite-PEO par le modèle Carreau
- Fig. V.3.3 – Evolution de la contrainte seuil d'écoulement pour la suspension de mélange bentonite-PEO-6000.
- Fig. V.3.4- Evolution des paramètres rhéologiques du modèle Herschel-Bulkley en fonction de la concentration en PEO 6000.
- Fig. V.3.5- Evolution des paramètres rhéologiques du modèle du Carreau en fonction de la concentration en PEO 6000.
- Fig. V.3.6- Effet du PEO-200000 sur la viscosité dynamique et la contrainte seuil de la suspension de bentonite de base 6%
- Fig. V.3.7- Evolution des modules viscoélastiques en fonction de la fréquence pour les suspensions de mélange bentonite-PEO(a) PEO-6000, (b) PEO 200000.
- Fig. V.3.8- Cinétique de structuration pour les suspensions de mélange bentonite-PEO. (a) PEO-6000, (b) PEO 200000.

Table des matières	
Introduction générale	1
Chapitre I : Les suspensions colloïdales	
1- Généralités sur les suspensions colloïdales	3
2- Forces qui régissent les suspensions colloïdales.....	5
2.1- Forces de volume.....	5
2.1.1- Forces d'agitation thermique.....	5
2.1.2- Forces hydrodynamiques.....	5
2.2- Forces de surface	6
2.2.1- Forces de van der Waals.....	8
2.2.2- Forces électrostatiques	8
3- Théorie DLVO.....	9
Chapitre II : La rhéologie	
1- Viscosité de cisaillement.....	11
2- Contraintes et déformations dans un fluide	13
2.1- Tenseur des contraintes.....	13
2.2- Équation constitutive.....	15
2.3- Viscosité élongationnelle d'un liquide newtonien : viscosité troutonienne	17
3- Phénomènes perturbateurs de la mesure rhéologique.....	18
3.1- Glissement aux parois.....	18
3.2- Sédimentation.....	20
3.3- Migration.....	20
3.4- Problème d'évaporation.....	21
3.5- Apparition d'instabilités	21
4- Classification des fluides non-newtoniens.....	22
4.1- Les fluides dont la viscosité dépend du temps.....	22
4.1.1- Les fluides thixotropes et anti-thixotropes.....	22
4.1.2- Les fluides viscoélastiques.....	23
4.2- Les fluides dont la viscosité dépend du taux de cisaillement.....	25
4.2.1- Les fluides rhéofluidifiants.....	25
4.2.2- Les fluides rhéoépaississants.....	26
4.2.3- Les fluides à seuil.....	27
5- Comportement rhéologique stationnaire.....	29
5.1- Théories en présence.....	29
Chapitre III : Concepts et revue de la littérature	
1- Les argiles	37
1.1- L'argile.....	37
1.1.1-Classification des argiles.....	38
1.2-La bentonite.....	39
1.2.1- Microstructures de la bentonite.....	39
1.3- Le système eau – bentonite.....	42
1.3.1- Dispersion des feuillets	42
1.3.2- Rôle des cations compensateurs.....	43
1.3.3-Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite.....	44
2- Les polymères.....	50
2.1-Définition.....	50
2.2- Caractéristiques du monomère.....	50
2.2.1- Masse du monomère.....	51
2.2.2- Volume du monomère.....	51
2.2.3- Nombre de liaison de covalence entre atomes du squelette.....	51
2.2.4- Longueur des liaisons du squelette.....	51
2.2.5- Longueur du monomère.....	52
2.3- Les conformations.....	52
2.4- Masse des polymères.....	52

2.5- Dimensions moléculaires.....	52
2.5.1- Chaîne mathématique.....	53
2.5.2- Chaîne réelle.....	53
2.6-Système eau-polymère.....	55
3- Le système Eau-Argile-Polymère.....	57
3.1- Effet de la nature du polymère.....	57
3.2- Effet de la concentration.....	58
3.2.1- Mécanisme d'adsorption.....	58
3.2.2- Application : cas d'une suspension colloïdale en présence de polymère.....	61
3.3- Non adsorption : déplétion.....	62
3.4- Conclusion.....	62
4- Les phénomènes élasto-thixotropes et la viscoélasticité.....	63
4.1- Théorie de la viscoélasticité linéaire.....	63
4.1.1- Les principales fonctions de la viscoélasticité linéaire.....	64
4.1.2- Mesure des propriétés viscoélastiques.....	65
4.2- La Thixotropie.....	69
4.2.1- Définition.....	69
4.2.2- Origine de la thixotropie.....	69
4.2.3- Théorie en présence.....	71
4.2.4- Mesure des effets thixotropes.....	78
4.3- Contrainte seuil d'écoulement.....	80
4.3.1- Modélisation du comportement visco-élasto-thixotrope des fluides à seuil.....	82
4.4- Conclusion.....	85

Chapitre IV : Matériaux et méthodes de mesures

1- Matériaux.....	86
1.1- Le solvant: l'eau.....	86
1.2- La bentonite.....	87
1.2.1- Morphologie de la bentonite.....	87
1.2.2- Caractérisation minéralogique de la bentonite.....	88
1.2.3- Formulation des suspensions de bentonite.....	89
1.2.4- Etude du pH des suspensions de bentonite.....	90
1.2.5- Etude des masses volumiques des suspensions de bentonite.....	94
1.2.6- Détermination de la taille des particules par diffusion de la lumière dynamique.....	96
1.2.7- Discussion.....	98
1.2.8- Conclusion.....	99
1.3- Polyéthylène oxyde.....	99
1.3.1- Structure chimique.....	99
1.3.2- Dimension moléculaire.....	100
1.3.3- Polymères sélectionnés.....	101
1.3.4- Formulation des solutions de PEO.....	101
1.4- Formulation des suspensions de mélanges bentonite-PEO.....	102
2- Méthodes de mesures.....	103
2.1- Mesures de masses volumiques des suspensions.....	103
2.2- Mesures de pH des suspensions.....	103
2.3- Mesures au Microscope à balayage électronique.....	103
2.4- Mesures de GPC.....	103
2.5- Mesures de diffusion à la lumière.....	104
2.6- Mesures au DRX.....	104
2.7- Mesures rhéologiques des suspensions.....	104
2.7.1- Techniques conventionnelles.....	114
2.7.2- Nouvelles techniques.....	112
2.7.3- Techniques et Géométries utilisées dans le cadre du travail de thèse.....	112
3.2- Protocole de mesures expérimentales.....	115
3.2.1- Les courbes d'écoulement.....	115
3.2.2- Evolution de la contrainte de démarrage après un temps de repos.....	116
3.3.3- Balayage en contrainte.....	116
3.3.5- Balayage en fréquence.....	116
3.3.6- Balayage en fonction du temps (suivi cinétique).....	116

Chapitre V : Caractérisation des systèmes rhéophysiques complexes: Argile-Polymère

1- Les suspensions de bentonite.....	117
1.1- Viscoélasticité linéaire.....	117
1.1.1- Balayage en fréquence	117
1.1.2- Balayage en contrainte	120
1.1.3- Balayage en fonction du temps	122
1.2- Discussions: structure fractale	124
1.2.1- Masse volumique des agrégats et dimension fractale.....	124
1.2.2- Concentration volumique en particules dans l'agrégat.....	124
1.2.3- Porosité et diamètre des pores.....	125
1.2.4- Module élastique et contrainte seuil	125
1.2.5- Détermination de la taille de l'agrégat.....	126
1.3- Modélisation du module complexe de cisaillement.....	127
1.3.1- Application aux suspensions de l'étude.....	128
1.3.2- Force du gel.....	130
1.3.3- Temps caractéristique de relaxation.....	130
1.4- Conclusion	130
1.5- Viscoélasticité non linéaire.....	131
1.5.1- Etude en régime stationnaire : courbes d'écoulements et de viscosités.....	132
1.5.2- Etude en régime non stationnaire.....	135
2- Les solutions aqueuses de polyéthylène oxyde (PEO)	142
2.1-Dilution des chaînes de POE dans l'eau.....	142
2.1.1- le régime dilué.....	142
2.1.2- le régime semi-dilué.....	142
2.1.3- le régime concentré	142
2.2- Masse volumique.....	142
2.2.1-Variation de la densité avec la concentration.....	143
2.2.2-Variation de la masse volumique avec la masse moléculaire.....	144
2.2.3-Viscosité des solutions.....	145
2.2.4-Détermination du paramètre k_H	147
2.3- Détermination de la distribution en poids moléculaire par GPC	148
2.4-Comprtement rhéologique des solutions de PEO.....	149
2.4.1. Mesures expérimentales de la viscosité.....	149
2.5- Effet du pH sur le comportement rhéologique des solutions de PEO.....	153
2.5.1- Résultats et discussions.....	153
3- Les suspensions de mélanges bentonite-PEO	157
3.1-Etude en cisaillement simple.....	157
3.2 Etude en régime oscillatoire	159
3.2.1- Balayage en fréquence.....	160
3.2.2- Suivi cinétique.....	160
3.2.3- Discussions.....	161
3.3- Analyse par diffractions des rayons X.....	162
4- Conslusion.....	163
Conclusion générale.....	164
Références bibliographiques.....	166
Publications internationales	179

Introduction générale

Les polymères sont couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, ces matériaux sont ajoutés dans des suspensions argileuses (bentonite) pour améliorer leurs propriétés colloïdales et rhéologiques. Prenons l'exemple des fluides de forage: la boue doit assurer la stabilité des parois forées, empêcher la venue de fluides provenant des nappes souterraines, limiter la filtration vers la paroi poreuse, permettre de remonter à la surface les déblais de la roche broyée par le trépan et assurer leur maintien en suspension lors de l'arrêt des opérations de forage. Pour optimiser ces fonctions, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des propriétés rhéologiques du fluide et comprendre la nature des interactions entre les additifs et l'argile.

Ces suspensions de bentonite sont des systèmes fluides, mais ce ne sont pas de simples fluides newtoniens. Pour pouvoir les mettre en œuvre de façon efficace, il est donc nécessaire de contrôler à la fois leur métastabilité (pour éviter par exemple leur agrégation) et leur écoulement. Or, lorsqu'une suspension est mise sous écoulement, les particules s'auto organisent. La réponse rhéologique de la suspension est le résultat de cette organisation. A forte fraction volumique, on observe de fortes non linéarités des propriétés mécaniques d'une suspension : elle présente par exemple une contrainte seuil, peut être rhéofluidifiante ou rhéoépaississante...

Les différents comportements rhéologiques de ces suspensions dits « complexes » sont relativement bien décrits dans le domaine linéaire, domaine correspondant à des gradients de vitesse assez faibles où le fluide fait apparaître un comportement newtonien. Cependant, ces fluides, pour bon nombre d'entre eux, présentent un comportement différent aux bas gradients de vitesse. Ils sont notamment marqués par une transition liquide/solide réversible. Leur comportement à l'approche du domaine non linéaire est encore aujourd'hui mal compris. La rhéologie aux faibles déformations revêt une importance considérable pour la compréhension de la transition entre l'arrêt et l'écoulement des fluides dans différents domaines industriels (génie civil, cosmétique, agroalimentaire, pétrolier...) mais également naturels (boues torrentielles, avalanches...).

Ces fluides ayant souvent les caractères thixotropes et viscoélastiques ont la particularité de développer une structure sous écoulement et au repos qui modifie leurs comportements rhéologiques. Cette structure peut avoir des origines diverses suivant le matériau étudié, mais également des évolutions temporelles fonctions de la formulation de chaque matériau.

La compréhension de l'écoulement des matériaux élasto-thixotropes passe par une meilleure description de la structure formée en écoulement et à l'arrêt et donc des propriétés physico-chimiques qui régissent la formation de cette structure. Les techniques permettant d'obtenir des informations sur celle-ci sont nombreuses mais efficaces que pour des dimensions d'objets précises ou des formulations adaptées. La difficulté est donc de pouvoir relier le comportement macroscopique en écoulement à la structure créée à l'échelle microscopique.

Ici, pour étudier ces différents aspects, nous nous sommes intéressés à l'écoulement d'un fluide dont le comportement rhéologique est le plus souvent défini comme étant celui d'un fluide rhéofluidifiant à seuil thixotrope : la boue de forage. Ce fluide est utilisé lors de forage pétrolier principalement pour évacuer les débris rocheux issus du forage. Ces fluides sont utilisés depuis le premier forage réalisé aux Etats Unis d'Amérique par le Colonel Drake en 1889 à Titus ville (Pennsylvanie). A l'époque, le fluide utilisé était simplement un mélange de terre (argile) et d'eau : la boue. Le nom est resté même si les fluides ont évolué. Les boues de forage modernes sont des composés et des mélanges complexes, préparés avec soin et soigneusement dosés pour satisfaire aux multiples conditions de forage actuelles. Les formulations ont évolué en fonction des techniques, de la profondeur et de l'emplacement (onshore ou offshore) de ces forages. On retrouve ces boues de forage sous la forme de suspensions ou de mousses mais aussi sous la forme d'émulsions directes (huile dans eau) ou inverses (eau dans huile).

Alors que leurs propriétés rhéologiques « classiques » sont bien connues et maîtrisées, le développement de forages plus complexes (offshore très profond, forages déviés ou horizontaux, etc.) rend nécessaire la compréhension et le contrôle de leur comportement aux bas gradients de vitesse. En effet, sous de faibles sollicitations ou à l'approche de l'arrêt de l'écoulement, la boue fait apparaître des phénomènes perturbateurs lourds de conséquences.

On peut citer ici les problèmes de redémarrage du fluide de forage après un long temps de repos, pour lesquels les propriétés thixotropes ne sont pas totalement prises en compte. Le comportement des fluides thixotropes en général doit donc encore être compris dans certains régimes d'écoulement, et particulièrement dans le cas des écoulements sous faibles sollicitations et dans celui des évolutions structurelles lorsque le fluide est au repos.

C'est dans ce cadre que se pose le sujet de cette thèse, qui propose de décrire en détail le comportement rhéologique de systèmes modèles de suspensions colloïdales mélangées à des polymères non ioniques hydrosolubles.

Pour atteindre ce but, nous avons commencé par faire l'état des connaissances d'un point de vue théorique sur les suspensions colloïdales et la rhéologie des fluides complexes, et d'un point de vue expérimental sur le comportement rhéologique des suspensions d'argile. Les trois premiers chapitres sont consacrés alors à une synthèse bibliographique, en posant également la problématique liée au forage de puits pétroliers. L'outil nécessaire à cette étude est la rhéométrie. Le quatrième chapitre décrit donc le matériel expérimental en rhéométrie conventionnelle et les protocoles utilisés pour réaliser les différentes mesures. On trouvera également dans cette partie les informations sur les différentes formulations étudiées. Nous avons démarré notre étude en déterminant précisément les propriétés rhéologiques d'une boue de forage à l'eau. Le cinquième chapitre composé de trois parties est donc consacré à la description la plus détaillée possible du comportement rhéologique de celle-ci. On y trouve les résultats de mesures (viscoélasticité linéaire, viscoélasticité non linéaire et l'influence du polymère).

Nous nous sommes focalisés plus particulièrement à la viscoélasticité linéaire avec pour objectif de faire le lien entre la structure fractale de ces suspensions (via la contrainte seuil et le module élastique) et la variation de leurs modules complexes de cisaillement $G^*(\omega)$.

Dans le domaine de la viscoélasticité non linéaire, nous nous sommes intéressés à étudier les comportements en lien avec la problématique sur le forage pétrolier. Nous présentons dans ce chapitre les résultats de mesures de redémarrage du fluide (transition solide/liquide) après différents temps de repos mais également ceux de mesures réalisées aux faibles sollicitations. Un modèle thixotrope simple est utilisé pour décrire les différents aspects rhéologiques de cette boue de forage.

Enfin, nous abordons l'étude de l'influence du polymère non ionique, le polyéthylène oxyde (PEO) sur nos suspensions de base via les paramètres rhéologiques tels que la viscosité dynamique, la contrainte seuil d'écoulement et les modules viscoélastiques. Dans le souci de mieux comprendre la relation entre la microstructure et les propriétés macroscopiques de l'écoulement des fluides thixotropes, nous avons couplé aux mesures rhéométriques, une analyse par diffractions des rayons X (DRX).

Chapitre I

Les suspensions colloïdales

Les suspensions colloïdales sont utilisées dans différents secteurs industriels comme les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques et pétrolières. L'optimisation du procédé et la qualité du produit fini sont intimement liées au comportement rhéologique des suspensions. 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 modèles comme fluide de forage, dont les propriétés physico-chimiques rendent difficiles à décrire les propriétés rhéologiques. On peut citer l'exemple des suspensions de bentonite qui sont généralement thixotropes, possèdent une contrainte seuil apparente et présentent des comportements viscoélastiques. Ces propriétés sont très importantes et jouent un rôle fondamental dans les écoulements de démarrage par exemple, pour comprendre et contrôler l'écoulement dans les procédés industriels. Les déformations mises en jeu peuvent être très différents de ceux utilisés pour caractériser de manière conventionnelle la rhéologie. Ils sont souvent une combinaison de cisaillement simple et de déformation élongationnelle en régime non permanent. Peu de modèles sont capables de décrire et encore moins de prédire la rhéologie complexe de ces suspensions dans de telles conditions d'écoulements.

1- Généralités sur les suspensions colloïdales

Une suspension ou dispersion est l'état d'un solide divisé, mêlé à la masse d'un liquide sans être dissous par lui. Les suspensions sont omniprésentes dans la vie courante: sang, peinture, céramique et bien sûr fluide de forage. Le contrôle de la structure des suspensions constitue donc un intérêt primordial pour l'industrie. La stabilité et la rhéologie sont les deux paramètres qu'il faut maîtriser dans une suspension. La stabilité dépend de la taille des particules mais aussi du contrôle des propriétés physico-chimiques de leurs surfaces.

Une des principales caractéristiques des suspensions est leur concentration volumique φ :

$$\varphi = \frac{V_s}{V_s + V_l} \quad (I.1)$$

où V_s est le volume de la phase solide et V_l le volume du liquide.

L'hydrodynamique des suspensions de particules a été étudiée à partir du 19^{ème} siècle, avec en particulier les travaux de Stokes. Nommée microhydrodynamique pour lequel l'échelle de longueur est caractéristique de l'écoulement est comprise entre 0,01 et 100 microns (figure I.1). Depuis, elle n'a cessé de se développer du fait de l'enjeu industriel croissant des suspensions et de leur écoulement.

Les colloïdes sont des particules dont les dimensions sont de l'ordre de quelques nanomètres jusqu'à quelques micromètres. Une particule colloïdale est une entité macroscopique, en général composée d'un large nombre d'atomes ou de molécules.

Les colloïdes se divisent en trois catégories :

- Particules solides dans un liquide ou suspension
- Petites gouttes liquide dans un autre liquide ou émulsion
- Gaz dans un liquide ou mousse

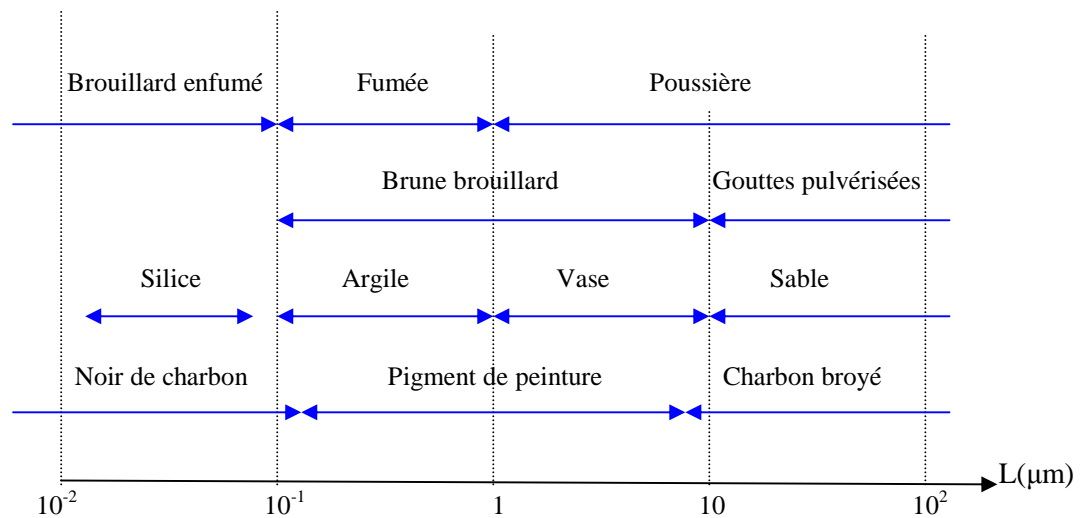


Fig. I.1- Classification de quelques suspensions selon leur taille L (μm) [Guazzelli (2003)]

Cette partie n'a pas la prétention de faire un catalogue exhaustif des forces mises en jeu dans les suspensions. Nous nous contentons de mettre l'accent sur les paramètres physico-chimiques qui permettent de contrôler la stabilité de nos suspensions. La figure I.2 représente les trois échelles pertinentes dans l'étude des suspensions :

- macroscopique, représentée par un échantillon homogène avec ou sans séparation de phase
- microscopique, où l'on remarque le côté multiphasique (particules dans le liquide)
- nanoscopique, qui est l'échelle des interactions de surface.

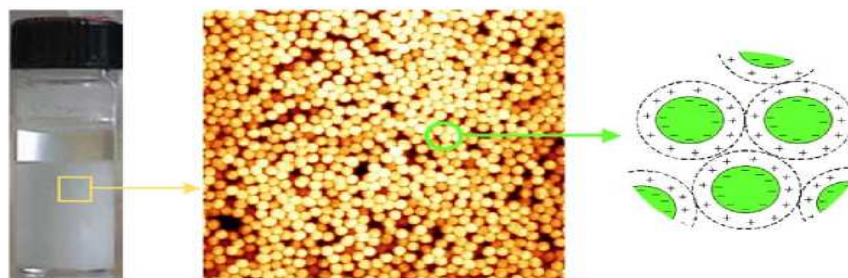


Fig. I.2- Trois échelles caractéristiques dans une suspension.

Un point important dans les suspensions colloïdales est le facteur de forme des objets dispersés (rapport longueur/largeur). Pour les particules solides, il existe une grande variété de formes. La structure de la suspension et donc la rhéologie vont être affectées par l'anisotropie des particules [Macosko (1994), Larson (1999)].

Suivant qu'une particule soit brownienne ou non, elle sera soumise ou non aux forces de gravitation, à l'agitation thermique et aura un comportement spécifique sous écoulement (force hydrodynamique).

2- Forces qui régissent les suspensions colloïdales

Le comportement d'une suspension est régi par différents types d'interactions entre les particules elle-mêmes mais également entre les particules et le liquide.

2.1- Forces de volume

Les forces volumiques que nous considérons sont des forces dont l'amplitude dépend de la taille des particules. Nous en considérons trois : brownienne, hydrodynamique et gravitationnelle. Les suspensions peuvent se séparer en deux familles de particules suivant qu'elles sont colloïdales ou non. Une particule est considérée comme colloïdale lorsque sa taille est telle qu'aucune séparation de phase rapide ne se produit par sédimentation ou par crémage.

2.1.1- Forces d'agitation thermique

Sous l'effet de l'agitation thermique, les particules colloïdales en suspension subissent des chocs de la part des molécules qui les entourent et sont animées d'un mouvement aléatoire appelé mouvement brownien [Israelachvili (1992)]. Le coefficient de diffusion brownienne D est le rapport entre l'énergie thermique et le coefficient de friction f qui dépend de la viscosité du milieu η et de la taille des particules a et s'écrit :

$$f = 6 \pi \eta a \quad (I.2)$$

D s'écrit alors :

$$D = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{6 \pi \eta a} \quad (I.3)$$

k_B : constante de Boltzman.

Si leur taille est suffisamment petite, le mouvement brownien maintient les particules en suspension. Les particules vont alors se déplacer avec un mouvement erratique et si leurs interactions sont attractives, elles vont s'agréger. Dans le cas où la taille des objets ainsi formés est assez grande pour que le mouvement brownien devienne négligeable, la différence de densité entre les particules et le milieu dispersant conduira éventuellement à la sédimentation ($\rho_{part.} > \rho_{m.disp.}$), ou au crémage ($\rho_{part.} < \rho_{m.disp.}$) de l'objet. Les interactions entre particules qui régissent leur tendance à s'agréger ou non sont donc déterminantes pour la stabilité des suspensions.

2.1.2- Forces hydrodynamiques

Lors d'un écoulement, une suspension est non seulement soumise au mouvement brownien mais aussi à des forces hydrodynamiques. Celles-ci proviennent de l'écoulement du fluide entre les particules. On définit alors le nombre de Péclet P_e représentant le rapport entre les forces hydrodynamiques et le coefficient de diffusion brownienne:

$$P_e = a v_{Stokes} / D \quad (I.4)$$

Et

$$v_{stokes} = \frac{2 \Delta \rho g a^2}{9 \eta} \quad (I.5)$$

Où v_{Stokes} est la vitesse d'écoulement, a le rayon de la particule, $\Delta \rho$ la différence de masse volumique entre le fluide et la particule et D le coefficient de diffusion brownienne.

- Si $P_e \ll 1$, alors le cisaillement n'affecte pas le mouvement de l'objet et les relaxations browniennes dominant.
- Si $P_e > 1$, l'objet voit son déplacement modifié par le cisaillement.

Le nombre de Péclet peut être interprété comme le rapport entre le temps de diffusion brownienne de la particule (t_d) sur une distance égale à sa taille et le temps de déplacement ou de sédimentation (t_s) de la particule sur une distance égale à sa taille sous l'effet de l'écoulement:

$$t_d = \frac{a^2}{D} \quad (I.6)$$

$$t_s = \frac{a}{v_{stokes}} \quad (I.7)$$

La taille critique d'un colloïde dépend donc des caractéristiques physiques des constituants du système (viscosité du solvant, différence de densité entre la particule et le milieu continu...). Cette taille peut se calculer simplement en comparant les temps caractéristiques t_s et t_d de la particule.

- Si $t_d \ll t_s$ l'effet de la gravité est négligeable; la particule est colloïdale.
- Si $t_d \gg t_s$ l'effet de la gravité entraîne la sédimentation des particules.

Il est toutefois possible d'éviter ou de limiter la sédimentation d'une suspension de particules non colloïdales et non floculées en ajustant leur densité avec celle du milieu dispersant ou encore en augmentant la viscosité du milieu dispersant. Mais, même lorsque la sédimentation est évitée, les particules non colloïdales peuvent migrer lorsqu'elles sont mises sous écoulement. L'écoulement d'une suspension crée des forces dites hydrodynamiques.

2.2- Forces de surface

En général, les particules de plus de 1 μm sédimentent sous l'effet de la gravité. La taille des grains d'argile se situe plutôt dans une gamme supérieure ($\sim 2 \mu\text{m}$). Les grains d'argile sédimentent donc rapidement sans autre force pour contrer l'effet de la gravité.

La sédimentation peut être évitée si les particules interagissent entre elles pour former un réseau capable de résister à son propre poids. Ces interactions interparticulaires se contrôlent avec les forces de surface. Une suspension est stable devant la gravité sous deux conditions:

- les particules doivent avoir un rayon inférieur à un rayon critique. Si non la structure devient instable sous l'effet de la gravité : elle s'effondre sous son propre poids.
- leur concentration en solution doit être supérieure à une valeur critique. Il faut que leur concentration soit suffisante pour que les particules puissent former un réseau tridimensionnel rigide.

Le contrôle des forces interparticulaires permet d'obtenir des suspensions de particules dans des états dispersés, faiblement floculés ou coagulés comme nous le représentons de façon schématique sur la figure I.3.

La formation d'une structure floculée permet d'éviter la sédimentation de particules non browniennes. Cette structure est stable si les forces cohésives entre les particules sont comparables à la force de gravité qui s'exerce sur elles.

De la même manière que nous avons fait pour calculer la taille critique au-delà de laquelle une particule sédimente, nous pouvons calculer la taille maximum a_c en dessous de laquelle il est possible de maintenir en suspension des particules. La force de surface doit être supérieure à la force de gravité P qui s'exerce sur une particule:

$$F \geq 4/3 \pi a^3 \rho g \quad (I.8)$$

Ce qui donne un rayon critique a_c de :

$$a_c \approx \left(\frac{3 F}{4\pi \Delta\rho g} \right)^{1/3} \quad (I.9)$$

Dans le cas de deux sphères en interaction, nous pouvons écrire:

$$F = \frac{A a}{12 d^2} \quad (I.10)$$

Où A est la constante de Hamaker des particules dans le milieu dispersant et d est la distance entre les deux surfaces des particules.

Nous obtenons donc une expression du rayon critique a_c au-delà duquel, les interactions de surface sont trop faibles pour éviter la sédimentation.

$$a_c \approx \frac{1}{\sqrt{16\pi D}} \left(\frac{A}{\Delta\rho g} \right)^{1/2} \quad (I.11)$$

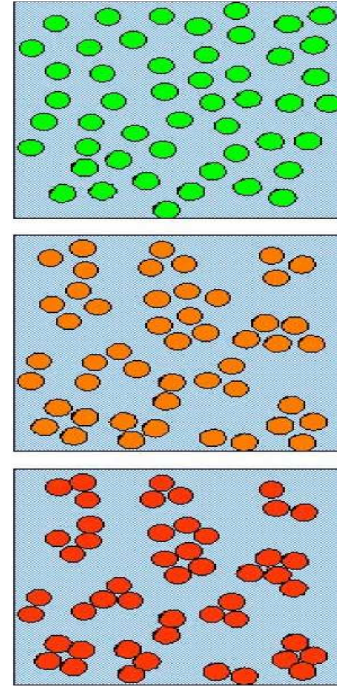


Fig. I.3- Structure dispersée (haut), faiblement floculée (milieu) ou fortement floculée d'une dispersion de particules.

Il est important de maîtriser le profil du potentiel de surface de nos particules. Dans l'état dispersé, les particules se repoussent les unes des autres. Dans l'état faiblement floculé les particules tombent dans un minimum de potentiel secondaire, peu profond (quelques $k_B T$), pour former des agrégats isolés lorsque l'on se situe en dessous de la fraction volumique de gel ϕ^* ou un réseau rigide au-delà de cette fraction volumique. Dans ce cas il existe une distance de séparation d'équilibre entre les particules floculées. Au contraire, lorsque les particules tombent dans le premier minimum de potentiel, nous avons un contact entre les particules (enfin, presque, car il existe une couche d'hydratation). La floculation des particules permet donc d'éviter leur sédimentation, elle entraîne aussi une forte modification des propriétés rhéologiques. Il est donc indispensable de contrôler les interactions de surface pour avoir les bonnes propriétés de dispersion (vis à vis de la sédimentation) et d'écoulement (d'un point de vue rhéologique).

La stabilité colloïdale est gouvernée par le potentiel total W_t qui est la somme de toutes les contributions des potentiels issus des forces de surface. Nous dénombrons six forces de surface différentes qui sont de nature répulsive ou attractive.

- Répulsive: stérique, électrostatique, solvation
- Attractive: van der Waals, déplétion, hydrophobe et électrostatique (cas des ions multivalents).

Le potentiel global s'écrit simplement comme la somme:

$$W_t = W_{str} + W_{elect} + W_{solv} + W_{vdW} + W_{dpl} + W_{Hydr} \quad (I.12)$$

Les évolutions des potentiels d'interaction avec la distance à la surface d'une particule, de toutes ces forces sont représentées de manière schématique sur la figure I.4. Les forces d'origines stérique, électrostatique ou de solvation sont de nature répulsive alors que celles de type van der Waals, de déplétion ou hydrophobe sont attractives.

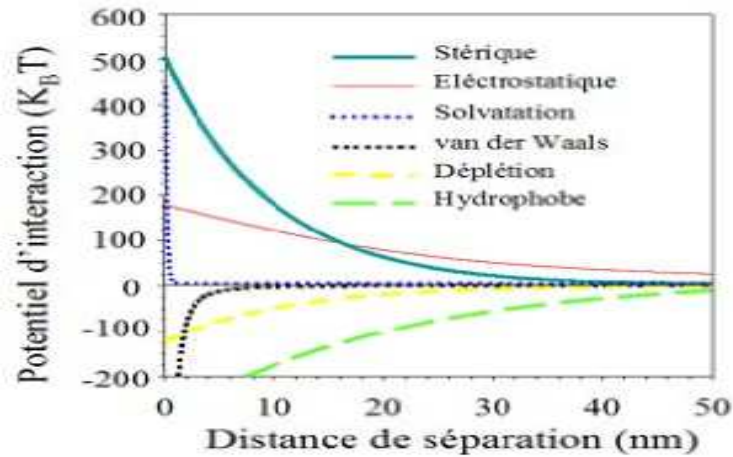


Fig. I.4- Potentiels d'interaction de surface en fonction de la distance à la surface.

2.2.1- Forces de van der Waals

Les forces à longue distance issues des interactions de van der Waals sont toujours attractives entre des particules identiques. Le potentiel de van der Waals dépend de la distance avec une amplitude qui est fonction des propriétés diélectriques des particules en interaction et du milieu dispersant. Pour des particules sphériques, ce potentiel s'exprime via l'expression de Hamaker:

$$V_{vdW} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{x^2 - 4} + \frac{2}{x^2} + \ln \left(\frac{x^2 - 4}{x^2} \right) \right) \quad (\text{I.13})$$

Où $x = \frac{2a + d}{a}$

a le rayon des particules, d la distance entre les surfaces des particules et A la constante de Hamaker.

Lorsque les molécules sont proches les unes des autres, la polarisation responsable des forces de van der Waals est quasiment instantanée vis à vis de la fréquence de relaxation. Pour les séparations supérieures à 5 nm, cette approximation n'est plus valable, ce qui diminue l'attraction de van der Waals. Cette modification peut être prise en compte en utilisant une constante de Hamaker qui dépend de la distance (correction de Gregory).

Un moyen simple de s'affranchir de l'attraction de van der Waals est d'ajuster les indices optiques entre le solvant et les particules [Cates *et al.* (2001)]. En ajustant les propriétés diélectriques du solvant et des particules, les forces attractives disparaissent. Une suspension de sphères dures n'est donc soumise qu'aux forces visqueuses, au mouvement brownien et au volume exclu des particules.

2.2.2-Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques répulsives permettent de stabiliser les suspensions de particules. Les charges de surface entraînent des répulsions à longues portées qui stabilisent la suspension.

Deux particules dont les centres sont séparés de la distance r , se repoussent l'une de l'autre avec un potentiel d'interaction $W(r)$ [Israelachvili *et al.* (1991)]:

$$W(r) = 2\pi\xi_s^2 a \Psi_s^2 \ln(1 + e^{-K(r-2a)}) \quad (\text{I.14})$$

où ψ_s est le potentiel de surface des particules, $\xi_0 = 8.8 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ est la permittivité du vide, ξ est la constante diélectrique des particules, a leur rayon, k^{-1} est la longueur de Debye; c est la longueur caractéristique de la décroissance du potentiel électrostatique. Cette équation est valable pour $kd \leq 2$ où d est la distance entre les deux surfaces ($d = r - 2a$).

Pour des particules très éloignées, où $kd \geq 2$ cette équation est remplacée par:

$$\frac{W(r)}{k_B T} = \alpha \frac{e^{-Kr}}{Kr} \quad (\text{I.15})$$

où

$$\alpha = \frac{4\pi\xi\xi_0 a^2 \psi_s^2 K e^{2aK}}{k_B T}$$

Pour des particules chargées, la concentration totale des ions dans le solvant contrebalance la charge de surface des particules. En addition de ces contre-ions, il peut exister une concentration C_t d'électrolyte. C_t est le nombre de paires d'ions par unité de volume dans la suspension. La concentration en paires d'ions dans la solution vaut :

$$C_s = \frac{C_t}{1 - \phi} \quad (\text{I.16})$$

où ϕ est la fraction volumique en particules.

3- Théorie DLVO

L'état d'énergie minimale d'une dispersion est l'état dans lequel la phase dispersée et la phase continue sont séparées, et minimisent ainsi leur énergie interfaciale. Toute suspension colloïdale est donc métastable. Cependant, par abus de langage, lorsque le temps de vie d'une suspension (c'est-à-dire le temps avant lequel l'agrégation est observée) est suffisamment grand, la suspension sera dite stable.

La stabilité colloïdale vis-à-vis de l'agglomération, la coagulation ou la floculation est décrite par la théorie DLVO (Deryaguin-Landau et Vervey-Overbeck). Elle considère l'interaction entre deux particules comme la somme d'une énergie attractive à courte portée et d'une énergie répulsive à plus longue portée mais sensible à la force ionique de la dispersion [Bogush and Zukoski (1991), Pelizzetti (1996), Luckham et Rossi (1999)]. L'énergie totale d'interaction est la somme des énergies d'attraction et de répulsion :

$$W_t = W_{vdw} + W_r \quad (\text{I.17})$$

Si le terme de répulsion électrostatique est suffisamment important par rapport au terme attractif de Van der Waals, le potentiel d'interaction présente un maximum et deux minima (voir fig. I.6).

La nature en loi de puissance du potentiel d'attraction de van der Waals le rend toujours plus important que le potentiel de la double couche répulsive à courte distance. L'attraction à courte distance sera donc toujours attractive. La figure I.6 représente de manière schématique les profils d'interaction qui prennent place entre deux particules soumises à la combinaison de ces forces. Suivant la charge de surface et la concentration en électrolyte plusieurs cas se présentent (figure I.7):

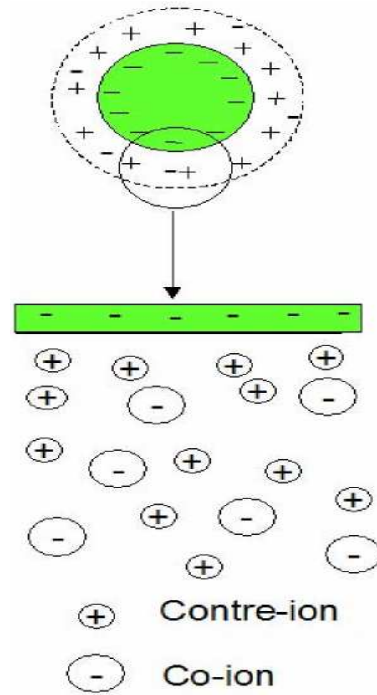


Fig. I.5- Représentation schématique de la charge de surface d'une particule. Il y a une accumulation de contre-ions (plus concentrés proche de la surface) et de co-ions. La concentration des espèces ioniques atteint leurs concentrations en volume au fur et à mesure que l'on s'écarte de la surface.

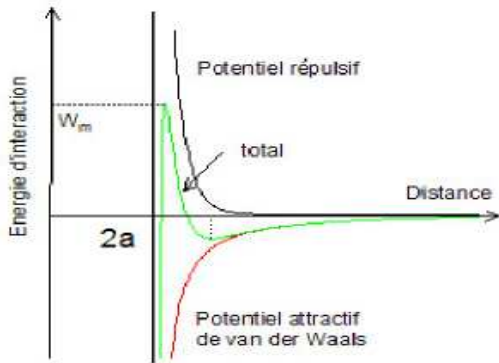


Fig. I.6- Représentation de l'évolution de l'énergie d'interaction entre deux particules en fonction de leur distance de séparation.

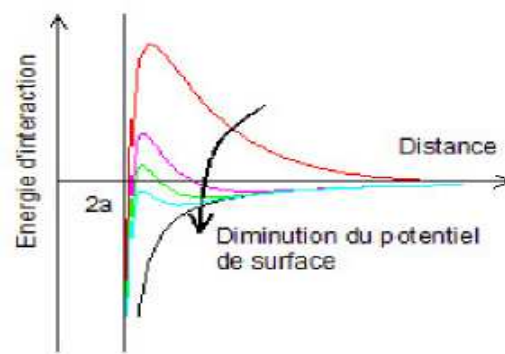


Fig. I.7- Représentation de l'effet de l'ajout de sel sur le potentiel DLVO. L'augmentation de la force ionique entraîne la déstabilisation des particules en diminuant la contribution répulsive de l'interaction.

- A faible concentration ionique et forte charge de surface, la répulsion électrostatique prédomine. La barrière de potentiel à traverser W_m est bien supérieure à l'énergie issue de l'agitation thermique ($W_m \geq k_B T$). Le premier minimum d'énergie n'est pas accessible, la suspension est stable.
- Il se creuse un second minimum de potentiel en même temps que la barrière de potentiel diminue au fur et à mesure que la concentration en électrolyte augmente et/ou que la charge de surface diminue. Si la barrière de potentiel est suffisamment grande (par rapport à $k_B T$), alors les particules tomberont soit dans le second minimum de potentiel ou bien elles resteront en suspension dans la solution (on parlera de suspension cinétiquement stable).
- Si la barrière de potentiel a une amplitude de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique alors nous aurons une lente floculation des particules.
- Les particules coagulent rapidement au-delà d'une concentration en électrolyte, dite concentration critique, où la barrière d'énergie vaut 0. La suspension est alors instable.

Bien que simpliste, cette description permet de comprendre l'effet de l'ajout de sel sur la stabilité des suspensions colloïdales. Ainsi, lorsque les particules sont assez proches les unes des autres, elles tombent dans le premier minimum de potentiel infiniment profond dû aux forces de van der Waals. En réalité lorsque la séparation entre deux particules est de l'ordre du nm ou moins, il faut prendre en compte la force stérique qui empêche le rapprochement des particules. Cette force stérique est engendrée par une couche d'ions adsorbée sur la surface et une couche d'eau. Le potentiel de solvation W_{solv} , produit par cette couche d'hydratation est sensible au type d'ion adsorbé sur la surface. Il a pour expression [Israelachvili *et al.* (1991)]:

$$W_{solv} = W_o \exp\left(-\frac{D}{2\Delta_{Hyd}}\right) \quad (I.18)$$

Où l'épaisseur d'hydratation Δ_{Hyd} est de l'ordre de 1nm et W_o de l'ordre de 10 mJm⁻².

En terme de théorie DLVO, il suffit de prendre en compte cette couche de solvation dans le potentiel de coeur dur. Ce qui entraîne aussi une limitation dans la profondeur du premier minimum de potentiel et qui peut par là expliquer le caractère réversible de la floculation.

Les forces attractives de van der Waals et les forces électrostatiques répulsives ne sont donc pas les seules forces à prendre en compte dans nos suspensions. Aux forces de solvation nous devons aussi ajouter les forces stériques (par ajout de polymère), hydrophobes, de corrélation d'ions... Ces forces sont importantes car elles permettent le contrôle de la stabilité des suspensions pour lesquelles il est difficile de jouer sur la concentration en ions.

Chapitre II

La rhéologie

Dans ce travail de recherche, la rhéologie a été un de nos principaux outils d'investigation. Pour cela, il nous a semblé intéressant de présenter en premier lieu cette science avant son utilisation dans ce manuscrit.

Le terme « rhéologie » a été inventé le 29 avril 1929 par Eugène Cook Bingham, sur les conseils d'un collègue professeur de lettres classiques [Barnes *et al.* (1989), Doraiswamy (2002)]. Ce terme provient de deux racines grecs : (rhéo) qui signifie « s'écouler », et (logos) qui signifie « raison », et par extension, « explication ».

La rhéologie s'est développée dès la première moitié du XX^{ème} siècle avec le développement de l'industrie des polymères et les premières conférences de rhéologie concernaient les caoutchoucs, les plastiques, les peintures, les lubrifiants et l'asphalte. La rhéologie est donc née de l'existence de matériaux de natures très différentes, à la déformation et à l'écoulement très éloigné de ceux d'un solide hookéen ou d'un liquide newtonien. Toutefois, les comportements de matériaux aussi divers sont parfois très similaires.

Par définition la rhéologie s'intéresse aux relations entre les déformations imposées à un matériau et les contraintes qui en résultent au sein de celui-ci: les lois de comportement ou équations constitutives. Elle s'intéresse aux matériaux en général et en pratique aux matériaux dits «complexes» dont le comportement se situe entre ceux des solides hookéens et des liquides newtoniens. La complexité des comportements peut-être illustrée par quelques exemples de la vie quotidienne: le premier exemple est celui du dentifrice. Il s'écoule en appuyant sur le tube qui le contient, mais reste figé une fois déposé sur les poils de la brosse à dents: ce matériau est un fluide à seuil. Il est liquide lorsque la contrainte appliquée dépasse un certain seuil de contrainte, mais solide si la contrainte ne dépasse pas ce seuil. Pour le second exemple nous avons pris la sauce tomate. Celle-ci voit sa viscosité diminuer avec le temps (thixotropie) et avec le taux de cisaillement (rhéofluidification), au contraire de l'eau dont la viscosité reste constante.

Bien que la rhéologie étudie l'écoulement d'une grande diversité de substances, liquides ou solides, les applications envisagées dans cette partie concerne des suspensions formées de particules solides en suspension dans un liquide en présence ou non des additifs.

1- Viscosité de cisaillement

Les expériences de Robert Hooke en 1678 ont mené à la loi qui porte son nom et qui constitue une équation constitutive pour un solide élastique, pour des petites déformations. Cette loi exprime que la force de traction est proportionnelle à la déformation, soit :

$$\sigma = E \varepsilon \quad (\text{II.1})$$

σ est la contrainte de traction appliquée mesurée en Pascal (force par unité de surface), ε est la déformation relative, définie comme étant l'allongement du solide divisée par sa longueur initiale (donc sans dimension) et E le module d'Young ou module élastique longitudinal, mesurée en Pascal (abréviation : Pa). E est une propriété intrinsèque du solide.

En 1687, quelques années après les expériences de Hooke, Newton exprime intuitivement dans ses *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*¹ l'idée de viscosité pour un liquide visqueux: la contrainte appliquée est proportionnelle au gradient de vitesse, et le coefficient de proportionnalité est la viscosité². L'équation correspondante s'écrit :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{II.2})$$

σ est la contrainte de cisaillement (en Pa), $\dot{\gamma}$ le gradient de vitesse dans l'épaisseur du fluide (en s^{-1}), et η la viscosité dynamique (en Pa.s). On définit également la viscosité cinématique ν (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) qui est le rapport entre la viscosité dynamique η et la masse volumique ρ du liquide. Elle joue le rôle d'un coefficient de diffusion de la quantité de mouvement à travers les différentes couches de fluides qui glissent imparfaitement les unes par rapport aux autres lors de l'écoulement. Dans la suite de l'exposé, nous n'utiliserons que la viscosité dynamique η .

Les vérifications expérimentales n'arrivent que bien plus tard, avec les travaux de Poiseuille en 1856 et de Couette en 1890. L'équation de proportionnalité $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ est ainsi vérifiée pour de nombreux liquides, que l'on qualifie alors de «newtonien». Historiquement, un liquide newtonien est donc un liquide non élastique dont la viscosité est indépendante du gradient de vitesse.

Précisons la signification physique de l'équation $\sigma = \eta \dot{\gamma}$. Soit un liquide entre deux plans parallèles (voir fig. II.1). Le plan inférieur est fixe, et on exerce sur le plan supérieur une contrainte σ : le plan supérieur se met en mouvement rectiligne uniforme de vitesse v . On parle, pour une telle configuration, de géométrie plan-plan ou de Couette plan.

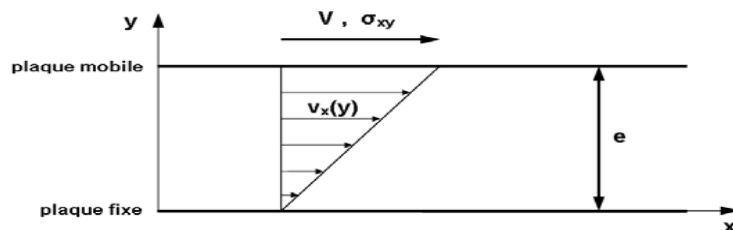


Fig. II.1- Profil de vitesse pour un écoulement de cisaillement simple d'un liquide newtonien entre deux plans

En régime laminaire, le liquide peut être modélisé par une succession de couches infiniment minces parallèles aux plaques et parallèles les unes aux autres. La déformation du fluide se fait par glissement successif des couches les unes sur les autres par frottement, sans transport de matière d'une couche à l'autre mais avec transport de la quantité de mouvement. Les conditions aux limites sont la vitesse nulle sur le plan inférieur immobile, et la vitesse v sur le plan supérieur.

La déformation γ est le rapport entre la longueur parcourue $l(t)$ par un élément de liquide du plan supérieur et l'épaisseur e entre les deux plaques (épaisseur appelée entrefer) :

$$\gamma = \frac{l(t)}{e} \quad (\text{II.3})$$

¹Principes mathématiques de la philosophie naturelle.

²Newton formule l'hypothèse suivante [Newton, 1687] : « La résistance qui vient du défaut de lubricité des parties d'un fluide doit être, toutes choses égales, proportionnelle à la vitesse avec laquelle les parties de ce fluide peuvent être séparées les unes des autres ». La « résistance » est la viscosité, c'est-à-dire la réaction à la contrainte appliquée, et la « vitesse avec laquelle les parties de ce fluide peuvent être séparées les unes des autres » est le gradient de vitesse. Le « défaut de lubricité » des couches de fluides, c'est-à-dire le glissement imparfait des couches entre elles, provient des échanges de quantité de mouvement entre les différentes couches du fluide. Le mot « lubricité » est à prendre ici dans le sens de « lubrification »...

La déformation γ dépend du temps t puisque le liquide se déforme continûment au cours du temps: plus $l(t)$ est grand pour e fixé, plus γ est grand; de même plus e est petit pour un même $l(t)$, plus γ est grand. Le liquide n'arrête cependant pas de se déformer avec le temps. À la place de la déformation, on s'intéresse donc à une grandeur physique plus pertinente : la déformation par unité de temps $d\gamma/dt = \dot{\gamma}$, que l'on appelle également taux de déformation ou encore taux de cisaillement. L'unité SI est le s^{-1} . Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ n'est autre que la variation de la vitesse du plan supérieur en fonction de l'épaisseur e : il s'agit donc également du gradient de vitesse, qui s'écrit v/e . On a donc:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{e} \quad (\text{II.4})$$

Le concept est identique pour une couche infiniment mince qui compose le liquide, et on définit donc un taux de cisaillement local $\dot{\gamma}(y) = \partial v_x(y) / \partial y$. La contrainte σ_{xy} est la contrainte appliquée par une couche de fluide sur la couche de liquide inférieure. En géométrie plan-plan, σ_{xy} est constante dans l'épaisseur e par équilibre mécanique entre les différentes couches de fluide, et par conséquent, à l'état stationnaire, le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ est également constant dans l'épaisseur e . D'où la relation pour un liquide quelconque en géométrie plan-plan, qui définit la viscosité de cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$ pour le liquide (constante dans l'épaisseur e en géométrie plan-plan à l'état stationnaire) :

$$\sigma_{xy} = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{II.5})$$

Encore plus explicitement :

$$\sigma_{xy} = \eta(\dot{\gamma}) \partial v_x / \partial y \quad (\text{II.6})$$

Pour un liquide newtonien, la viscosité η ne dépend pas du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$: la contrainte σ_{xy} est proportionnelle au taux de cisaillement.

2- Contraintes et déformations dans un fluide

2.1- Tenseur des contraintes

Dans le cas de fluides simples, la relation de Newton (II.2) $\sigma = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma}$ permet de relier de façon déterminante la contrainte de cisaillement à la vitesse de déformation via un coefficient de proportionnalité la viscosité. Pour un fluide plus complexe comme un liquide non-newtonien, il est nécessaire de tenir compte des contraintes perpendiculaires à l'écoulement, plus communément appelées contraintes normales. Pour tenir compte de cette complexité, il faut introduire des relations tensorielles. Commençons par le tenseur des contraintes.

Le tenseur des contraintes fait apparaître toutes les contraintes qui peuvent s'exercer sur un élément de matière au sein du matériau, c'est-à-dire non seulement les contraintes tangentielles à l'origine des cisaillements, mais également les contraintes à l'origine des compressions et des elongations du matériau.

Considérons un élément de surface dS placé à l'horizontale : la normale n à la surface dS est suivant l'axe y (voir fig. II.2a). Le vecteur contrainte σ_y appliqué à cette surface peut être décomposé en trois composantes suivant les axes x , y et z : ce sont respectivement σ_{xy} , σ_{yy} et σ_{yz} . Plus généralement, dans la notation σ_{ij} , i est la direction de la contrainte et j la direction de la normale n à la surface dS . σ_{xy} et σ_{zy} sont des contraintes tangentielles et σ_{yy} est une contrainte normale.

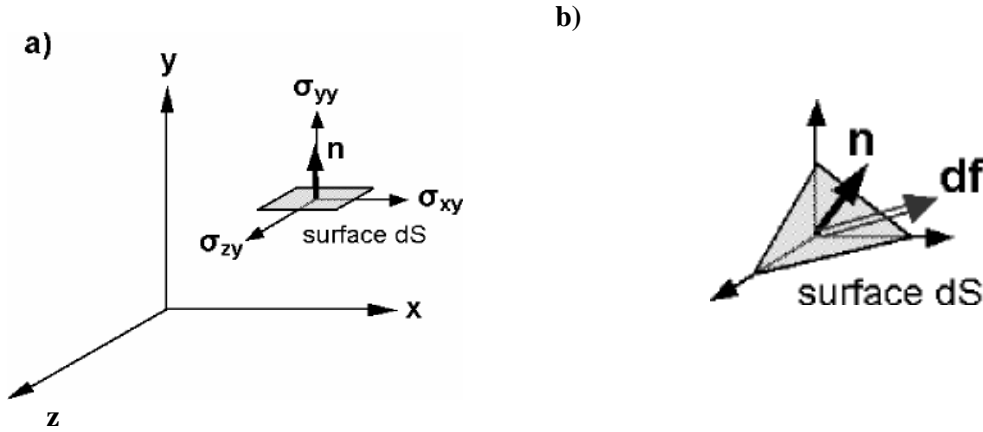


Fig. II.2– a) Composantes σ_{xy} , σ_{yy} et σ_{zy} de la contrainte s'exerçant sur une surface dS de normale orientée suivant l'axe y . b) Force de contrainte dF s'exerçant sur une surface dS dont la normale n est orientée de façon quelconque.

Pour une force élémentaire dF de direction quelconque appliquée à la surface dS de normale n (voir fig. II.2b), le vecteur contrainte σ_n appliquée à dS s'écrit :

$$\sigma_n = [\sigma] \cdot n = dF/dS \quad (\text{II.7})$$

Soit, en notation matricielle,

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xn} \\ \sigma_{yn} \\ \sigma_{zn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \frac{1}{dS} \begin{pmatrix} dF_x \\ dF_y \\ dF_z \end{pmatrix} \quad (\text{II.8})$$

$[\sigma]$ est le tenseur total des contraintes; il peut se décomposer sous la forme :

$$[\sigma] = [\tau] - p[I] \quad (\text{II.9})$$

p étant la pression hydrostatique, I le tenseur identité ($I = I_{ij}$ avec $I_{ij} = 1$ si $i = j$, 0 si $i \neq j$) et τ le tenseur des contraintes de viscosité qui apparaît lorsque le fluide est en mouvement. Par convention, le signe négatif de la pression p traduit le fait que le liquide est en compression : la pression est de sens opposé à la normale n de l'élément de surface dS considéré (un signe positif traduirait une traction). Pour un fluide au repos, les seules contraintes non nulles du tenseur des contraintes sont les termes diagonaux, et on a σ_{xx} , σ_{yy} et $\sigma_{zz} = -p$, le fluide étant uniquement soumis à la pression hydrostatique. Notons que pour les contraintes de cisaillement, on a : $\sigma_{ij} = \tau_{ij}$, $i \neq j$. Enfin, seules les composantes du tenseur total des contraintes sont mesurables expérimentalement.

En rhéologie, le matériau étudié est souvent considéré comme étant incompressible. Or, pour de tels fluides, on ne parvient pas à différencier la pression p des contraintes normales de déformation τ_{ij} , lors de la mesure de $\sigma_{ij} = \tau_{ij} - p$ [Bird *et al.* (1987), Morrison (2001)]. On cherche alors à s'affranchir de la contribution de la pression isotrope p . Ceci est possible en considérant les différences de contraintes normales, qui s'écrivent pour un écoulement de direction x (y étant la direction normale aux surfaces entre lesquelles le fluide est cisailé et z une direction neutre, comme pour le cisaillement plan) :

$$\begin{aligned} N_1 &= \sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \tau_{xx} - \tau_{yy} && \text{première différence de contraintes normales,} \\ N_2 &= \sigma_{yy} - \sigma_{zz} = \tau_{yy} - \tau_{zz} && \text{deuxième différence de contraintes normales.} \end{aligned}$$

Pour l'eau, les différences de contraintes normales N_1 et N_2 sont nulles. L'absence de différences de contraintes normales est donc prise comme une autre caractéristique des fluides newtoniens. Pour des fluides non newtoniens présentant des différences de contraintes normales, généralement, N_1 est positif tandis que N_2 est négatif. N_1 est au moins une fois plus grand en ordre de grandeur que N_2 [Bird *et al.* (1987), Larson (1999)].

L'existence de différences de contraintes normales dans certains liquides non newtoniens est due à son élasticité et à l'origine de phénomènes spectaculaires tels que l'effet Weissenberg ou le gonflement de jets (« die swell » en anglais). Considérons un liquide qui présente une différence importante de contraintes normales lors d'un écoulement de cisaillement (par exemple une solution de polyacrylamide dans du glycérol [Bird *et al.* (1987)]). Pour observer l'effet Weissenberg, on fait tourner une tige cylindrique plongée dans ce liquide : on constate alors que le liquide remonte le long de la tige. Au contraire, dans un liquide newtonien tel que l'eau, le liquide se creuse autour de la tige par inertie [Barnes *et al.* (1989)]. Dans le gonflement de jets, un liquide sortant d'un tuyau à une certaine vitesse d'écoulement voit son diamètre augmenter à la sortie du tuyau [Guyon *et al.* (2001)]. Ce dernier phénomène affecte le procédé de fabrication industrielle des tiges, tuyaux ou fils de polymères qui sont obtenus par extrusion et influe sur l'épaisseur des produits finis. On cherche dans ce cas à limiter ce phénomène, ce qui nécessite sa connaissance et sa compréhension, ainsi qu'un contrôle étroit des procédés de fabrication.

2.2- Équation constitutive

L'étude d'un écoulement d'un fluide nécessite de déterminer la relation qu'il existe entre les contraintes, explicitées par le tenseur τ , et les taux de déformation qui en résultent. Les déformations sont données par les coefficients du tenseur G des gradients de vitesse :

$$G = G_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (\text{II.10})$$

Le tenseur G peut être décomposé en deux parties : une partie symétrique D_{ij} et une partie antisymétrique ω_{ij} [Guyon *et al.* (2001)]. On a alors :

$$G_{ij} = D_{ij} + \omega_{ij} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Avec } D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{et} \quad \omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

La partie symétrique D_{ij} est la somme de deux tenseurs: le tenseur diagonal t_{ij} , représentant la variation de volume des éléments du fluide (variation nulle pour un fluide incompressible), et le tenseur symétrique de trace nulle d_{ij} traduisant les déformations des éléments de fluide, sans variation de volume. La partie antisymétrique ω_{ij} traduit la rotation en bloc des éléments du fluide (rotation dite pure ou solide). Les rotations et translations solides n'intéressent pas la rhéologie, car il n'y a pas de déformation de la matière. Pour cela les écoulements étudiés comme les écoulements laminaires ne font intervenir que la partie symétrique de G : le tenseur des déformations $D = D_{ij}$, qui caractérise la déformation du fluide.

Une équation constitutive d'un fluide est une équation qui relie les tenseurs τ et D , c'est-à-dire une relation qui relie les contraintes (en dehors des contraintes liées à la pression du fluide au repos) et les déformations du fluide. L'équation constitutive pour un fluide newtonien est [Larson (1999)] :

$$[\tau] = 2 \eta [D] \quad (\text{II.12})$$

Cette équation se réduit, pour le cisaillement plan de la fig. II.1, à :

$$\sigma_{xy} = \eta \partial v_x / \partial y \quad (\text{II.13})$$

L'équation constitutive, ou loi de comportement, permet de caractériser l'écoulement d'un fluide en indiquant quelle est la réponse d'un fluide à une contrainte imposée, ou quelle contrainte doit être appliquée afin d'obtenir une déformation donnée. Pour un fluide réel, il est difficile d'explicitier une équation constitutive pour un écoulement quelconque qui serait à la fois de cisaillement et élongationnel, et pour lequel par ailleurs les coefficients du tenseur des contraintes dépendraient du temps. C'est pourquoi on se contente de déterminer une équation constitutive pour des écoulements spécifiques: de tels écoulements, plus simples à étudier, mettront en évidence une ou plusieurs caractéristiques, non-newtoniennes ou non, du fluide.

L'équation constitutive est ainsi un des éléments permettant d'étudier un écoulement. Pour résoudre complètement un problème d'écoulement, il est nécessaire de connaître :

- l'équation constitutive du fluide: $\tau = f(D)$, ce qui permet d'explicitier le tenseur des contraintes

$$\sigma = \tau - p I \quad (\text{II.14})$$

- l'équation du mouvement (pour un fluide compressible ou non) [Guyon *et al.* (2001)]:

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \text{ grad } v \right) = \text{div } \sigma + \rho F \quad (\text{II.15})$$

$$\text{div } \sigma = \text{div } (\tau - pI) = \text{div } \tau - \text{grad } p \quad (\text{II.16})$$

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \text{ grad } v \right) = - \text{grad } p + \text{div } \tau + \rho F \quad (\text{II.17})$$

ρ étant la masse volumique du fluide et F les forces extérieures (gravitation, etc.)

- l'équation de conservation de masse (ou de continuité) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } (\rho v) = 0 \quad (\text{II.18})$$

Soit $\text{div } v = 0$ pour un fluide incompressible;

- les conditions aux limites.

Dans le cas d'un fluide newtonien, $\text{div } \tau$ devient [Guyon *et al.* (2001), Morrison (2001)] :

$$\text{div } \tau = \eta \Delta v + \left(\zeta + \frac{\eta}{3} \right) \text{grad } (\text{div } v) \quad (\text{II.19})$$

ζ est la « viscosité de volume », dont les contraintes associées (termes diagonaux du tenseur τ) correspondent aux variations de volume par compression. Si de plus le fluide est incompressible ($\text{div } \mathbf{v} = 0$), on obtient : $\text{div } \tau = \eta \Delta \mathbf{v}$. L'équation du mouvement pour un fluide newtonien incompressible, appelée équation de Navier-Stokes, est donc:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad } \mathbf{v} \right) = -\text{grad } p + \eta \Delta \mathbf{v} + \rho \mathbf{f} \quad (\text{II.20})$$

Lorsque le nombre de Reynolds Re est petit, on peut négliger le terme non linéaire. En se plaçant par ailleurs en régime permanent, l'équation de Navier-Stokes se réduit à l'équation de Stokes:

$$\text{grad } p = \eta \Delta \mathbf{v} + \rho \mathbf{f} \quad (\text{II.21})$$

2.3- Viscosité élongationnelle d'un liquide newtonien: viscosité troutonienne

Nous avons défini la viscosité de cisaillement η résultante des contraintes de cisaillement. Nous montrons à titre d'information un autre type de déformation: l'élongation, qui nous amène à définir la viscosité élongationnelle. Un écoulement élongationnel est un écoulement dans lequel les éléments de fluide sont étirés sans rotation ni cisaillement. La fig. II.3 montre l'élongation simple d'un matériau dans la direction x .

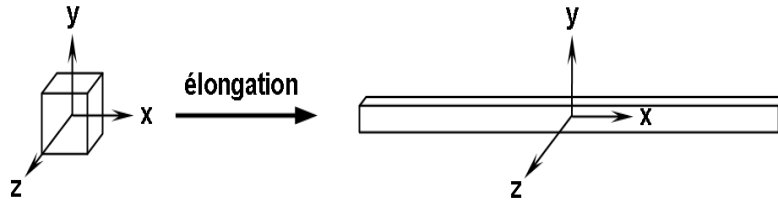


Fig. II.3– Élongation simple dans la direction x .

Pour un tel écoulement, l'élongation $\varepsilon(t)$ dans la direction x est la déformation relative à l'instant t dans cette direction. L'élongation $\varepsilon(t)$ et le taux d'élongation $\dot{\varepsilon}$ s'écrivent:

$$\varepsilon(t) = \frac{x(t+dt) - x(t)}{x(t)} = \frac{dx}{x(t)} \quad \text{et} \quad \dot{\varepsilon} = \frac{1}{dt} \left(\frac{dx}{x(t)} \right) \quad (\text{II.22})$$

d'où, en posant la vitesse $v_x = dx/dt$, l'obtention de la relation: $v_x = \dot{\varepsilon} x$. Que valent v_y et v_z ? Par symétrie, $v_y = v_z$. En tenant compte de l'équation de conservation pour un fluide incompressible ($\text{div } \mathbf{v} = 0$), on obtient finalement :

$$v_x = \dot{\varepsilon} x, \quad v_y = -\frac{1}{2} \dot{\varepsilon} y \quad \text{et} \quad v_z = -\frac{1}{2} \dot{\varepsilon} z$$

Le tenseur des déformations d 'écrit donc :

$$D = D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (\text{II.23})$$

Le tenseur total des contraintes τ s'écrit donc, pour un fluide newtonien (pour lequel l'équation constitutive est $\tau = 2 \eta D$) :

$$\tau = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2\eta\dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\eta\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\eta\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (\text{II.24})$$

On définit la viscosité élongationnelle comme étant :

$$\eta_e = \frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{\dot{\epsilon}} \quad (\text{II.25})$$

Pour un fluide newtonien, d'après les coefficients τ_{ij} du tenseur des contraintes de déformation τ , la viscosité élongationnelle η_e vaut:

$$\eta_e = 3 \eta \quad (\text{II.26})$$

La viscosité élongationnelle η_e est donc une constante pour un fluide newtonien. Le coefficient de proportionnalité est appelé rapport de Trouton Tr : $Tr \equiv \eta_e / \eta$, et vaut donc 3 pour un fluide newtonien. Cela signifie en particulier que, pour un fluide newtonien, la connaissance de la viscosité de cisaillement η permet de déterminer la viscosité élongationnelle η_e . La viscosité élongationnelle $\eta(\dot{\epsilon})$ d'un fluide non-newtonien dépend, elle, du taux d'élongation $\dot{\epsilon}$.

3- Phénomènes perturbateurs de la mesure rhéologique

Dans le cas des boues de forages, plusieurs phénomènes peuvent perturber ou fausser la mesure rhéologique.

3.1- Glissement aux parois

En mécanique des fluides, on considère en général qu'une paroi qui se déplace à une vitesse v impose la même vitesse v à la couche de fluide qui lui est directement en contact: c'est la condition de glissement nulle (ou de non-glissement) aux parois (« no-slip boundary condition » en anglais). En particulier, la couche de fluide directement en contact avec une paroi immobile possède une vitesse nulle. Le glissement aux parois est le plus souvent indétectable pour des liquides composés de petites molécules comme l'eau [De Gennes (1971), Larson (1999)], mais peut devenir important pour des fluides complexes comme par exemple la mousse, les gels ou les suspensions.

Lorsqu'il y a glissement aux parois (« wall slip » en anglais), le profil de vitesse présente une discontinuité près des parois des plaques entre lesquelles le fluide est cisailé [Coussot and Ancy (1999b)]. La figure II.4 illustre ce phénomène et dans ce cas, on s'attend à ce que la vitesse de glissement (« slip velocity » en anglais) v_s dépende de la contrainte de cisaillement σ , mais pas de l'entrefer e . Or, dans un couette plan, la contrainte σ est répartie uniformément sur tout l'entrefer e . Il en résulte que, pour une même contrainte σ et quel que soit l'entrefer e , il y a une discontinuité de la vitesse sur chacune des deux parois égale à v_s .

À cause du glissement, le gradient de vitesse réel $\dot{\gamma}_{réel}$ (trait plein oblique sur la fig. II.4) est différent du gradient de vitesse apparent $\dot{\gamma}_{app}$ (trait tireté oblique) mesuré par le rhéomètre.

La vitesse v mesurée (ou imposée) par le rhéomètre vaut :

$$v = 2 v_s + \dot{\gamma}_{réel} e \quad (II.27)$$

D'où les gradients de vitesse réel $\dot{\gamma}_{réel}$ et apparent $\dot{\gamma}_{app}$:

$$\dot{\gamma}_{réel} = \frac{v - 2v_s}{e} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}_{app} = \frac{v}{e} = \dot{\gamma}_{réel} + \frac{2v_s}{e} \quad (II.28)$$

Il est possible de détecter indirectement le glissement aux parois et de mesurer avec les relations que l'on vient d'établir la vitesse de glissement v_s . Pour une contrainte σ donnée, $\dot{\gamma}_{app}$ (et donc la viscosité mesurée) varie en fonction de l'entrefer e . En mesurant les gradients de vitesse apparents $\dot{\gamma}_{app1}$ et $\dot{\gamma}_{app2}$ pour deux entrefers différents e_1 et e_2 , on peut déterminer v_s :

$$\dot{\gamma}_{app1} - \dot{\gamma}_{app2} = 2 v_s \left(\frac{1}{e_1} - \frac{1}{e_2} \right)$$

$$\text{soit} \quad v_s = \frac{1}{2} (\dot{\gamma}_{app1} - \dot{\gamma}_{app2}) \frac{e_1 e_2}{e_1 - e_2} \quad (II.29)$$

Le glissement à la paroi est le phénomène le plus couramment rencontré lors de l'étude rhéologique des fluides. Il peut se produire dans toutes les géométries d'écoulement et résulte du cisaillement préférentiel d'une fine couche du fluide testé près des parois. Ce phénomène conduit à des erreurs sur les mesures, en particulier pour les mesures de contraintes seuil avec un rhéomètre à contrainte imposée [Barnes (1995), Bonifas (1998)]. Dans le cas des suspensions, le glissement peut être favorisé par la migration des particules des régions pariétales (décroissance de la concentration solide près de la paroi lisse), effet connu sous la dénomination d'effet sigma. Cet effet a été abordé par beaucoup d'auteurs, comme Quemada, par exemple, qui a signalé l'existence de ce phénomène dans les conduites cylindriques [Quemada (1977), (1978a) et (1978b)]. Des travaux sur la rhéométrie des suspensions argileuses ont montré également l'existence de ce phénomène aux parois [Yoshimura et Prud'homme (1988)].

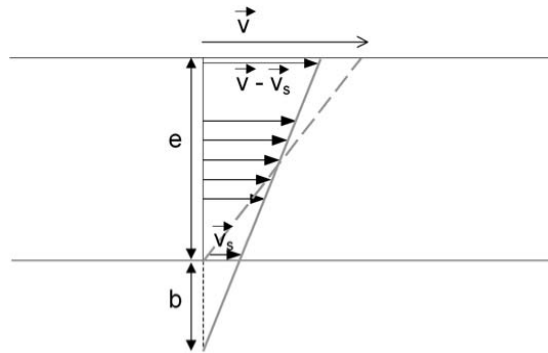


Fig. II. 4 – Glissement aux parois dans un écoulement de Couette plan.



Fig. II.5 – Croisillon servant de cylindre intérieur dans la géométrie de Couette cylindrique. En tournant autour de son axe, le croisillon décrit un cylindre fictif dont la surface est de même rugosité que la pâte dans laquelle le croisillon est plongé.

Ces auteurs ont élaboré un modèle mathématique s'inspirant de celui de [Mooney \(1931\)](#). La méthode de [Yoshimura et Prud'homme \(1988\)](#) consiste à effectuer deux série de mesures sur des géométries de même type mais avec une seule caractéristique différente. Dans un autre travail et dans le cadre de sa thèse, [Bonifas \(1998\)](#) a repris la méthode de calcul de [Yoshimura et Prud'homme \(1988\)](#) sur des suspensions de bentonite en utilisant des géométries plan-plan et plan-cône. Il a conclu que ce modèle réalise une correction non négligeable et acceptable. Pour éviter les glissements aux parois, lorsque le fluide étudié est une pâte granulaire, on recouvre le cylindre extérieur (c'est-à-dire la surface cylindrique à l'intérieur du récipient) avec les particules composant la pâte (à l'aide de ruban adhésif double face), afin d'obtenir une surface intérieure de même rugosité que la pâte [[Magnin et Piau \(1990\)](#)]. Pour la rugosité de la surface du cylindre intérieur, on utilise un «croisillon» («Vane» en anglais) comme cylindre tournant, c'est-à-dire un axe muni de pâles (voir fig. II.5). Le croisillon, en tournant autour de son axe pour induire l'écoulement, décrit un cylindre fictif dont la rugosité à la distance R_i de l'axe est celle de la pâte granulaire. L'utilisation du croisillon permet ainsi d'éviter le glissement aux parois [[Barnes \(1995\)](#), [Coussot and Ancy \(1999b\)](#), [Coussot \(2005a\)](#)].

3.2- Sédimentation

La sédimentation est le déplacement spontané des éléments dispersés sous l'effet de la pesanteur. Elle conduit à une hétérogénéité du matériau de bas en haut qui a pour conséquence une différence de viscosité du matériau en fonction de la hauteur. Cet effet perturbateur n'est pas simple à surveiller mais peut être évalué en calculant une vitesse de sédimentation moyenne au cours du temps ou tout simplement en la mesurant par relevés du front de sédimentation. Ainsi on peut évaluer le temps qui nous permettra de réaliser nos essais dans de bonnes conditions.

3.3- Migration

Au contraire de la sédimentation, la migration n'est pas spontanée et apparaît sous cisaillement. Elle est due aux effets inertiels, soit à l'hétérogénéité du cisaillement dans l'entrefer ce qui se traduit par un déplacement des éléments dispersés dans des zones préférentielles de l'entrefer.

Beaucoup d'études ont été réalisées sur des suspensions de particule rigides dans le but de déterminer les influences des forces inertielles ou de l'hétérogénéité du cisaillement.

Dans le premier cas, Il a été montré que l'utilisation de rhéomètre à contrainte imposée pouvait conduire à des erreurs de mesure. Ces erreurs sont dues à un retard dans la réponse de l'outil aux sollicitations lors de la montée ou de la descente en contrainte. [Krieger \(1990\)](#) et par la suite [Baravian et Quemada \(1998\)](#), ont étudié ce type d'erreurs et ils ont proposé une méthode de calcul pour les éliminer.

Le principe de la correction par calcul est de décomposer le moment appliqué M en : un couple M_v , nécessaire pour vaincre les forces d'origine visqueuse générées par l'échantillon et un autre couple M_i nécessaire pour vaincre l'inertie de l'équipage mobile du rhéomètre afin de faire varier la vitesse [[Krieger \(1990\)](#)] :

$$M = M_v + M_i \quad (\text{II.30})$$

$$\text{Où} \quad M_v = \eta_c \frac{\dot{\Omega}}{K} \quad \text{et} \quad M_i = \frac{I d\Omega}{dt} = I\dot{\Omega} \quad (\text{II.31})$$

où η_c : la viscosité locale corrigée ; I : le moment d'inertie de l'outil mobile ; Ω : vitesse angulaire du rotor ; $\dot{\Omega}$: l'accélération angulaire du rotor ; ψ : l'angle d'inclinaison du cône en radian ; $K = 3\psi/2\pi R^3$: la constante relative à la géométrie cône-plan et $\dot{\Omega} = \psi d\dot{\gamma}/dt = \psi \Delta\dot{\gamma}/\Delta t$.

La contrainte réelle corrigée subie par l'échantillon s'écrit comme suit :

$$\tau_c = \eta_c \dot{\gamma} \quad (\text{II.32})$$

Autrement dit, lors de variations rapides de contrainte, donc de cisaillement, le couple lié à l'inertie de la partie mobile conduit à des erreurs de mesures certaines. Donc, la contrainte visqueuse réelle doit être la soustraction de la contrainte affichée par l'appareil et le terme lié à l'inertie [Krieger (1990), Baravian et Quemada (1998)]. Dans la pratique, nous prenons en compte cette correction d'une manière systématique pour les anciens rhéomètres (DSR). Pour la nouvelle génération, il suffit de faire attention au niveau du logiciel pilote en activant l'option "correction d'inertie".

A coté de la méthode de calcul, on trouve dans la littérature une deuxième méthode pour éliminer ce type d'erreurs. La méthode consiste à bien choisir son protocole de mesure en évitant les grandes accélérations et décélérations [Leyama (2001)]. Nous avons opté, de notre coté, pour cette deuxième solution en utilisant des rampes de montée et de descente en contrainte de longue durée.

Le second cas est moins trivial, et résulte de la courbure des profils de vitesse dans le cas d'écoulement quadratique [Ho *et al.* (1974), Feng *et al.* (1994a et 1994b)]. La vitesse du fluide est supérieure au niveau de la paroi en rotation qu'au niveau de la paroi fixe. Les particules vont alors migrer vers les zones de faibles vitesses. Cependant les effets de paroi sont encore présents et peuvent décaler la position d'équilibre vers une zone intermédiaire entre la paroi fixe et celle en rotation. Il n'est pas évident de mesurer l'origine physique de la migration qui reste un phénomène mal connu et mal contrôlé.

3.4- Problème d'évaporation

Il intervient surtout dans les suspensions lors d'essais comportant une surface libre. Ce phénomène conduit à une diminution du volume étudié. Ceci pourrait se traduire par une diminution de la viscosité apparente mesurée. D'un autre côté, une augmentation de la concentration massique apparaît, qui se traduit par une augmentation de la viscosité apparente. Les techniques pratiques, utilisées pour minimiser les perturbations, consistent à travailler sous atmosphère saturée par le fluide interstitiel ou à placer un film liquide sur les surfaces libres.

3.5- Apparition d'instabilités

Le passage d'un écoulement laminaire au régime turbulent correspond à l'apparition d'instabilités hydrodynamiques. Dans le cas de la géométrie de Couette cylindrique, elle consiste en la création de rouleaux au sein de l'entrefer si et seulement si c'est le cylindre intérieur qui est en rotation (voir fig. II.6). Cette instabilité est dite de Taylor-Couette. Les rouleaux torroïdeaux apparaissent à parir d'une vitesse critique de rotation du cylindre interne et se développe dans un plan horizontal. Le rayon de ces tores est approximativement de la taille de l'entrefer. Le nombre sans dimensions gouvernant cette instabilité, représentant le rapport entre les forces inertielles centrifuges et les forces visqueuses est appelé nombre de Taylor-Couette (Ta) et s'écrit [Taylor (1923), Guyon *et al.* (2001)]:

$$Ta = \frac{\Omega^2 e^3 R}{\nu^2} \quad (\text{II.33})$$

Ω est la vitesse angulaire de rotation du cylindre intérieur, e représente l'entrefer, R le rayon du cylindre en rotation et ν la viscosité cinématique du liquide.

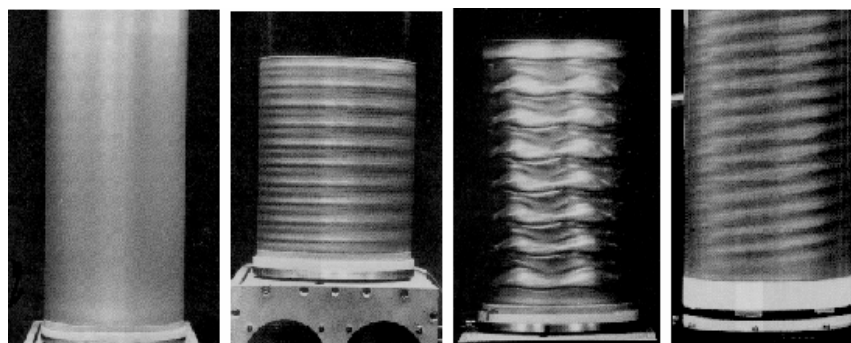


Fig. II.6- Instabilités de Taylor-couette avec de gauche à droite : Sans instabilité, création de tores, complexification et observation d'une spirale [Ragouillaux (2007)].

4- Classification des fluides non-newtoniens

Qu'est ce qu'un liquide non-newtonien? Il convient préalablement, pour répondre à cette question, de définir précisément les caractéristiques d'un comportement newtonien. D'après [Barnes *et al.* \(1989\)](#), un comportement newtonien est un comportement dans lequel, à température et pression constantes:

- la viscosité de cisaillement η est indépendante du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$;
- pour un cisaillement simple, la seule contrainte générée est la contrainte de cisaillement σ , les différences de contraintes normales N_1 et N_2 étant nulles;
- la viscosité est constante en fonction du temps et la contrainte est nulle lorsque le cisaillement est arrêté; si on reprend le cisaillement ultérieurement, la viscosité doit être la même que précédemment;
- les viscosités correspondantes aux différents types de déformations sont proportionnelles entre elles et le rapport de proportionnalité est simple: par exemple la viscosité élongationnelle vaut 3 fois la viscosité de cisaillement.

Un fluide non-newtonien est par conséquent un fluide qui ne satisfait pas à une ou plusieurs de ces caractéristiques. Toutefois, des fluides non-newtoniens peuvent satisfaire à certaines de ces caractéristiques des fluides newtoniens sous certaines conditions (de taux de cisaillement, de temps de cisaillement, etc.). Ainsi, par exemple, si un fluide non newtonien présente une viscosité de cisaillement η constante pour une certaine gamme de taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, on dira que ce fluide présente dans cette gamme un plateau newtonien sur la courbe de $\eta = f(\dot{\gamma})$.

L'allure de la courbe d'écoulement (courbe de la contrainte en fonction du taux de cisaillement) d'un fluide newtonien est montrée sur la figure II.7. Cette courbe met en exergue la première propriété newtonienne suivant laquelle la viscosité η est la constante de proportionnalité entre la contrainte σ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

De nombreux matériaux tels que des solutions de polymères, des émulsions, des suspensions, présentent des propriétés non-newtoniennes.

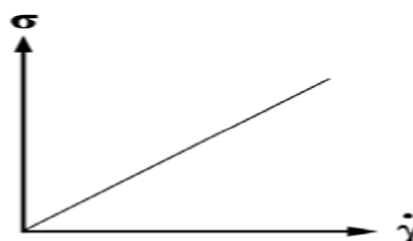


Fig. II.7 – Courbe d'écoulement (la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) pour un fluide newtonien.

Nous allons étudier différentes catégories de fluides non-newtoniens suivant les caractéristiques qu'ils présentent.

4.1- Les fluides dont la viscosité dépend du temps

Au cours du cisaillement, la structure interne du fluide, et par conséquent sa viscosité, peut évoluer. Nous étudions ici différentes caractéristiques d'un fluide dont la viscosité dépend du temps de cisaillement.

4.1.1- Les fluides thixotropes et anti-thixotropes

Les fluides thixotropes voient leur viscosité diminuer avec le temps lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement constant ou à une contrainte constante. À l'arrêt du cisaillement, la viscosité augmente avec le temps, ce qui indique une réversibilité (au moins partielle) du phénomène [[Mewis \(1979\)](#), [Barnes \(1997\)](#)]. Une évolution typique de la viscosité en fonction du temps pour un fluide thixotrope sous cisaillement est représentée sur la figure II.8.

De très nombreux fluides sont thixotropes : peintures, encres, suspensions d'argile, boues de forage, crèmes cosmétiques ou pharmaceutiques, produits alimentaires (yaourts, sauce tomate concentrée par exemple), sang, solutions concentrées de polymères, etc.

Une interprétation est que la thixotropie reflète la destruction progressive, en fonction du temps et sous cisaillement, d'une microstructure interne du fluide. La microstructure peut signifier par exemple, suivant le fluide étudié, des enchevêtrements d'amas de macromolécules pour les polymères, ou des configurations spatiales de particules pour les suspensions ou de gouttelettes pour des émulsions. La modification de cette microstructure résulte de la compétition entre les contraintes dues à l'écoulement qui détruisent la microstructure, et les collisions et le mouvement brownien qui amènent les éléments composant le fluide à se rencontrer et à reformer la microstructure [Barnes (1997)].

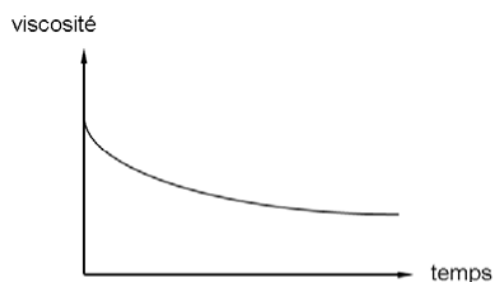


Fig. II.8– Évolution typique de la viscosité d'un fluide thixotrope en fonction du temps sous cisaillement. À $t = 0$, le fluide est au repos. Le fluide atteint un équilibre avec le temps et la viscosité est alors constante. Notons que la viscosité à $t = 0$ dépend du temps de repos du fluide avant l'expérience, de la préparation de l'échantillon et de la manière dont elle a été éventuellement versée dans le récipient du rhéomètre.

Lorsque la microstructure est détruite, la viscosité du fluide diminue; on parle alors de «rajeunissement» (« rejuvenation » en Anglais). Lorsque la microstructure se reforme, la viscosité augmente; on parle alors de «vieillissement» (« aging » en anglais).

Si le rajeunissement l'emporte sur le vieillissement, il y a thixotropie. La compétition entre rajeunissement et vieillissement est ainsi le mécanisme à l'origine de la bifurcation de viscosité [Coussot *et al.* (2002a)] (voir paragraphe sur les fluides à seuil). Un tel mécanisme est analogue à la dynamique des systèmes vitreux, et se retrouve pour de nombreux matériaux « mous » comme les mousses ou les gels [Cugliandolo *et al.* (1997), Sollich *et al.* (1997), Sollich (1998), Fielding *et al.* (2000), Bonn *et al.* (2002), Abou *et al.* (2003)]. Les matériaux mous partagent deux propriétés à l'origine de leur dynamique vitreuse : le désordre structurel et la métastabilité [Sollich *et al.* (1997), Sollich (1998), Fielding *et al.* (2000)].

Les fluides antithixotropes sont plus rarement rencontrés que les fluides thixotropes. Ce sont des fluides pour lesquels la viscosité augmente sous cisaillement et diminue à l'arrêt du cisaillement. Ceci arrive lorsque, le fluide étant au repos, le mouvement brownien détruit les regroupements des éléments du fluide qui se sont faiblement liés et éventuellement étendus spatialement sous cisaillement. Ainsi, pour un fluide antithixotrope, l'écoulement favorise la microstructure, alors que le repos la détruit. Une suspension d'oxyde ferrique dans de l'huile minérale ou une suspension de billes de verre de 4 μm dans du sirop de maïs sont des exemples de fluides antithixotropes [Barnes (1997)].

Le phénomène thixotrope des fluides sera revu plus en détail dans les paragraphes qui vont suivre.

4.1.2- Les fluides viscoélastiques

Un solide ou un fluide viscoélastique présente des caractéristiques tantôt d'un solide, tantôt d'un liquide, selon le temps de sollicitation auquel le matériau est soumis. Les premières expériences quantitatives sur la viscoélasticité remontent à la fin du XIX siècle et ont porté sur des matériaux tels que le caoutchouc ou la fibre de verre. Sous cisaillement ou élongation, ces matériaux subissent une première déformation instantanée comme un solide élastique, puis continuent à se déformer de manière continue comme un liquide visqueux. A l'arrêt du cisaillement ou de l'élongation, le matériau reprend en partie sa forme initiale. Dans certains cas, le matériau trop sollicité peut se déformer jusqu'à la rupture.

Le Silly Putty (nom en anglais qu'on pourrait traduire par le « mastic fou ») est un exemple de matériau viscoélastique. Il s'agit d'un polymère à base de silicone qui s'étale comme un liquide au repos, et qui rebondit lorsqu'il est projeté sur le sol. Le Silly Putty peut également être brisé en plusieurs fragments en le frappant suffisamment vite avec un marteau ou sur une surface dure. Lorsqu'un matériau viscoélastique est soumis à des sollicitations brèves (par exemple une variation rapide de contraintes, comme lors de l'impact du Silly Putty sur le sol), la configuration moléculaire ou structure interne du matériau n'a pas le temps de se réarranger et de s'adapter à ces changements. Le temps de relaxation du matériau (qui correspond à un réarrangement, à un retour à l'équilibre) est alors trop long par rapport à son temps de sollicitation, et le matériau se comporte plutôt comme un solide. Lorsque le réarrangement de la structure interne est plus rapide que le temps de sollicitation, le matériau se comporte comme un liquide.

Le rapport entre le temps de relaxation du matériau et le temps de sollicitation donne un nombre adimensionnel appelé nombre de Deborah³ :

$$De = \frac{t_{relaxation}}{t_{sollicitation}} \quad (\text{II.34})$$

Pour $De \ll 1$, le matériau se comporte comme un liquide; pour $De \gg 1$, le matériau se comporte comme un solide. Pour de l'eau, le temps de relaxation est de l'ordre de 10^{-12} s. Pour de l'huile lubrifiante, ce temps est de l'ordre de 10^{-6} s, et pour certains polymères ce temps peut atteindre plusieurs secondes.

Pour des écoulements stationnaires de liquide présentant des contraintes normales, le nombre de Deborah De est défini comme étant [Larson (1999)] :

$$De = t \dot{\gamma} \quad (\text{II.35})$$

t est homogène à un temps: il s'agit d'un temps de relaxation caractéristique du liquide viscoélastique et lié aux contraintes normales. $\dot{\gamma}$ est l'inverse d'un temps de sollicitation du matériau⁴.

Pour $De > 1$, les contraintes normales dominent sur les contraintes visqueuses, donnant lieu à des effets tels que le gonflement de jets ou l'effet Weissenberg. Le nombre de Deborah De peut donc être associé au rapport des contraintes normales sur les contraintes de cisaillement visqueuses: $De = N_1 / \sigma$.

Pour des valeurs de De supérieures à une valeur critique, les contraintes normales peuvent engendrer des instabilités viscoélastiques dans l'écoulement.

Dans une cellule de Couette, un liquide newtonien devient instable lorsque le nombre de Taylor Ta (Eq. II.33) associé à l'écoulement est supérieur à un nombre de Taylor critique Ta_c [Taylor (1923), Guyon *et al.* (2001)].

Pour une cellule de Couette typique dont le rapport d'aspect est 0,8, le nombre de Taylor critique Ta_c vaut 41,4. Les instabilités hydrodynamiques apparaissent alors, engendrant sur toute la hauteur du récipient des rouleaux horizontaux appelés rouleaux de Taylor.

³ Nom donné par Marcus Reiner, un des fondateurs de la rhéologie, en référence à une prêtresse dans la Bible nommée Deborah. Celle-ci aurait déclaré que « même les montagnes coulèrent devant le Seigneur » [Reiner, 1964]. On trouve également très souvent en rhéologie, peut-être de manière abusive, l'aphorisme du philosophe grec Héraclite : « tout s'écoule ». Héraclite veut simplement exprimer poétiquement l'idée philosophique suivant laquelle les choses ne sont jamais immobiles. Si ces références sont à prendre au sens figuré et à replacer dans leur contexte, l'angle de vue scientifique, par association d'idées, est de dire que « tout » s'écoule si on attend suffisamment longtemps.

⁴ Le produit $\zeta \dot{\gamma}$ est également appelé nombre de Weissenberg, et est alors noté Wi . L'abréviation Wi est choisie afin d'éviter la confusion avec We , le nombre de Weber, rapport entre forces d'inertie et forces capillaires.

Pour un liquide viscoélastique (polymères en solution par exemple), des rouleaux peuvent toutefois apparaître pour des valeurs faibles de Ta . Giesekus identifie ainsi pour un tel liquide une transition vers une instabilité dans une cellule de Couette pour un nombre de Reynolds R_e de 10^{-2} , soit a fortiori pour un très faible nombre de Taylor [Giesekus (1966), Muller *et al.* (1989), Shaqfeh (1996)]. Cette instabilité n'est donc pas d'origine inertielle, mais élastique : au-delà d'une certaine vitesse de rotation, lorsque les contraintes normales sont plus importantes que les contraintes visqueuses, des rouleaux similaires à des rouleaux de Taylor apparaissent [Muller *et al.* (1989), Larson *et al.* (1989), Shaqfeh (1996)]. Par exemple, pour des rapports d'aspect de 0,8, l'instabilité élastique se produit lorsque le nombre de Déborah De est supérieur à un nombre de Déborah critique $De_c = 21$ [Larson *et al.* (1989)].

4.2- Les fluides dont la viscosité dépend du taux de cisaillement

Une variation du cisaillement peut entraîner une variation de la viscosité du fluide. Les fluides peuvent être ainsi classés suivant la relation entre leur viscosité et leur taux de cisaillement.

4.2.1- Les fluides rhéofluidifiants

Un fluide rhéofluidifiant («shear-thinning fluid» en anglais) voit sa viscosité diminuer lorsque le taux de cisaillement augmente (voir fig. II.9). C'est le cas de la grande majorité des fluides: sang, shampooing, jus de fruit concentré, encres d'imprimerie, solutions de polymères de masse moléculaire élevée, suspensions de particules solides, etc.

Dans les solutions de polymères, on interprète cette diminution de viscosité par la séparation puis l'alignement progressif de macromolécules enchevêtrées pendant l'écoulement. Dans les suspensions, la diminution de viscosité provient de la destruction des structures de particules solides qui se sont formées (comme dans les peintures), et également, si les particules ne sont pas sphériques, de l'orientation de ces particules dans le sens de l'écoulement. Dans les émulsions, ce sont les gouttelettes sphériques qui se déforment et deviennent elliptiques (par exemple lors de la production industrielle de margarine).

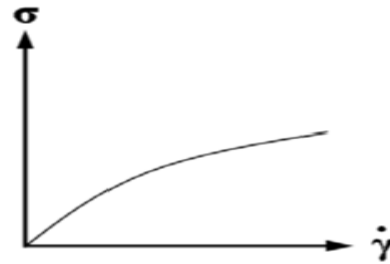


Fig. II.9– Courbe d'écoulement (la contrainte en fonction du taux de cisaillement) pour un fluide rhéofluidifiant.

De nombreux modèles ont été élaborés pour rendre compte de l'écoulement rhéofluidifiant d'un fluide, donnant autant de modèles phénoménologiques pour la viscosité. On peut donner à titre d'exemple les modèles de Cross et de Carreau couramment utilisés en rhéologie:

- Le modèle de Cross :
$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + k \dot{\gamma}^n} \text{ ou } \frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_{\infty}} = k \dot{\gamma}^n \quad (\text{II.36})$$

- le modèle de Carreau :
$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + k^2 \dot{\gamma}^2)^n} \quad (\text{II.37})$$

k étant une constante. Ces modèles tiennent compte des viscosités à bas taux de cisaillement η_0 , et à haut taux de cisaillement η_{∞} . Dans le cas où $\eta_0 \gg \eta \gg \eta_{\infty}$, la loi de Cross se simplifie en loi de puissance :

$$\eta = \eta_0 (k \dot{\gamma})^{-n} \quad (\text{II.38})$$

Où encore :

$$\eta = m \dot{\gamma}^{-n} \quad (\text{II.39})$$

Avec $m = \eta_0 k^n$. n est positif pour un fluide rhéofluidifiant, négatif pour un fluide rhéoépaississant et nul pour un fluide newtonien.

4.2.2- Les fluides rhéoépaississants

Un fluide rhéoépaississant («shear-thickening fluid» en anglais) voit sa viscosité augmenter avec le taux de cisaillement. Dans la vie quotidienne, le rhéoépaississement est beaucoup plus rarement observé que la rhéofluidification. Barnes, au vu d'un recensement bibliographique de diverses suspensions rhéoépaississantes, suggère toutefois que toutes les suspensions de particules présentent du rhéoépaississement dans les conditions adéquates [Barnes (1989)]. Barnes répertorie par exemple la présence de rhéoépaississement dans des suspensions de particules micrométriques d'argile, de craie, de quartz, ou de cellules du sang dans du plasma. Parmi les fluides courants qui présentent de manière flagrante le rhéoépaississement, on peut citer les suspensions concentrées d'amidon de maïs qui présentent effectivement cette propriété. Le rhéoépaississement est également observé pour certaines solutions de polymères ou de surfactants. Dans les procédés industriels, le rhéoépaississement peut être un inconvénient et créer des dommages matériels (sur les pales, voire sur le moteur de mélangeur) ou rendre inhomogènes des fluides de revêtement [Barnes (1989)]. Quelques applications du rhéoépaississement sont à l'étude, en particulier en tant qu'absorbeur de choc, par exemple pour des chaussures de sport [Barnes (1989)] ou des gilets pare-balles [Lee *et al.* (2003)].

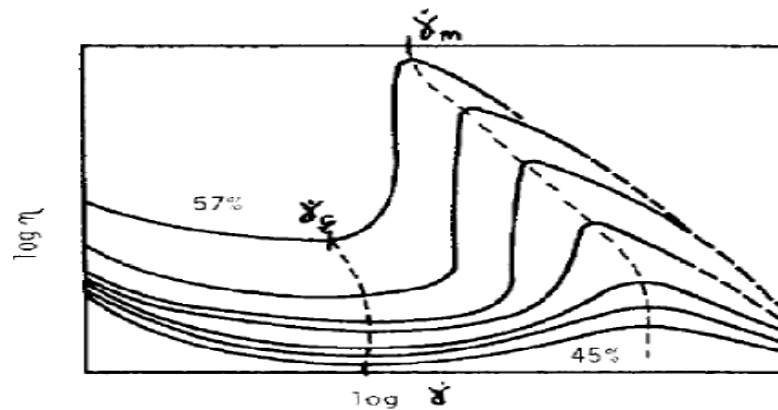


Fig. II.10 – Allure de l'évolution de la viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ pour une suspension rhéoépaississante de particules, suivant la fraction volumique des particules (de 45 à 57%). Les échelles sont logarithmiques. $\dot{\gamma}_c$ est le taux de cisaillement critique au-delà duquel la viscosité commence à augmenter; $\dot{\gamma}_m$ marque la fin de l'augmentation de la viscosité [Barnes (1989)].

Notons qu'un fluide peut être rhéoépaississant pour une certaine gamme de taux de cisaillement, et rhéofluidifiant voire newtonien pour d'autres gammes [Barnes (1989), Larson (1999), Fermigier (2004)]. La figure II.10 représente schématiquement l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une suspension rhéoépaississante de particules, suivant la fraction volumique des particules.

L'allure de la courbe d'écoulement (courbe de la contrainte en fonction du taux de cisaillement) d'un fluide rhéoépaississant est montrée sur la figure II.11. C'est un modèle en loi de puissance tel que l'exposant n est négatif.

$$\eta = m \dot{\gamma}^{-n} \quad (\text{II.40})$$

Historiquement, le rhéoépaississement a été expliqué par le phénomène de dilatance: sous cisaillement, l'espace entre particules augmente. L'expérience de Reynolds en 1885 met en évidence

la dilatance: on sature d'eau un ballon en caoutchouc rempli de sable; un fin tuyau dépassant du ballon sert de témoin de la quantité d'eau présente. En déformant le ballon, on s'aperçoit que le niveau d'eau dans le tuyau d'eau diminue : l'espace entre les grains de sable augmentant, l'eau comble les interstices laissés par les grains. C'est ce même phénomène qui est à l'origine des traces de pas sèches qui apparaît sur du sable mouillé au bord de la mer.

Toutefois, Metzner *et al.* ont montré qu'il n'y avait pas de corrélation systématique entre rhéoépaississement et dilatance [Metzner and Whitlock (1958)]. Dans leurs expériences avec des suspensions colloïdales concentrées de TiO_2 dans une géométrie de Couette cylindrique, ils ont observé visuellement un assèchement à la surface du fluide pendant l'écoulement, ce qui est interprété comme de la dilatance. Mais cet assèchement intervient à des cisaillements bien inférieurs au seuil de rhéoépaississement. Les deux phénomènes étant décorrélés, il convient donc de bien en faire la distinction.

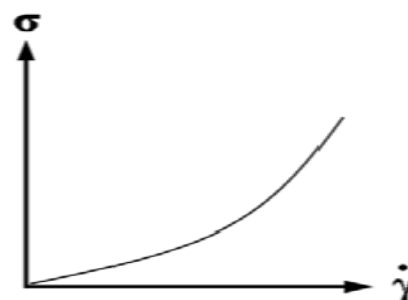


Fig. II.11– Courbe de découlement (la contrainte en fonction du taux de cisaillement) pour un fluide rhéoépaississant.

Hoffman a suggéré que le rhéoépaississement résultait d'une transition d'un état ordonné à un état désordonné (transition ordre-désordre) dans lequel les interactions chaotiques entre particules étaient responsables d'une dissipation supplémentaire d'énergie [Hoffmann (1972)]. Depuis, plusieurs études [Chow and Zobowski (1995), Bender and Wagner (1996), Maranzano and Wagner (2002)] ont montré qu'un état ordonné n'était pas forcément observé avant le début du rhéoépaississement, et donc qu'un tel état n'était pas nécessaire au rhéoépaississement.

On pense actuellement que le rhéoépaississement est dû à la formation temporaire d'agrégats de particules sous cisaillement (« cluster », c'est-à-dire amas, en anglais). Plusieurs études expérimentales suggèrent la formation de telles structures, études utilisant des techniques différentes comme le dichroïsme, la diffusion de neutron aux petits angles [Bender and Wagner (1996), Laun *et al.* (1997), Newstein *et al.* (1999), Maranzano and Wagner (2002)], ou la relaxation de contrainte à un échelon de cisaillement [Brien and Mackay (2000)].

Des simulations dynamiques stokesiennes [Brady and Bossis (1988), Melrose *et al.* (1996), Brady (1996)] et des analyses théoriques de la microstructure en écoulement [Brady and Morris (1997), Farr *et al.* (1997), Bergenholtz *et al.* (2002)] confortent cette interprétation. S'il semble que le rhéoépaississement implique toujours la formation d'amas de particules, les conditions d'apparition de ces amas peuvent différer grandement suivant le type de suspensions, ceci en fonction de la nature des potentiels d'interactions répulsives entre particules [Larson, 1999].

4.2.3- Les fluides à seuil

Un fluide à seuil est un fluide qui ne s'écoule que lorsque la contrainte σ qui lui est appliquée dépasse un certain seuil, appelée contrainte critique σ_c . Pour $\sigma < \sigma_c$, le fluide ne s'écoule pas et sa viscosité est infinie; pour $\sigma \geq \sigma_c$, le fluide s'écoule et sa viscosité est finie [Mewis (1979), Barnes *et al.* (1989), Nguyen and Boger (1992), Barnes (1997 et 1999), Møller *et al.* (2006)]. C'est le cas des suspensions concentrées de particules, de certaines solutions concentrées de polymères, des mousses, ou encore des argiles (bentonite ou laponite par exemple) [Coussot *et al.* (2002a), Coussot *et al.* (2002b), Baudez and Coussot (2004), Coussot *et al.* (2005a)]. Les exemples pratiques sont nombreux: la dentifrice ou la mousse à raser, le ciment frais, les peintures, les boues de forage, etc., sont des fluides à seuil. Toutefois, il y a eu ces dernières décennies un débat à propos du seuil d'écoulement, tant ce dernier est difficile à mesurer expérimentalement [Møller *et al.* (2006)].

Les fluides à seuil, pâtes et granulaires secs, sont des systèmes « bloqués » (« jammed » en anglais) qui peuvent se débloquer sous certaines conditions. Le blocage est une propriété partagée par un grand nombre de matériaux complexes outre les systèmes granulaires, comme les mousses, les gels ou les verres. Un diagramme de phase, proposé par Nagel et Liu pour les systèmes bloqués, exprime la ressemblance du comportement rhéologique de ces systèmes : pas d'écoulement à l'état bloqué ou

écoulement à l'état débloqué suivant les paramètres que sont la contrainte appliquée, la température effective et la densité des particules (voir fig.11a) [Liu and Nagel (1998)]. Trappe et al. ont testé expérimentalement avec succès la pertinence de ce diagramme pour des systèmes colloïdaux attractifs, bien que la forme de la courbe expérimentale soit concave plutôt que convexe (voir fig.11b) [Trappe et al. (2001), Robertson and Wang (2005)].

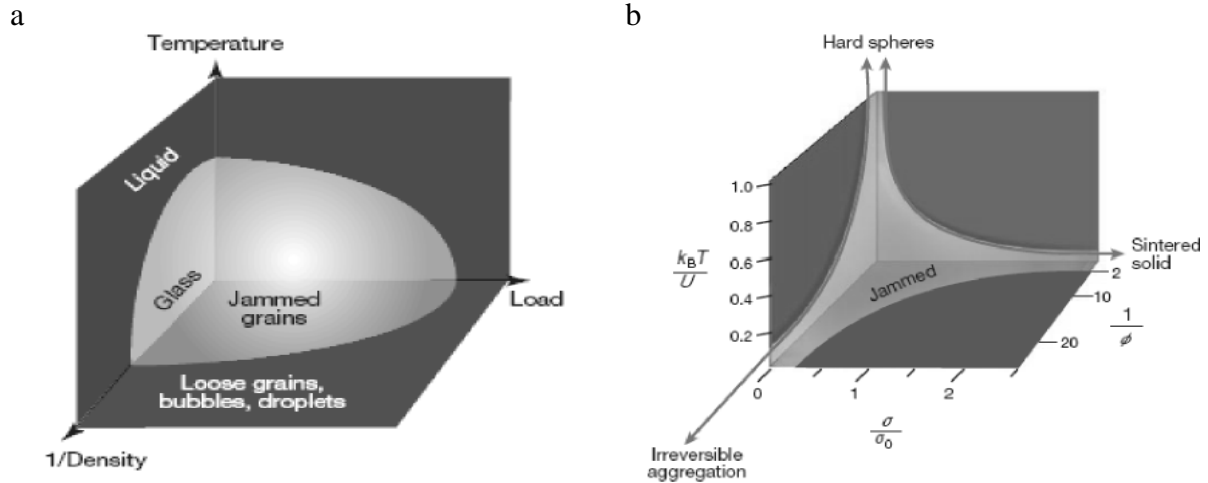


Fig. II.12– Diagramme de phase pour les systèmes bloqués. a : le diagramme propos par Nagel et Liu [Liu and Nagel (1998)]. b : le diagramme proposé par Trappe et al. pour des systèmes colloïdaux attractifs [Trappe et al. (2001)].

Quel est le comportement rhéologique d'un fluide à seuil? L'allure de la courbe d'écoulement (courbe de la contrainte en fonction du taux de cisaillement) d'un fluide à seuil est montrée sur la figure II.13. A taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ nul, la contrainte σ n'est pas nulle.

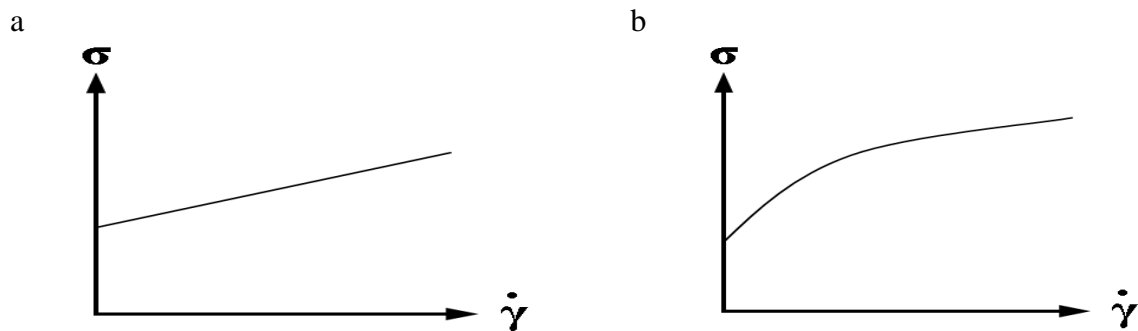


Fig. II.13– Courbes d'écoulement (la contrainte en fonction du taux de cisaillement). a): pour un fluide à seuil idéal linéaire (dit « de Bingham »). b): pour un fluide à seuil rhéofluidifiant.

Il existe plusieurs modèles décrivant le comportement rhéologique d'un fluide à seuil. Le plus simple est le modèle de Bingham [Guyon et al. (2001)] (le fluide correspondant est appelée « fluide de Bingham »), dont l'équation constitutive est la suivante:

$$\sigma = \sigma_c + m \dot{\gamma} \tag{II.41}$$

σ_c étant la contrainte critique et m une constante. Un fluide satisfaisant à cette relation constitutive présente ainsi une évolution linéaire de la contrainte en fonction du taux de cisaillement une fois la

contrainte critique dépassée. Un tel modèle demeure toutefois théorique, la relation constitutive d'un fluide réel étant plus proche d'un modèle en loi de puissance.

Pour un fluide à seuil rhéofluidifiant, on peut utiliser un modèle de loi de puissance en ajoutant un terme correspondant à la contrainte critique σ_c :

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_c + m \dot{\gamma}^n \quad \text{pour } \sigma > \sigma_c \\ \dot{\gamma} &= 0 \quad \text{pour } \sigma \leq \sigma_c\end{aligned}\tag{II.42}$$

Le modèle en loi de puissance est appelé modèle de Herschel-Bulkley [Guyon *et al.* (2001)]. Un fluide dont la relation constitutive vérifie cette loi est parfois appelée fluide de Casson. Les argiles telles que la bentonite ou la laponite sont de bons exemples de fluides à seuil rhéofluidifiants.

Malgré une définition simple de la contrainte critique, contrainte à partir de laquelle un fluide s'écoule, sa mesure expérimentale est délicate. En particulier, mesurer une viscosité infinie demanderait un temps d'expérience infinie, ce qui est inenvisageable. On prend donc en pratique un temps d'expérience suffisamment long et significatif, et c'est sur ce temps que l'on regarde s'il y a écoulement ou non.

Par ailleurs, la mesure de la contrainte critique dépend beaucoup des conditions expérimentales. Cette difficulté est à l'origine du débat sur le seuil d'écoulement. L'histoire de l'échantillon, c'est-à-dire les différents cisaillements et temps de repos qu'a subis le fluide avant la mesure, joue un rôle particulièrement crucial dans la variation de la valeur de σ_c [James *et al.* (1987), Nguyen and Boger (1992), Barnes (1999), Coussot *et al.* (2002b)]. Il faut donc être vigilant quant au protocole expérimental. En pratique, comme dans nos expériences, on pré-cisaille vigoureusement l'échantillon pendant un certain temps pour obtenir un état initial du fluide identique avant chaque mesure.

5- Comportement rhéologique stationnaire

La recherche d'équations constitutives est nécessaire à la compréhension ou à la simple modélisation du comportement rhéologique des suspensions de particules.

La complexité des milieux dispersés résulte du grand nombre de facteurs conditionnant leur structure, au premier rang desquels figure la fraction volumique ϕ des particules. En effet, elle joue un rôle fondamental, puisque le nombre de particules en interaction croît très vite, lorsque ϕ augmente. Les collisions favorisent la création de doublets, puis triplet, puis multiplets appelés agrégats. Sous cisaillement, les forces hydrodynamiques tendent à briser ces derniers. Les particules élémentaires, si elles ne sont pas sphériques, s'alignent progressivement dans la direction de l'écoulement.

Au repos, l'agitation thermique des molécules du fluide suspendant provoque la diffusion brownienne, responsable en outre de la distribution en taille de ces agrégats. Ce mouvement est à l'origine de la formation d'amas, le rapprochement des particules permettant l'action des forces d'attraction à très faible rayon d'action (les forces de Van der Waals). Ces forces contrôlent l'état structurel de la suspension.

5.1- Théories en présence

Depuis la relation de Stokes-Einstein, qui donne la viscosité d'une suspension de faible fraction volumique en fonction de la phase continue, et de la fraction volumique [Einstein (1906)], de nombreux travaux ont tenté d'établir des relations empiriques ou des équations phénoménologiques pour modéliser la viscosité d'un milieu concentré.

En 1906, Einstein donne une expression de la viscosité en fonction de la concentration pour des suspensions diluées de sphères dures ($\phi < 2\%$). Il ne prend pas en compte les effets d'interactions entre particules. La relation qu'il propose est de la forme :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} = 1 + K_1 \phi\tag{II.43}$$

Où $K_1 = 2,5$, η_r est la viscosité relative de la suspension, η est la viscosité de la suspension et η_s est la viscosité de la phase suspendante. Des valeurs de K_1 ont aussi été calculées par différents auteurs et pour différentes formes de particules. Généralement $K_1 > 2,5$ pour des particules allongées et $K_1 < 2,5$ pour des particules déformables.

Pour étendre la validité de l'équation d'Einstein à des concentrations plus élevées, il est nécessaire de prendre en compte les effets d'interactions entre les sphères. Cela introduit dans l'équation d'Einstein des termes complémentaires en φ^2 .

En 1941, [Eilers \(1941\)](#) établit une première relation de viscosité basée sur la relation d'Einstein :

$$\eta_r = \left(1 + \frac{1,25\varphi}{1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}} \right)^2 \quad (\text{II.44})$$

En 1942, [De Bruijn \(1942\)](#) donne une expression de la viscosité relative en prenant compte la perturbation hydrodynamique due à la présence d'autres particules de la forme :

$$\eta_r = 1 - 2,5\varphi + 1,552\varphi^2 \quad (\text{II.45})$$

En 1948, [Vand \(1948\)](#), met en évidence l'importance des collisions entre les sphères et trouve qu'un nombre appréciable de doublets temporaires sont présents même dans les suspensions diluées. Une quantité d'eau non négligeable est emprisonnée entre les deux sphères composant le doublet et par conséquent, une augmentation de la viscosité relative est observée. Il propose une équation sous la forme suivante :

$$\eta_r = 1 + 2,5\varphi + 7,349\varphi^2 \quad (\varphi < 8\%) \quad (\text{II.46})$$

Vand n'étend pas son analyse aux fortes concentrations mais remarque que lorsque la concentration augmente, un nombre appréciable de triplets, et même d'agrégats d'ordre supérieur peuvent être formés. A forte concentration, le liquide suspendant, emprisonné entre les agrégats augmente la concentration effective d'un facteur de 1,35 qui n'est rien d'autre que la limite inférieure du facteur d'encombrement de Mooney que nous allons introduire ci-après.

En 1951, [Mooney \(1951\)](#), introduit la théorie des milieux effectifs et étend l'équation d'Einstein afin de l'appliquer à des suspensions plus concentrées. Il interprète ces interactions par un effet d'encombrement. Il considère une suspension de fraction volumique φ qu'il divise en deux portions de fraction volumique φ_1 et de fraction volumique φ_2 . La viscosité relative d'un tel système est définie de telle sorte qu'elle obéisse à la théorie des milieux effectifs. La première suspension est considérée comme un milieu continu, et la viscosité relative de la suspension finale est donnée par :

$$\eta_r(\varphi_1 + \varphi_2) = \eta_r(\varphi_1) \cdot \eta_r(\varphi_2) \quad (\text{II.47})$$

Quelles que soient φ_1 et φ_2 , la solution de cette équation est donc de la forme :

$$\eta_r = \exp([\eta]\varphi) \quad (\text{II.48})$$

Où $\varphi = \varphi_1 + \varphi_2$ et où $[\eta]$ est le facteur de structure, représentée par la pente à l'origine de la viscosité relative, en fonction de la fraction volumique.

Malheureusement, l'équation de viscosité définie ci-dessus qui décrit correctement le comportement à faible concentration, n'est pas valable à la forte concentration. Mooney modifie alors la théorie en considérant que le volume dans lequel on disperse la seconde portion est diminué par le volume des particules déjà présentes dans la suspension. Il introduit ainsi un facteur d'encombrement K_e .

La fraction volumique φ_{12} de la première portion devient alors :

$$\varphi_{12} = \frac{\varphi_1}{1 - K_e \varphi_2} \quad (\text{II.49})$$

Et celle de la seconde

$$\varphi_{21} = \frac{\varphi_2}{1 - K_e \varphi_1} \quad (\text{II.50})$$

La viscosité relative peut alors s'exprimer par la relation

$$\eta_r(\varphi_1 + \varphi_2) = \eta_r(\varphi_{12}) \cdot \eta_r(\varphi_{21}) \quad (\text{II.51})$$

Quelles que soient φ_{12} et φ_{21} , la solution de la forme:

$$\eta_r(\varphi) = \exp\left(\frac{[\eta]\varphi}{1 - K_e \varphi}\right) \quad (\text{II.53})$$

La viscosité va donc atteindre une valeur infinie pour une fraction volumique dite de packing. La limite est de $\varphi_m = 0,47$ pour une géométrie à face cubique centrée, qui donne un facteur d'encombrement $K_e = 1/\varphi_m = 1,35$. La valeur supérieure de K_e est donnée pour une géométrie cubique simple, pour laquelle la fraction volumique de packing est $\varphi_m = 0,523$ d'où $K_e = 1,91$. Cette expression a donné de parfaits résultats sur les données de Vand (particules de verre sphérique de diamètre de l'ordre 0,01 cm) jusqu'à une concentration de 40%.

Un peu plus tard, [Roscoe \(1952\)](#), en suivant l'argument de Vand sur les doublets de collisions, obtient une équation de viscosité relative en fonction de la concentration telle que :

$$\eta_r = (1 - 1,35 \varphi)^{-2,5} \quad (\text{II.54})$$

Pour des suspensions concentrées de sphères uniformes formant des amas particuliers polydispersés. La concentration effective de la suspension prend une valeur de 1,35 φ .

En 1952 également, Saito approxime l'équation de Navier Stokes en négligeant une partie des termes inertiels de telle sorte que l'équation de Navier Stokes devient :

$$\frac{\partial P}{\partial x_i} = \frac{\eta}{\rho} \Delta u_i \quad (\text{II.55})$$

$$\sum \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{II.56})$$

Il prend en compte la mise en rotation des particules flexibles dans une suspension diluée et obtient l'équation suivante :

$$\eta_r = 1 + K_1 \varphi + 3,75 \varphi^2 \quad (\text{II.57})$$

Le terme quadratique est quelquefois écrit sous la forme $K_h (2,5 \Phi)^2$, où K_h est appelé coefficient Hugins. Dans ce cas, l'équation précédente peut se réécrire de la façon suivante :

$$\eta_r = 1 + 2,5 \varphi + 0,6 (2,5 \varphi)^2 \quad (\text{II.58})$$

En 1959, [Krieger et Dougherty](#) reprennent l'approche de Mooney. Tous deux considèrent que le facteur d'encombrement K_e ne s'applique qu'à la deuxième suspension ajoutée et que la valeur de la viscosité relative doit être indépendante de l'ordre d'addition, la fraction des particules ajoutée étant définie par :

$$\varphi_{21} = \frac{\varphi_2}{1 - \varphi_1} = \frac{V_2}{V + V_1 + V_2} \quad (\text{II.59})$$

Et

$$\varphi_1 = \frac{V_1}{V + V_1} \quad (\text{II.60})$$

On obtient alors:

$$\eta_r(\varphi_1 + \varphi_2) = \eta_r(\varphi_1) \cdot \eta_r(\varphi_{21}) = \eta_r(\varphi_2) \cdot \eta_r(\varphi_{12}) \quad (\text{II.61})$$

Avec une solution de la forme :

$$\eta_r(\varphi) = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m} \right)^{-[\eta] \varphi_m} \quad (\text{II.62})$$

Où φ_m est la fraction volumique de packing et $[\eta]$ le facteur de structure.

[Krieger et Dougherty](#) ont décrit le mécanisme de ce comportement, les interactions entre particules voisines. Ils considèrent une suspension de sphères rigides dans un milieu continu de viscosité η_s . Quand une contrainte τ est appliquée, provoquant une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ de la suspension, les particules individuelles ont tendance à tourner avec une vitesse angulaire $\dot{\gamma}/2$, entraînant avec elles le fluide proche de leur surface.

D'après ces considérations, ils introduisent des temps caractéristiques pour une association et une dissociation de paires de particules. Ils proposent une équation de la forme :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left(1 - \frac{\tau}{\tau_c} \right)^{-1} \quad (\text{II.63})$$

Où τ_c est une contrainte caractéristique, fonction de la température et de la taille des particules.

La dépendance en fraction volumique de la viscosité η_∞ (à forte vitesse de cisaillement) et de la viscosité η_0 (au repos) obéit à l'équation (Eq. II.62).

En 1963, [Krieger \(1963\)](#) développe le modèle présenté ci-dessus. Il utilise une analyse dimensionnelle afin de diminuer le nombre des paramètres nécessaires à la description du comportement du système étudié, et il ne conserve qu'une dépendance en vitesse de cisaillement en fraction volumique. L'obtention d'un modèle théorique pour de tels comportements nécessite l'introduction de variables pertinentes afin de lier les propriétés rhéologiques observées à la structure du système. Dans le cadre de cette théorie, les variables qui permettent de décrire la structure de la suspension sont: la taille des particules a , leur masse volumique ρ_p , leur nombre n par unité de volume, la viscosité η_s de la phase suspendante, la masse volumique ρ_s du fluide suspendant et enfin la température T qui vont gouverner le mouvement brownien à travers le terme $K_b T$ (où K_b est la constante de Boltzmann). En y ajoutant la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, le temps t et la viscosité η de la

suspension totale, nous obtenons neuf variables susceptibles de décrire l'état du système.

Ces variables, après l'analyse dimensionnelle, ne forment plus qu'un groupe de six paramètres indépendants : la viscosité relative $\eta_r = \eta / \eta_s$, la fraction volumique $\varphi = 4n\pi a^3/3$, la densité relative $\rho_r = \rho_p/\rho_s$, le déplacement angulaire $\Omega = \dot{\gamma}t/2$, la vitesse de cisaillement relative $\dot{\gamma}_r = \dot{\gamma} \eta_s a^3 / K_b T$ et le nombre de Reynolds interne $R_e = \dot{\gamma} \rho_s a^3 / \eta_s$.

Par conséquent, l'équation rhéologique peut se mettre sous la forme :

$$\eta_r = f(\varphi, \dot{\gamma}, \Omega, \rho_r, R_e) \quad (\text{II.64})$$

Avec t_r un temps réduit donné par $t_r = 2 \Omega / \dot{\gamma}_r$

Krieger, qui ne s'intéresse qu'à la dépendance en vitesse de cisaillement et en fraction volumique de la viscosité relative, utilise des conditions expérimentales pour lesquelles t_r , R_e , ρ_r sont négligeables.

Les relations suivantes ont été établies par d'autres auteurs en considérant que la suspension est composée de particules sphériques [Thomas (1965); eq. (III.4.22), Frankel et Acrivos (1967); eq. (III.4.23), Chong *et al.* (1971); eq ; (III.4.24)] :

$$\eta_r = 1 + 2,5\varphi + 10,05\varphi^2 + A \exp(B\varphi) \quad (\text{II.65})$$

Où $A = 2,73 \cdot 10^{-3}$ et $B = 16,6$ ($\varphi \leq 0,6$)

$$\eta_r = 1 + 9/8 \left(\frac{\left(\frac{\varphi}{\varphi_m} \right)^{1/3}}{1 - \left(\frac{\varphi}{\varphi_m} \right)^{1/3}} \right) \quad (\text{II.66})$$

$$\eta_r = \left(1 + 0,75 \frac{\left(\frac{\varphi}{\varphi_m} \right)}{1 - \left(\frac{\varphi}{\varphi_m} \right)} \right)^2 \quad (\text{II.67})$$

En 1972, Batchelor et Grenn (1972) donnent un calcul exact de la viscosité pour une suspension semi-diluée de particules sphériques monodisperse dans un fluide suspendant newtonien. Ils prennent en compte les interactions hydrodynamiques de doublets de particules en l'absence de mouvement brownien. La dépendance de la viscosité en fonction de la fraction volumique fait intervenir un coefficient de Huggins égal à 1,2.

En 1977, Batchelor (1977) introduit les effets du mouvement brownien dans le calcul de la viscosité. Il obtient un coefficient de Huggins égal à 1.

En 1976 et 1977, Bedeau (1977) a suggéré une représentation de la viscosité en fonction de la concentration, en tenant compte des interactions hydrodynamiques entre un nombre arbitraire de particule. La viscosité relative calculée ainsi fait apparaître un coefficient de Huggins égal à 0,77.

Dans le cas de suspensions concentrées de particules déformables (liquides ou gazeuses), Nagatini montre l'année suivante, par une approche basée sur la mécanique statistique, que la viscosité relative pouvait encore s'exprimer avec un coefficient de Huggins égal à 1 pour des fractions volumiques

inférieures à 40%. Son fluide est considéré comme statistiquement homogène et isotrope. Les équations de base qui gouvernent l'écoulement d'un tel système sont données par :

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (\text{II.68})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(x,t) u_i + \frac{\partial P}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\eta(x,t) \left\{ \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right\} \right] \quad (\text{II.69})$$

Où la viscosité $\eta(x,t)$ et la densité $\rho(x,t)$ prennent les valeurs η_s et ρ_s pour la phase continue et η et ρ pour la phase dispersée.

En 1977, [Quemada \(1977\)](#) propose une relation $\eta(\phi)$ fondée sur le principe de dissipation minimale d'énergie. En appliquant ce principe, il obtient une équation du type:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-2} \quad (\text{II.70})$$

Pour prendre en compte, dans des systèmes monodisperses, le volume effectif des particules (à travers le processus d'agrégation), il introduit un coefficient α tel que $\phi_{\text{eff}} = \alpha \phi$ dépend du volume de fluide immobilisé dans les amas. Il trouve ainsi une viscosité de la forme :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_p} \right)^{-2} \quad (\text{II.71})$$

Où $\phi_p = \phi_m/\alpha$ est la limite qui peut être interprétée comme une fraction d'encombrement maximum virtuelle, au delà de laquelle il n'est plus possible d'augmenter la fraction volumique effective des agrégats (ou unités structurales) sans changer leur structure.

En 1978, [Quemada \(1978a\)](#) étend son modèle newtonien au domaine non newtonien fondé sur le principe de la dissipation minimale d'énergie, incorpore un paramètre lié à l'agrégation. Il utilise une notation différente de celle de Krieger $[\eta]=K$ où K est la viscosité structurale intrinsèque ou facteur de structure. La viscosité s'écrit alors :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{K \phi}{2} \right)^{-2} \quad (\text{II.72})$$

Ce facteur de structure, défini comme une fonction de la fraction volumique, est étroitement associée au packing virtuel tel que : $K=2/\phi_p$

Il introduit par la suite, un autre paramètre $S(\varphi, \dot{\gamma})$ relié aux effets d'agrégation et d'orientation d'une suspension constituée de particules indéformables et désagrégées de facteur de structure K_1 tel que : $K(\varphi, \dot{\gamma}) = K_1 S(\varphi, \dot{\gamma})$

Quemada a donné des descriptions de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement et de la fraction volumique. La variation de la viscosité avec la vitesse de cisaillement provient de la destruction des amas particulières en unités individuelles provoquant ainsi une diminution de la dissipation visqueuse. Finalement, il obtient une expression de la forme :

$$\eta = \eta_{\infty} \left(\frac{1 + (t_c \dot{\gamma})^p}{\sqrt{\frac{\eta_{\infty}}{\eta_0} + (t_c \dot{\gamma})^p}} \right)^{-2} \quad (\text{II.73})$$

Où η_0 et η_{∞} sont respectivement la viscosité à cisaillement nul et à l'infini en [Pa.s], t_c : temps caractéristique dépendant du rapport entre le taux de déformation par le cisaillement et le mouvement brownien en [s], P : paramètre caractéristique du fluide étudié représentant le degré de défloculation engendré par le cisaillement et dépendant du degré de polydispersité et $(\eta_{\infty}/\eta_0)^{1/2}$ décrit le comportement non newtonien.

En 1985, Milis développe aussi une relation basée sur la suspension ayant les particules de forme sphériques:

$$\eta_r = \frac{(1 - \varphi)}{\left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^2} \quad (\text{II.74})$$

Actuellement, d'autres relations de viscosité sont établies dans le domaine des suspensions concentrées pour des particules sphériques. Koda et Furuse (2006) en ont développé une récemment, basée sur une extension de la relation d'Einstein :

$$\eta_r = \frac{1 + 0,5K\varphi - \varphi}{(1 - K\varphi)^2(1 - \varphi)} \quad (\text{II.75})$$

Où $K=1+0,6\varphi$

Cette liste non exhaustive des différents modèles rhéologiques a permis de suivre l'évolution des idées dans cette matière et de mettre en place les différentes interactions ou contribution (hydrodynamique, mouvement brownien, forme des particules, etc...).

Afin d'observer les différences entre modèles, leurs courbes représentatives vont être tracées sur le domaine de fractions volumiques [0,40 à 0,74], 0,74 étant la valeur de l'empilement compact maximal théorique pour les sphères rigides mono dispersées.

La figure II.14 permet de distinguer trois zones de criticités distinctes. Les relations de Mooney et de Koda divergent dès que la fraction volumique solide atteint 0,45, celles de Roscoe et Thomas vers (0,50 – 0,55) et celle de Quemada, Eilers, Krieger-Dougherty, Chong, De Bruijn, Milis, Frankel et Acrivos divergent quand $\phi \geq 0,6$.

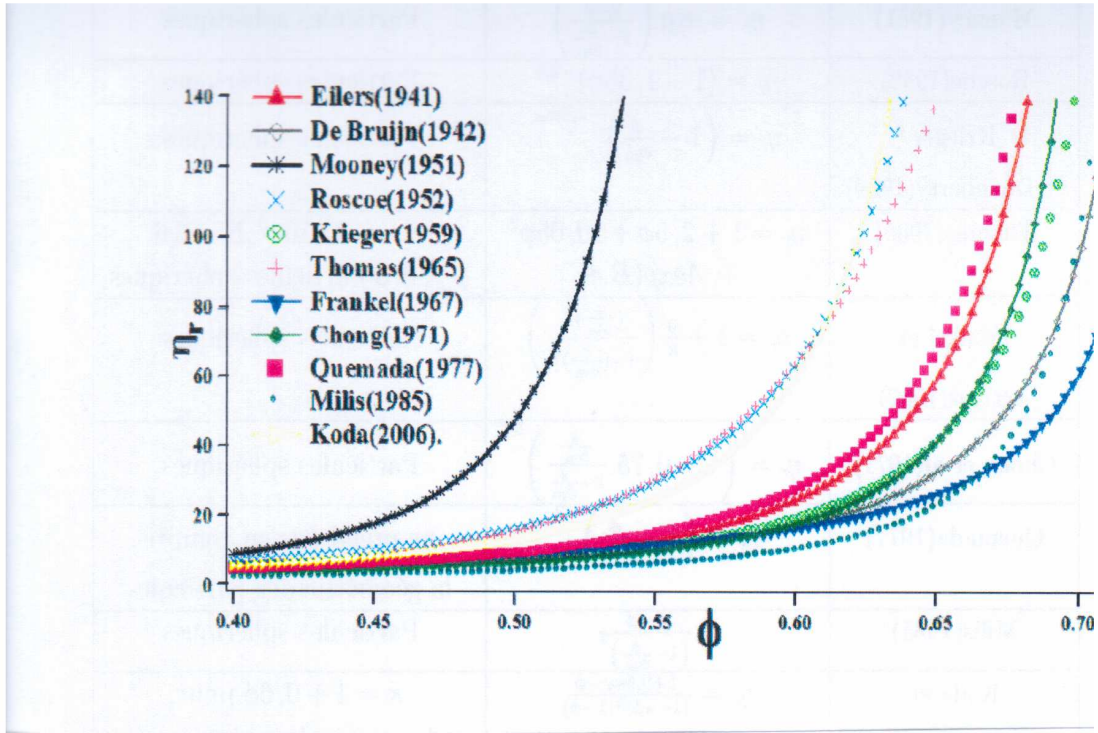


Fig. II.14- Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique solide pour une suspension de sphères rigides mono-dispersées [Khalil (2010)].

Pour conclure, nous venons d'exposer une approche théorique concernant deux types de viscosités : la viscosité newtonienne et la viscosité non newtonienne. Certains auteurs comme Krieger, Dougherty et Quemada ont donné des descriptions de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement et la fraction volumique. La variation de la viscosité avec la vitesse de cisaillement provient de la destruction des amas particulaires en unités individuelles provoquant ainsi une diminution de la dissipation visqueuse. Pour des fractions volumiques élevées, les interactions entre particules ne peuvent plus être négligées, et des termes non linéaires pour l'évolution de la viscosité avec la fraction volumique apparaissent.

Chapitre III

Concepts et revue de la littérature

Notre étude porte sur les boues de forage à base d'eau pour minimiser les effets négatifs sur l'environnement. Pour étudier de tels fluides aux laboratoires, nous avons convenu des formulations contenant de l'eau bien sûr de l'argile (la bentonite) et des polymères (PEO).

Nous allons dans la suite présenter une étude bibliographique sur ces composants afin de mieux comprendre par la suite les comportements rhéologiques des mélanges.

1- Les argiles

Lorsqu'on veut travailler scientifiquement avec des matériaux, la première réflexion porte sur leurs définitions et ensuite vient leurs structures et enfin leurs propriétés. L'argile est un matériau employé par les hommes depuis des millénaires pour confectionner les poteries, les habitations, mais aussi les cosmétiques et autres produits de la vie quotidienne. Il faut attendre le 16^{ème} siècle pour en avoir une première définition ([Agricola, 1546](#)).

Malheureusement, malgré un gros travail d'harmonisation, la nomenclature d'aujourd'hui n'est pas encore totalement satisfaisante, montrant la grande diversité de ces matériaux en terme de structures et de propriétés.

De façon générale, une argile est un composé naturel sous forme de poudres dont les grains ont des tailles micrométriques. Ce composé possède des propriétés plastiques quand il contient suffisamment d'eau, ou au contraire devient dur lorsqu'il est sec.

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium, mais parfois de silicates de magnésium), qui se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure III.1.1, et appartenant à la famille des phyllosilicates. Les phyllosilicates appelés également silicates lamellaires [[Le Pluart \(2002\)](#)] dans lesquels le tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets qui sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Selon la famille de minéraux argileux considérée, les particules les plus fines peuvent être constituées d'un feuillet ou d'un assemblage de quelques feuillets, et leur taille est très faible, de l'ordre de 2 à 5 μm .

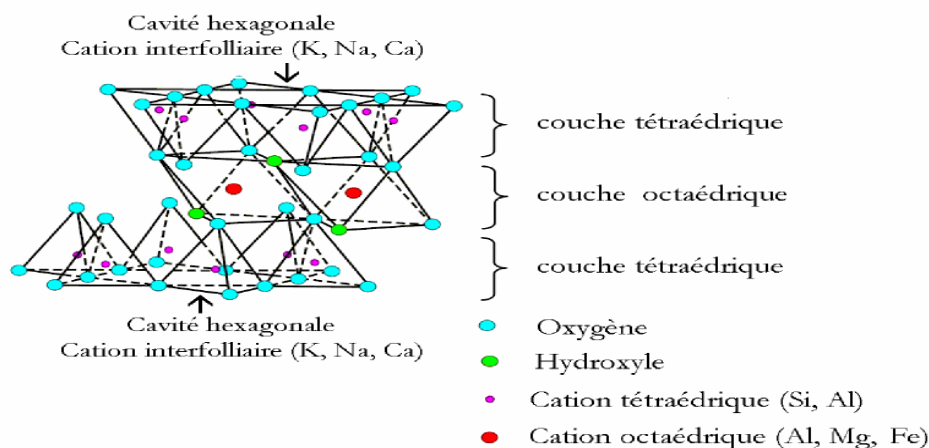


Fig. III.1.1- Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [[Luckham et Rossi \(1999\)](#)].

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O_2^- et OH^- [Caillère *et al.* (1982)]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O_2^- et OH^-) et octaédrique O_2^- . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position octaédrique ou tétraédrique.

1.1- Classification des argiles

On trouve dans la littérature différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue quatre groupes [Jozja (2003)]: les minéraux à 7 Å dont le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique de type 1:1 (T:O), les minéraux à 10 Å dont le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique de type 2:1 (T:O:T), les minéraux à 14 Å dont la particule est constituée de l'alternance de feuillets (T:O:T) et de couches octaédriques interfoliaires et les minéraux interstratifiés dont l'épaisseur de la particule est variable (voir figure III.1.2).

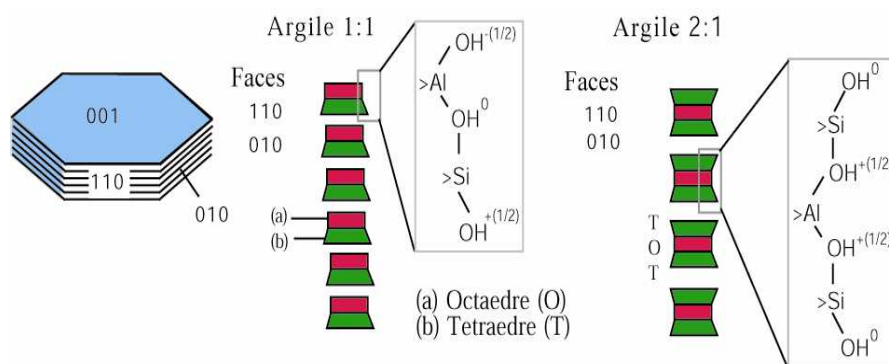


Fig. III.1.2- Représentation schématique de quelques groupes de minéraux argileux TO (1:1) et TOT (2:1).

Dans la table III.1.1 est présentée une classification déduite des travaux de Brindley (1966) et McKenzie (1975) qui donne la valeur de la charge permanente du feuillet qui a servi comme critère pour établir une classification des phyllosilicates type 2:1.

Table III.1.1- Classification des phyllosilicate 2:1 [Jozja (2003)].

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1: 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2: 1	0.4 à 1.2	SMECTITES	
		Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺
		Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}
	2	MICAS	
		Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂
4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂	

Parmi, les trois familles les plus importantes, nous pouvons citer:

- la Kaolinite dont le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ par demi-maille [Pédro (1994)]. Morphologiquement, elle se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [Jozja (2003)].
- **Les smectites** : ce type de phyllosilicate est constitué des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (figure III.1.1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite (ou bentonite), la beidellite, l'hectorite et la saponite. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes". L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å [Viallis-Terrisse (2000)]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme "argiles gonflantes".
- L'illite: comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables: l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [Jozja (2003), M'bodj *et al.* (2004)].

1.2-La bentonite

Pour nos travaux expérimentaux, nous avons utilisé une bentonite. La bentonite est principalement constituée de montmorillonite. La montmorillonite est décrite par Mauduyt (1847), dans la localité de Montmorillon (dans la Vienne, en France) [Deer *et al.* (1965), (Bailey (1991))]. Le terme bentonite a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique. Ce terme a ensuite été étendu aux matériaux naturels dont la composition et les propriétés sont dominées par les smectites.

1.2.1- Microstructures de la bentonite

Pour comprendre le comportement de nos suspensions de bentonite, il nous faut dans un premier temps appréhender la microstructure de la bentonite. Pour cela, nous allons, dans ce paragraphe, faire une petite revue bibliographique sur la microstructure de la bentonite. Comme la bentonite est principalement constituée de montmorillonite, nous focaliserons notre bibliographie sur la montmorillonite.

Dans les montmorillonites, on trouve trois niveaux d'organisation. Nous avons repris sur la figure 3 la présentation des différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par Pluart *et al.* (2004). Ces auteurs proposent les trois différents "objets" caractéristiques de la structure multi-échelle des montmorillonites.

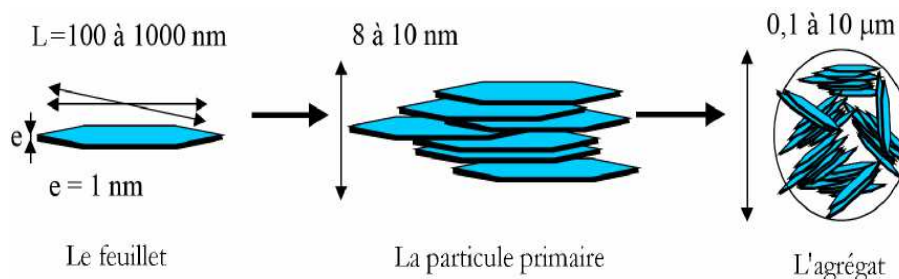


Fig. III.1.3- Structure multi-échelle de la montmorillonite [Le Pluart *et al.* (2004)].

1.2.1.1- Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une lamelle, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. Les feuillets sont composés essentiellement des atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium.

Macroscopiquement, l'argile forme une structure atomique neutre. Mais microscopiquement, des substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets: en remplaçant, par exemple, certains aluminiums par des atomes de charge inférieure comme par exemple le magnésium. Un déficit de charge du feuillet apparaît et il est nécessaire d'insérer des cations compensateurs dans la structure, pour obtenir un composé neutre. Les cations compensateurs les plus communs pour la montmorillonite naturelle sont le sodium (Na^+) et le calcium (Ca^{2+}). Certaines impuretés, telles que du potassium, peuvent se trouver sous forme de traces dans ce composé. La bentonite de notre étude est calcique et les cations compensateurs sont des calciums (Ca^{2+}).

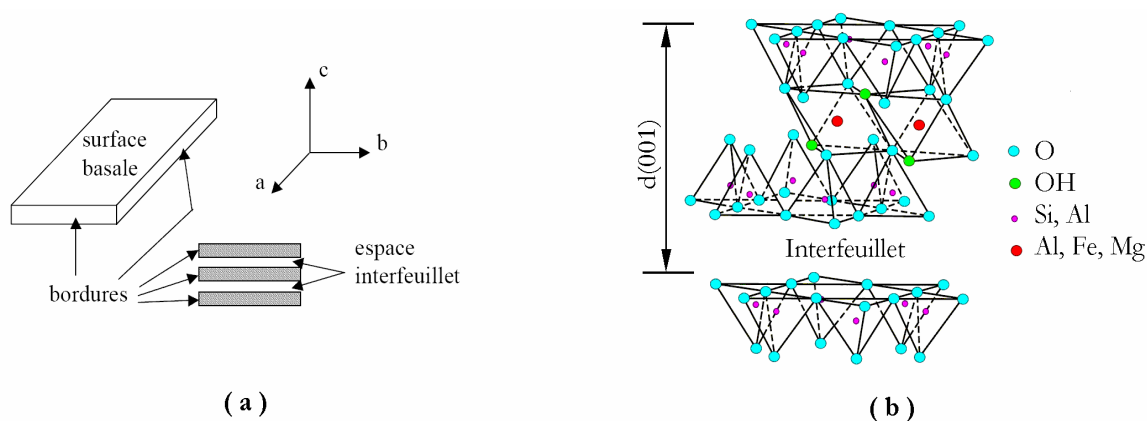


Fig. III.1.4- a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets [Viallis-Terrisse (2000)]. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite [Luckham et Rossi (1999)].

1.2.1.2- La particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. La structure de la particule observée

dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilement:

- Empilement ordonné où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (plutôt pour les kaolinites et illites).
- Empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel). Dans ce cas, les feuillets successifs sont semi-définis. Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.
- Empilement désordonné (ou désordre turbostratique). Dans ce cas, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [Pons (1980), Pédro (1994)].

1.2.1.3- L'agrégat

Un agrégat est un ensemble de particules primaire orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure III.1.3 [Le Pluart (2004)]. Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particule (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite « dispersée ». Les particules s'assemblent au sein d'agrégats, plus au moins dense selon la texture et le nombre de particules, ainsi que les distances entre celles-ci.

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'espace poral est pris en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. Touret *et al.* (1990) ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (figure III.1.5).

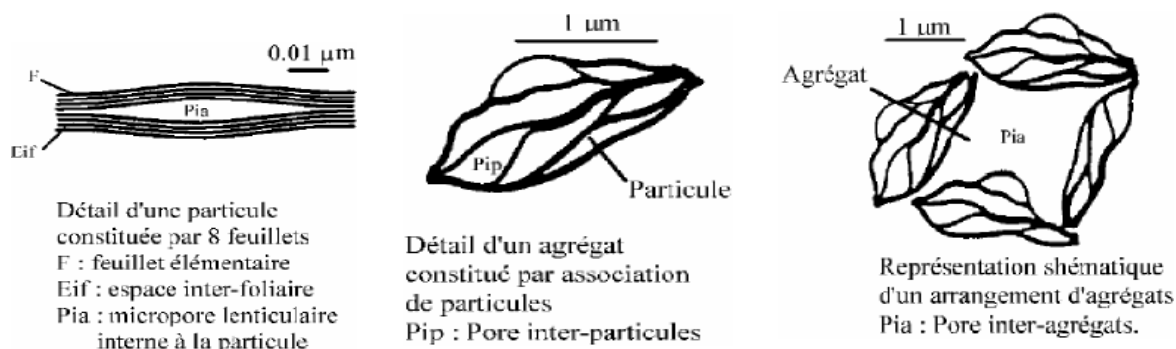


Fig. III.1.5- Les différents types d'espaces poraux [Touret *et al.* (1990)]

- L'espace interfoliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.
- L'espace interparticulaire sépare les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [Pusch (1982)].
- L'espace interagrégat sépare les agrégats. Il a une dimension moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm ou l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche.

1.3- Le système eau – bentonite

Les premiers systèmes que nous avons caractérisés étaient des mélanges eau/bentonite. Les particules de bentonite présentent une grande affinité avec l'eau qui s'exprime d'une part, par la quantité d'eau susceptible d'être retenue par l'argile et d'autre part, par l'énergie de rétention de l'eau. Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que la présence de charges à la surface des feuillets vont contribuer à accentuer les interactions bentonite-eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å [Touret *et al.* (1990)]. Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite. Les particules sont séparées les unes des autres par une quantité d'eau, relativement importante, mais elles ne sont pas indépendantes. Du fait de la très grande étendue des feuillets dans leur plan et des forces d'attraction interfeuille, il se forme des connections entre particules par rapprochement de deux zones de feuillets extérieurs à deux particules adjacentes, ou par interaction entre feuillet [Luckham et Rossi (1999)]. Les particules ainsi connectées forment des agrégats ou des super-agrégats suivant la densité des suspensions. Cette organisation est caractéristique de ce qu'on appelle «milieu granulaire». Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, on désigne l'état de la bentonite hydratée sous le nom de gel. Ces types de gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'angströms Å (figure III.1.7). L'ensemble forme un réseau très souple aux propriétés importantes de viscosité et de thixotropie [Glaeser (1953), Jozja (2003)].

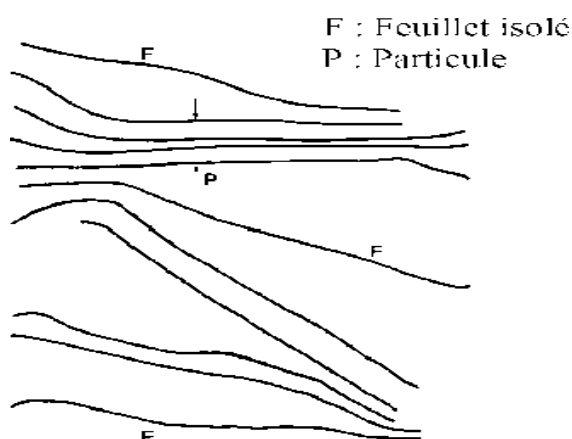


Fig. III.1.6- Représentation schématique de l'état gel [Jozja (2003)]

1.3.1- Dispersion des feuillets

En présence d'eau, une bentonite peut former un solide hydraté, un gel ou une suspension plus ou moins stable. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ce comportement est traité en détail par différents auteurs [Norrish (1954), Swartzen-Allen et Matijevic (1974), Van Olphen (1977), Luckham et Rossi (1999)].

Dans le phénomène de gonflement, on peut distinguer deux échelles différentes: (i) une dispersion interparticulaire où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires, (ii) une hydratation interfeuillets où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule [Hendricks *et al.* (1940), Pons (1980)].

Le phénomène d'hydratation interfeuillets augmente la distance entre les feuillets (distance basale) comme le montre la figure III.1.7. Auparavant, des études par diffraction des rayons X réalisées sur des phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes [Ben Brahim (1985)]. En outre, d'autres auteurs ont étudié la montmorillonite et ont montré l'existence pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6; 15,6; 18,6; 21,6 Å respectivement [Bradley *et al.* (1937), Mering (1949), Pons (1980), Ben Raime *et al.* (1986), Bernd (1991)]. A ce stade et à des faibles états d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaires, le minerai de montmorillonite reste dans un état qu'on qualifie de solide hydraté [Pons *et al.* (1981), Ben Raime *et al.* (1986)].

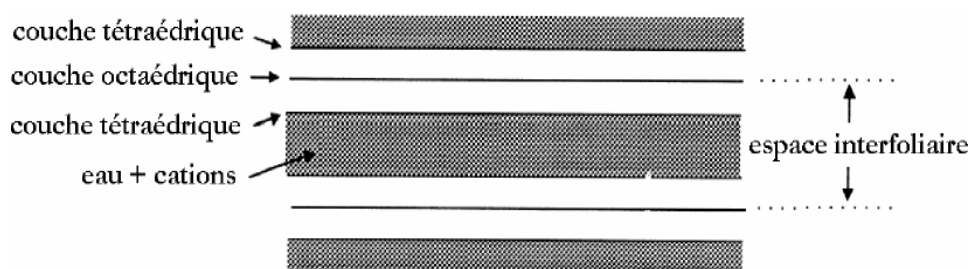


Fig. III.1.7- Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite [Luckham et Rossi (1999)]

Lorsque l'insertion de l'eau se poursuit, dans un système de montmorillonite hydratée, au-delà de 4 couches, on parle dans la littérature du processus de gonflement. Il est dû principalement à la formation, entre feuillets adjacents, de ce qu'on appelle « *double couche diffuse* » [Norrish (1954), Luckham et Rossi (1999)]. Les distances interfoliaires passent brusquement de 21,6 Å (hydraté à 4 couches d'eau) à 30 Å et au-delà, sans que l'on puisse mettre en évidence de distances comprise entre ces deux valeurs [Pons *et al.* (1987), Bernd (1991)]. Pour des teneurs en eau plus importantes, on parle plus souvent de dispersion ou de suspension de montmorillonite dans l'eau que de gonflement aqueux de la montmorillonite [Le Pluart (2002)].

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Par conséquent, lorsque la cohésion reste élevée, l'hydratation devrait être limitée à quelques couches d'eau. Le cas typique est la montmorillonite-Ca, pour laquelle l'énergie attractive est inférieure à l'énergie cohésive dès l'adsorption de la deuxième couche d'eau. Par contre, dans les systèmes où la cohésion interfeuille devient très faible devant l'énergie attractive, le nombre de couches d'eau insérées peut devenir très élevé, conduisant, dans le cas de la montmorillonite-Na, à la dispersion des feuillets [Pons *et al.* (1981), Ben Raime *et al.* (1986)].

Dans la littérature, il existe deux modes de gonflement de la montmorillonite qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit de:

- Le gonflement cristallin ou du gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6 à 20 Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs. Dans le cas d'une montmorillonite-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce type de mécanisme. [Norrish (1954), Ben Raime (1986)].
- Le gonflement osmotique, ou gonflement macroscopique ou gonflement libre. Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre.

1.3.2- Rôle des cations compensateurs

Le gonflement dépendant du couple matériau-cations compensateurs. Des études ont montré l'existence de deux groupes de cations compensateurs [Norrish (1954), Pons *et al.* (1981) et (1982), Ben Raime *et al.* (1986), Touret *et al.* (1990), Faisandier *et al.* (1998)] : (i) les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation. Ces cations sont : Na^+ , Li^+ , K^+ et Ag^+ . (ii) Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral) : Cs^+ , Ca^{++} , Mg^{++} et Ba^{++} .

Norrish (1954) a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant : Na^+ , Li^+ , Ca^{++} , K^+ et Cs^+ . Ce classement est bien logique. Ce n'est que le K^+ qui pose un problème, tantôt il se comporte comme Na^+ et tantôt comme Ca^{++} . Bien après ce travail, Faisandier (1997) a montré que le potassium provoque la formation d'un système hétérogène où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 10 Å).

1.3.3-Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite

Il est intéressant d'étudier de près les interactions entre les feuillets et les paramètres gouvernant la stabilité colloïdale du système bentonite-eau. Dans la littérature, le terme colloïde désigne tout système dispersé dont les dimensions varient de 1 à 100 nm. L'utilisation de ce terme n'est cependant pas aussi restrictive; elle est appliquée pour des structures plus grossières résultant d'assemblages d'éléments colloïdaux comme les suspensions argileuses de bentonite qui peuvent avoir une distribution granulométrique de l'ordre du micron [Bonifas (1998), Besq (2000), Corvisier (2001)].

La stabilité des dispersions des suspensions colloïdales dépend fortement de la charge électrique existant à l'interface entre la particule et le milieu liquide. Les particules argileuses présentent une charge négative sur leurs surfaces extérieures [Caillère *et al.* (1982)], le scénario 'idéal', où les particules argileuses sont dispersées dans l'eau semble évident. Dans ce cas, les particules se repoussent entre elles à cause des forces électrostatiques. Elles n'ont donc aucune tendance à s'agglomérer et par conséquent, la suspension demeure stable. Cependant, la réalité est beaucoup plus complexe, le caractère stable des suspensions aqueuses de bentonite étant lié à la nature des cations compensateurs et aux dimensions et interactions entre les « doubles couches électriques » existant autour de chaque particule.

1.3.3.1- Double couche électrique

La théorie de Gouy-Chapman prévoit une décroissance exponentielle du potentiel ψ électrique en fonction de la distance x (fig. III.1.8) suivant l'équation :

$$\psi = \psi_0 \exp(-Kx) \quad (\text{III.1.1})$$

Et

$$\frac{1}{K} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 RT}{F^2 \sum_{i=n} c_i z_i^2}} \quad (\text{III.1.2})$$

avec ψ_0 : le potentiel à la surface, K^{-1} : l'épaisseur de la couche électrique F : constante de Faraday, c_i : la concentration en électrolyte, z_i : la valence des ions, ϵ_0 : la constante diélectrique du milieu, R : la constante des gaz [latm/mole K] et T : la température absolue [K].

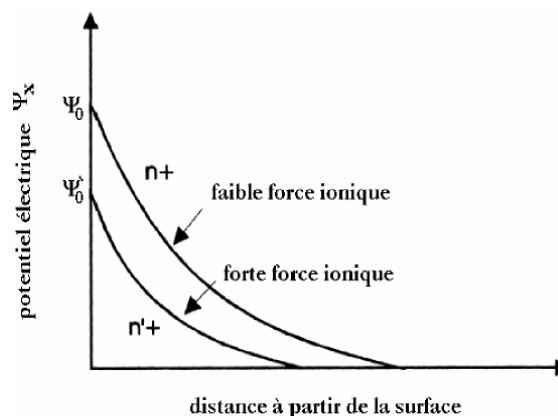


Fig. III.1.8- Représentation schématique de la chute du potentiel de surface et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique [Luckham et Rossi (1999)].

On note que l'expression est valable uniquement pour une certaine distance de la surface chargée. Dans ce cas, le potentiel est relativement faible et diminue exponentiellement. On remarque, à partir de l'expression (III.1.2), que l'épaisseur de la couche électrique est régie principalement par la concentration en électrolyte de la solution et par la valence des ions présents. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche sera comprimée. Ce phénomène est schématisé sur la figure III.1.9 [Luckham et Rossi (1999)]. Les études qui ont succédé les travaux de Stern (1924) et Grahame (1947) n'ont que peu modifié la modélisation de la couche électronique.

La figure III.1.9 représente une schématisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. Il s'agit d'une reproduction du diagramme proposé par Li *et al.* (2003) qui a été modifié en tenant compte de la description proposée par Güven et Pollastro (1992). C'est une représentation de synthèse de la double couche électronique décrite en termes de plans de molécules d'eau et de contre-ions. On remarque aussi sur la figure III.1.9, la présence des charges négatives à la surface d'une particule argileuse affecte la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et l'eau. Il en résulte une augmentation de la concentration en contre-ion près de la surface ainsi que l'apparition d'une double couche électrique autour de chaque particule.

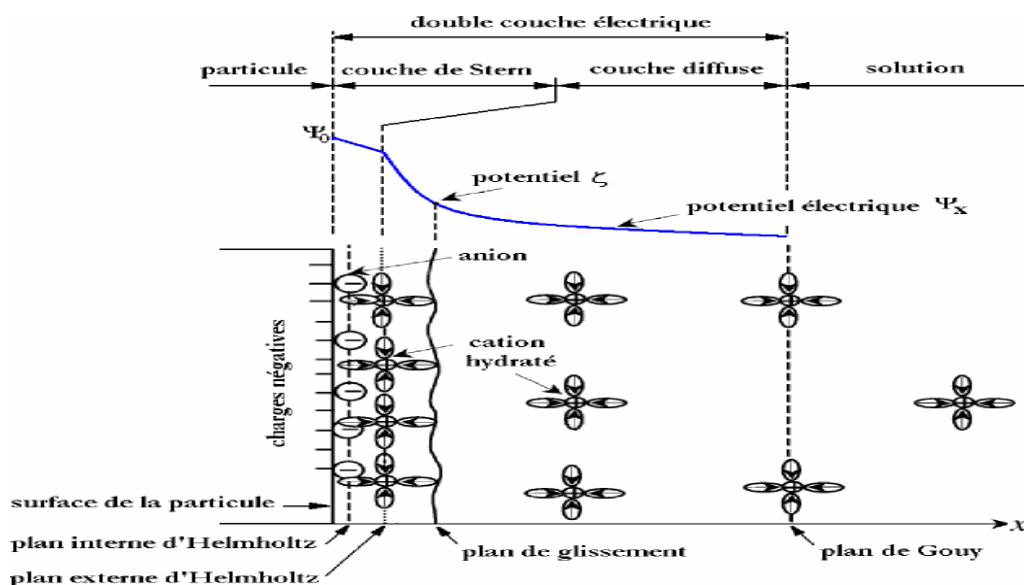


Fig. III.1.9- Schématisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule [Güven et Pollastro (1992) et Li *et al.* (2003)].

La couche de liquide qui entoure la particule peut donc être modélisée sous la forme de deux couches: (i) La première couche correspond à la région la plus proche de la surface et comporte des ions solidement liés à cette dernière. Cette couche de cations immobiles liés à la surface est appelée couche de Stern. (ii) La seconde est plus mobile et présente une distribution ionique déterminée par les forces électriques mais aussi par les mouvements thermiques aléatoires (couche diffuse) [Güven et Pollastro (1992), Luckham et Rossi (1999)].

La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est appelée plan externe de Helmholtz. Le plan qui suit est le plan de cisaillement ou encore plan de glissement [Güven et Pollastro (1992), Besq (2000)].

L'ensemble de la couche de Stern et la couche diffuse constitue la double couche électrique de la particule en suspension. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions, repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations va créer un potentiel électrique. Nous avons représenté schématiquement l'évolution de la concentration en ions, et celle du potentiel électrique, en fonction de la distance à la surface de la particule sur la figure III.1.9 [Güven et Pollastro (1992), Li *et al.* (2003)].

Le potentiel électrique vaut ψ_0 à la surface de la particule et décroît linéairement dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au plan de glissement est appelée "potentiel Zêta". C'est la seule valeur accessible expérimentalement (zêtamètre). Dans la pratique, on confond souvent le potentiel ζ (localisé au niveau du plan de glissement) avec le potentiel de Stern (ψ_s) qu'on localise au plan externe

de Helmholtz (figure III.1.9) [Grahame (1947), Luckham et Rossi (1999), Le Pluart (2002)]. Au-delà du plan de Helmholtz, le potentiel électrique décroît exponentiellement selon la théorie de Gouy (1910)-Chapman (1913). A une distance infinie du feuillet, le potentiel électrique peut s'annuler pour que l'électroneutralité soit respectée dans la solution.

Du point de vue pratique, c'est au potentiel zêta qu'on s'intéresse le plus (coulomb/m²). À l'inverse d'autres caractéristiques physiques (forme, taille, surface spécifique) ou chimiques (formule, ...), le potentiel zêta n'est pas figé. Il présente la particularité de varier en fonction de l'environnement de la particule. Dans la littérature [Luckham et Rossi (1999)], ce potentiel électrique est lié au plan de glissement (fig. III.1.9). Lorsque la particule bouge dans le milieu (sous l'influence d'un flux provoqué ou du mouvement Brownien), on considère que la structure de la couche de Stern restera stable. C'est au niveau du plan de glissement que les particules interagissent réellement entre elles et c'est à ce niveau que l'on mesure le potentiel zêta. En fait, la littérature propose des articles très divergents concernant la position du plan de glissement (plan du potentiel zêta) dans la couche diffuse du colloïde. Le point de vue général est que la position du potentiel zêta est limitée dans la double couche diffuse et est très près du plan externe de Helmholtz (appelé aussi plan de Stern) [Besq (2000)].

Récemment, Li *et al.* (2003) ont mis en cause cette définition en se basant toujours sur la théorie de Gouy-Chapman mais également sur des résultats expérimentaux de la littérature. D'après ces auteurs, la position réelle du potentiel zêta est limitée dans la couche diffuse sur le plan de Gouy (fig. III.1.9).

1.3.3.2-Bilan des forces d'interactions entre particules

Les forces d'attraction, de répulsion et de friction interparticulaires en milieu aqueux sont les composantes de base du comportement mécanique, macroscopique, des suspensions colloïdales. Nous reprenons ici l'inventaire réalisé par Güven et Pollastro (1992) et résumé par Besq (2000) et Leyama (2001) dans le cadre de la compréhension des différents types d'interactions entre les feuillets de smectite :

- Mouvement Brownien et diffusion: ce type de mouvement est caractéristique de l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules solides en suspension dans un fluide. Ce phénomène est issu de l'agitation thermique des molécules du fluide qui entrent en collision avec les particules solides.
- Forces de répulsion de Born : elles apparaissent lorsque les particules sont séparées par de courtes distances (de l'ordre de 0.1 nm). Elles résultent de l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques et ont pour rôle d'empêcher un contact trop étroit entre les particules et, de ce fait, génèrent un potentiel d'interaction assez important.
- Forces de van der Waals: ces forces attractives résultent des fluctuations thermodynamiques du champ électromagnétique à l'intérieur et autour des particules. Elles sont liées aux interactions entre dipôles fluctuants. Même les atomes ou les molécules non polaires possèdent un dipôle instantané créé par le mouvement des électrons. Ce dipôle génère un champ électrique qui polarise n'importe quel atome environnant devenant alors un dipôle induit. L'interaction entre ces deux dipôles crée une force attractive instantanée dont la moyenne temporelle n'est pas nulle.
- Forces osmotiques (répulsion de la double couche): ce sont les forces de répulsion provenant du rapprochement de deux surfaces chargées de même signe (leur double couche est de même signe également). Les principaux paramètres de cette force sont le potentiel de surface (ψ_0), la concentration en électrolyte et la valence des ions. L'énergie répulsive définie par ces paramètres conduit à une barrière d'énergie limitant l'agrégation des particules.
- Forces de solvation et d'interactions stériques: puisque les modèles classiques utilisés pour décrire les forces de van der Waals et les forces osmotiques ne tiennent pas compte de la taille des molécules du solvant et donc, de la nature discrète du milieu de séparation des particules aux courtes distances, le solvant (par exemple l'eau dans notre étude) ne peut être considéré simplement comme une phase continue. Par sa structure spécifique et ses propriétés, l'eau interagit spécifiquement avec la surface et les ions (effet stériques et physicochimiques) [Güven et Pollastro (1992)].

La courbe force-distance entre deux particules résulte de la combinaison de toutes les forces précitées. Elle permet de connaître les conditions de stabilité ou d'agrégation irréversible.

1.3.3.3- Types d'associations des particules

A la différence d'autres particules en suspension qui adoptent soit un état aggloméré soit un état dispersé, les particules de bentonite présentent un comportement plus complexe et aucune théorie reliant les interactions inter-particulaires à la structure de la suspension ne fait l'unanimité [Le Pluart (2002)]. Dans la littérature, on considère deux paramètres décisifs pour définir le type et la force d'association et, par conséquent, la formation du gel. Ces paramètres sont la concentration des particules argileuses et la salinité du milieu [Luckham et Rossi (1999)].

En terme de concentration d'argile et lorsque cette dernière est faible (suspension très diluée), les particules de bentonite ne se présentent pas associées. Cet état stable est expliqué par l'absence d'interaction entre les particules car les doubles couches électroniques des feuillets se repoussent mutuellement. La dispersion stable, correspondant à un minimum d'énergie libre, se présente sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules primaires [Callaghan et Ottewill (1974)]. Pour de plus fortes concentrations en argile, trois différentes formes d'association des particules peuvent prendre place lors de la floculation de la suspension. Ces différents modes d'organisation ont été décrits par Van Olphen (1964). Ils sont reproduits schématiquement sur la figure III.1.10.

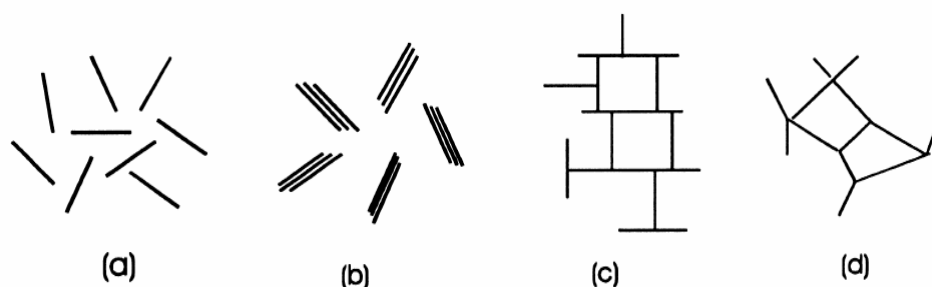


Fig. III.1.10- Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord [Van Olphen (1964)]

Pour avoir un ordre de grandeur en termes de concentration où une suspension de bentonite peut former un gel, on cite le travail de Darley et Gray (1988). Ces auteurs ont montré qu'à des concentrations de montmorillonite sodiques supérieures à 3%, la floculation des feuillets et des particules primaires peut entraîner la formation d'un gel tridimensionnel. De nombreux auteurs se sont intéressés alors à ce phénomène pour la nature des interactions entre particules et la structure de la suspension lors du gel. Cependant, aucune théorie ne semble encore unanimement acceptée [Le Pluart (2002)].

Sur la figure III.1.10, Van Olphen (1964) a distingué quatre différents modes d'association de particules argileuses :

a) Etat dispersé : c'est le cas d'une argile très diluée.

b) Organisation face à face : elle est due aux interactions des doubles couches électriques de deux feuillets. Elle peut entraîner l'agrégation des feuillets lorsque les deux doubles couches coalescent et que les feuillets ne sont plus séparés que par une couche médiane de cations positifs. Ce type d'association peut conduire à l'obtention d'agrégats de feuillets parallèles distants de moins de 20 Å [Mering (1946)]. Dans ce cas, les unités structurales pouvant s'associer pour former un gel sont moins nombreuses du fait que la surface d'interaction entre l'argile et la solution diminue [Luckham et Rossi (1999)].

c) Organisations bord-face et d) bord-bord: les bords des feuillets de montmorillonite sont des liaisons rompues de silice et d'alumine. Ils présentent un caractère amphotère, c'est à dire que selon le pH de la solution, ils peuvent être chargés positivement ou négativement. Sous certaines conditions de pH, les bords des feuillets et les faces présentent des polarités opposées et développent des forces électrostatiques attractives. Elles permettraient la construction d'organisations de type "château de cartes". Cette organisation permet de piéger beaucoup plus d'eau que l'agrégation face-face et conduit à une structure continue similaire à un gel [Van Olphen (1977), Luckham et Rossi (1999)].

Dans la littérature, l'organisation en "château de cartes", avancée pour expliquer le gel des suspensions de smectite, ne fait pas l'unanimité [Luckham et Rossi (1999)]. D'autres théories sur les modes d'association des particules conduisant au gel ont été développées. La théorie du château de cartes présente deux principales limites, liées à l'existence controversée des interactions bord-face. La première de ces limites est la faible probabilité de la prédominance d'une interaction bord-face sur la répulsion face-face étant donné la faible surface des bords par rapport aux faces dans le cas de la montmorillonite [Callaghan et Ottewill (1974)]. L'autre limite de cette théorie est liée au fait qu'elle décrit le gel à des valeurs élevées de pH, valeurs pour lesquelles les charges portées par les bords et les faces des feuillets sont négatives. Pour expliquer la structure conduisant au gel sans se baser sur le modèle château de carte, Callaghan et Ottewill (1974) attribuent la formation du gel à des interactions répulsives à grandes distances entre les doubles couches électriques. Ces propos ont été renforcés par le travail de Rand *et al.* (1980) qui n'ont pas observé d'association bord-face pour des gels formés de montmorillonite à des valeurs de pH supérieures à 4, ce qui écarte l'hypothèse d'association en château de carte. Par contre, ces auteurs ne remettent pas en question l'existence des interactions bord-bord.

Selon Norrish (1954), ces bords de feuillets sont des zones qui présentent un potentiel électrostatique minimal, ce qui favorise la floculation. M'Ewen et Pratt (1957) utilisent cette explication pour proposer une structure en trois dimensions où les feuillets sont liés par les bords et où les faces se repoussent. Cette structure, présentée sur la figure III.1.11a permet, selon ces auteurs, de retenir une grande quantité d'eau (à base d'interactions bord-bord) et de valider les résultats expérimentaux observés en gonflement.

À côté de cela, d'autres auteurs, tels Vali et Bachmann (1988) défendent le modèle de bandes initialement proposé par Weiss et Frank (1961). À partir d'observations en microscopie électronique et de caractérisations rhéologiques, l'existence d'un réseau tridimensionnel d'agrégats en forme de feuillets a été mise en évidence. Ces agrégats seraient composés de feuillets agglomérés par des interactions face-face mais avec un recouvrement partiel de leurs surfaces respectives. La flexibilité des feuillets permet dans ce cas d'obtenir un réseau tridimensionnel. Ce type d'organisation est représenté schématiquement sur la figure III.1.11b. En même temps, Brandenburg et Lagaly (1988) ont confirmé la probabilité de l'existence d'une telle structure pour des pH alcalins, mais ils n'ont pas remis en cause l'existence de la structure en château de cartes pour des valeurs de pH acides.

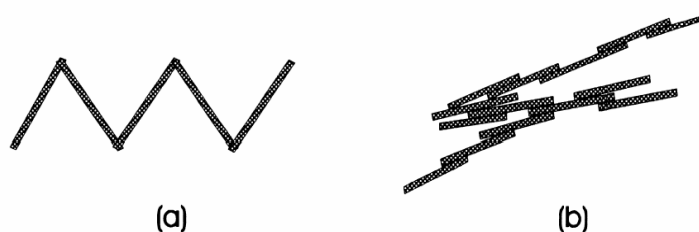


Fig. III.1.11- Représentation schématique a) de l'organisation proposée par M'Ewen et Pratt (1957) ; b) en deux dimensions du "modèle de bandes" proposé par Weiss et Frank (1961).

Keren *et al.* (1988) proposent encore une autre structure basée sur des interactions face-face pour représenter les gels à des pH qui ne permettant pas les interactions bord-face. Tout comme dans le modèle de bandes, la flexibilité des feuillets y joue un rôle important. Au lieu de proposer un

recouvrement partiel des feuillets, ils proposent, à partir de l'hétérogénéité de répartition des charges à la surface des feuillets, un modèle postulant l'existence de zones ponctuelles non chargées à la surface du feuillet où les forces de répulsion entre feuillets ne s'exerceraient pas. [Keren *et al.* \(1988\)](#) ont également déterminé les valeurs critiques de floculation de 0,1% de Na-montmorillonite en suspension aqueuse à différentes valeurs de pH. Ils ont trouvé pour 10, 13, 31 et 44 mol/l de NaCl, les valeurs de pH de 5, 7,5, 8,5 et 9,8, respectivement. Les auteurs ont détecté un volume de gel relativement important pour une suspension de Na-montmorillonite diluée (0,1%) à un pH~9,8. D'après ces auteurs, cela indique l'existence d'une structure tridimensionnelle ouverte, où l'association de type face-face est prédominante. Dans ce cas, la capacité pour emprisonner plus d'eau entre les couches de montmorillonite est plus importante que pour des faibles valeurs de pH où les associations bord-bord et bord-face règnent.

Concernant la structuration des suspensions de montmorillonite, [De Kretser *et al.* \(1998\)](#) concluent à une orientation aléatoire des feuillets en association bord-bord lors de la floculation et en association face-face lors de l'agrégation. Selon eux, l'association bord-face ne se produit pas. [Pignon *et al.* \(1998\)](#) ont caractérisé, en combinant différentes techniques d'analyse, la structure de gel de kaolinite à différentes échelles. Ils ont montré l'existence de zones organisées de quelques dizaines de nanomètres qui se combinent pour former des agrégats denses de tailles microniques. A plus grande échelle, ces agrégats microniques sont liés et forment une structure tridimensionnelle continue, qui présente un comportement fractal et qui donne à ces gels leur structure. L'approche fractale de cette structure multiéchelle est représentée schématiquement sur la figure III.1.12. Ces auteurs ont montré qu'aux alentours de la transition sol-gel, c'est-à-dire entre un taux volumique de 0,35 et 0,56% pour la kaolinite, le gel adopte une structure fibreuse et, pour des concentrations supérieures, au dessus de 1,2% en volume, la structure du gel est hétérogène et comporte des zones denses et des zones moins denses en agglomérats.

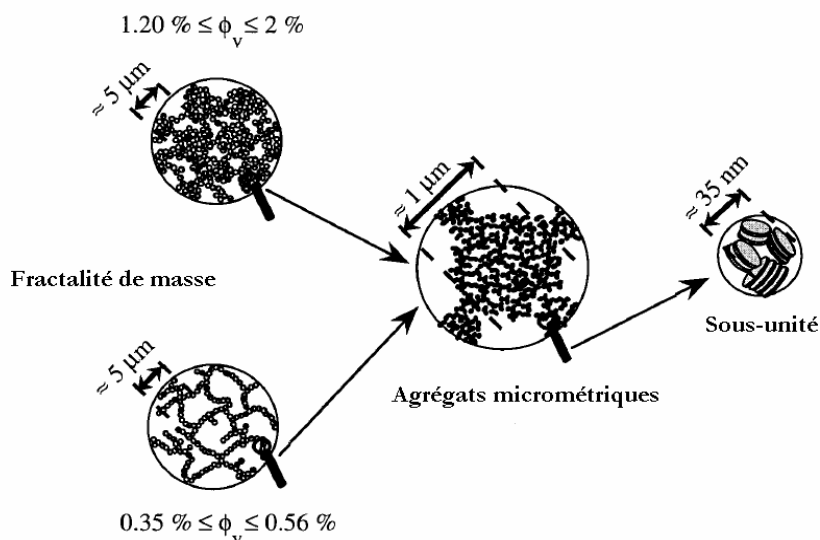


Fig. III.1.12- Représentation schématique multi-échelle de la structure fractale des gels de kaolinite, d'après [\[Pignon *et al.* \(1998\)\]](#)

En faisant référence à des travaux récents [[Brandenburg et Lagaly \(1988\)](#), [Khandal et Tadros \(1988\)](#), [Benna *et al.* \(1999\)](#), [Abend et Lagaly \(2000\)](#), [Duran *et al.* \(2000\)](#), [Ramos-Tejada *et al.* \(2001\)](#), [Tombácz et Szekeres \(2004\)](#), [Bekkour *et al.* \(2005\)](#), [Benchabane *et al.* \(2006\)](#), [Allal *et al.* \(2009\)](#)] et pour des pH élevés, on peut adopter l'hypothèse de la formation d'une structure tri-dimensionnelle ouverte, où les liaisons face-face sont favorisées.

Comme nous le verrons dans le chapitre V, nous avons nous même adopté ce point de vue pour expliquer la structure gel de la bentonite en milieu aqueux, puisque le pH de nos suspensions varie autour de 10 [[Allal *et al.* \(2009\)](#)].

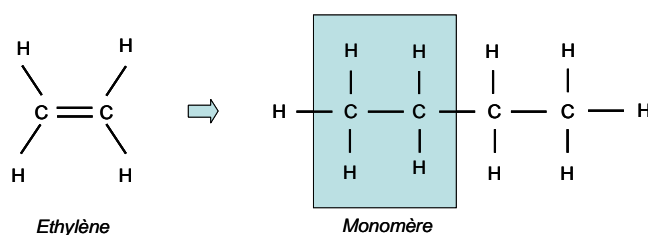
2- Les polymères

Notre propos dans ce chapitre n'est pas de développer la chimie des polymères avec les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation physico-chimique auxquelles, il est fait appel pour la production de polymères. Nous nous focaliserons plus simplement sur les aspects utiles pour définir leur comportement en rhéologie. Ainsi nous parlerons de leur structure, leur topologie ou de leurs masses en disant succinctement : comment sont-ils caractérisés dans ce mémoire.

2.1-Définition

Un polymère est une molécule géante ou macromolécule formée par des monomères que nous appellerons les unités constitutives. Ainsi le polyéthylène (polymère de grande consommation) qui sert à la fabrication des sacs poubelle est-il constitué de plus de 5000 monomères.

L'opération chimique qui permet, par exemple, à partir de molécules d'éthylène d'obtenir une macromolécule « le polyéthylène » s'appelle la polymérisation. Elle consiste à relier les monomères les uns aux autres par des liaisons de covalence (simple ou double). L'ensemble de ces liaisons forme le squelette du polymère. Les autres liaisons sont dites « latérales ».



Un polymère est caractérisé par le nombre n de monomères le formant ou degré de polymérisation. Il est symbolisé de la manière suivante :

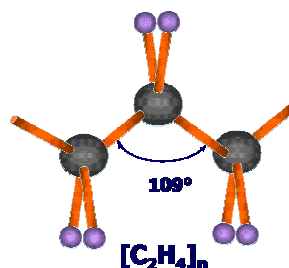
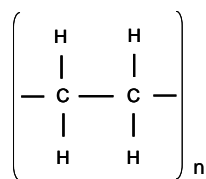


Fig. III.2.1- Schéma du squelette du polyéthylène

Pour une macromolécule linéaire, sa longueur est proportionnelle au degré de polymérisation n . Il conditionne une partie des propriétés d'écoulement (par exemple la viscosité) ou de tenue à la température du polymère (par exemple la température de ramollissement). Ainsi si l'on augmente la longueur d'une chaîne formée d'alcane, nous aurons successivement, à la température ambiante, un gaz (l'éthane), un liquide (l'essence), une cire (la paraffine) puis un solide (le polyéthylène).

2.2- Caractéristiques du monomère

Les caractéristiques du monomère telles que son volume, sa masse et sa longueur sont conditionnées uniquement par les atomes les constituants. Ces caractéristiques vont conditionner les propriétés des polymères à l'état fondu, à l'état solide ou en solution.

2.2.1- Masse du monomère

L'unité constitutive d'un polymère (Le monomère) est formée d'un ensemble d'atomes liés par des liaisons de covalence. La masse du monomère est simplement égale à la somme des masses atomiques des atomes constituant le monomère.

Dans le cas du polyéthylène, la formule chimique du monomère est C_2H_4 . Sachant que la masse atomique du carbone est 12,01 g/mol. et celle de l'hydrogène est 1,008 g/mol., la masse du monomère est donc égale à :

$$M_0 = 2 \times 12,01 + 4 \times 1,008 = 28,052 \text{ g/mol.}$$

2.2.2- Volume du monomère

Dans cette partie, nous parlerons simplement du volume occupé par un monomère. Dans la littérature ce volume est souvent appelé « *volume dur* ». A l'image de la masse du monomère, à chaque atome formant le monomère, on peut associer une sphère dont le rayon est le rayon de Van der Waals. Ces sphères s'interpénètrent et forment un volume impénétrable dit volume de Van der Waals. Il est simplement égal à la somme des volumes de van der Waals de chaque atome. On notera ce volume v_{vdw} . Ce volume dû aux répulsions des nuages électroniques ne tient pas compte des mouvements de vibration et d'élongation des atomes du monomère. Ces mouvements font que le volume dur est supérieur au volume de Van der Waals. Les amplitudes des mouvements de vibration et d'élongation croissant avec la température font que le volume dur du monomère augmente avec la température (Bondi) sous la forme suivante :

$$V_o = v_{vdw}(k_w + \alpha_s T) \quad (\text{III.2.1})$$

Où k_w est une constante de l'ordre de 1,3 et α_s est le coefficient de dilatation du solide.

V_o peut être obtenu avec une très bonne approximation à partir de la densité du polymère à l'état solide ρ_s en posant simplement :

$$V_0 = M_o / (N_A \rho_s) \quad (\text{III.2.2})$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro.

2.2.3- Nombre de liaison de covalence entre atomes du squelette

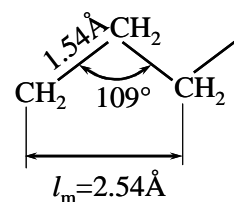
Le nombre de liaisons de covalence entre les atomes d'un monomère appartenant au squelette du polymère intervient dans la flexibilité des chaînes macromoléculaires. Pour déterminer ce nombre j , il suffit de compter les liaisons de covalences à partir de la formule chimique du monomère. Ainsi tous les polymères vinyliques ont 2 liaisons covalence (carbone-carbone) par monomère ($j=2$).

2.2.4- Longueur des liaisons du squelette

La longueur l_o des liaisons de covalence le long du squelette des macromolécules est conditionnée par les rayons de van der Waals des atomes constituant le squelette. Ainsi les squelettes de tous les polymères vinyliques (PE, PS etc...) sont formés de liaisons simples carbone-carbone dont la longueur est voisine 1,54 Å. Cette valeur dépend de l'environnement électronique.

2.2.5- Longueur du monomère

La longueur d'un monomère est déterminée par la longueur des liaisons du squelette et par leur orientation spatiale. Ceci étant connu, la longueur du monomère est la distance entre les extrémités du monomère (voir la figure ci-contre).



2.3- Les conformations

Dans un polymère, les unités monomères peuvent prendre différentes positions relatives les unes par rapport aux autres. Les arrangements qui en découlent sont les configurations. Les polymères peuvent se présenter sous trois configurations ou tacticités différentes. La tacticité concerne uniquement les polymères qui possèdent des carbones asymétriques dans leur motif chimique. Le PEO est complètement symétrique, ce qui explique son fort taux de cristallinité.

2.4- Masse des polymères

La polymérisation est un procédé aléatoire. Les chaînes polymères n'ont pas toutes la même longueur (masse). On obtient une distribution de masse (voir figure ci-dessous). $P(\ln(M))$ étant la probabilité de trouver une macromolécule de masse M dans l'échantillon. Pour obtenir une telle distribution, l'échantillon polymère est mis en solution dans un solvant, à très faible concentration de telle façon que les molécules se trouvent isolées. Ensuite on fait passer la solution dans une colonne pleine d'un gel perméable qui va séparer les molécules selon leur rayon hydrodynamique. La masse sera déterminée par mesure de la viscosité de la solution sortant de la colonne et la probabilité par sa concentration.

A partir de la distribution, il est possible de déterminer :

- La masse moyenne en nombre M_n

$$M_n^{-1} = \int_{-\infty}^{+\infty} M^{-1} P(\ln(M)) d \ln(M) \quad (\text{III.2.3})$$

- La masse moyenne en poids M_w

$$M_w = \int_{-\infty}^{+\infty} M P(\ln(M)) d \ln(M) \quad (\text{III.2.4})$$

Et enfin la polymolécularité qui est définie par :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{III.2.5})$$

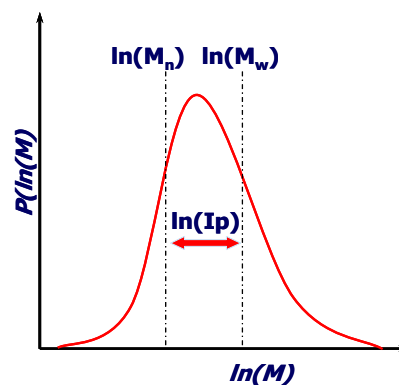


Fig. III.2.2- Distribution de masse

2.5- Dimensions moléculaires

Dans cette partie nous allons faire le lien entre les caractéristiques des polymères et les paramètres utilisés dans les théories parfois très sophistiquées de dynamique moléculaire. Dans ce paragraphe nous présenterons de façon brève les relations qui existent entre les molécules réelles et les modèles moléculaires.

2.5.1- Chaîne mathématique

Dans un massif polymère les macromolécules ont une conformation dite « de pelote statistique ». En première approximation, nous pouvons dire qu'elle occupe un volume qui est une sphère. Le rayon de celle-ci est appelé « rayon de giration » et est noté R_g . La distance entre les extrémités A et B de la macromolécule R est une fonction du rayon de giration.

En solution diluée, la molécule est seule à occuper la sphère. Par contre, à l'état fondu le nombre de molécules occupant ce même volume est proportionnel à la racine carrée de la masse des molécules. Enfin il est admis que les chaînes en fondu adoptent la même conformation qu'en solution Θ .

Dans le cadre d'une chaîne gaussienne, le polymère est vu comme une marche aléatoire composée d'une succession de n segments de longueur l . Les articulations qui lient ces segments sont complètement souples. Ce qui permet à deux segments consécutifs d'avoir des orientations indépendantes. Le modèle de chaîne gaussienne permet de déterminer la distance entre extrémités R et le rayon de giration R_g .

Flory (1953) montre que la probabilité de trouver une extrémité à une distance r de l'autre prise comme origine est donnée par la fonction de distribution radiale suivante :

$$W(r) = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 r^2} 4\pi r^2 dr \quad (\text{III.2.6})$$

et

$$\beta = \sqrt{3/2} / n^{1/2} l$$

La distance entre extrémités est la valeur moyenne définie par :

$$R = \frac{\int_0^\infty r W(r) dr}{\int_0^\infty W(r) dr} = \sqrt{n} l \quad (\text{III.2.7})$$

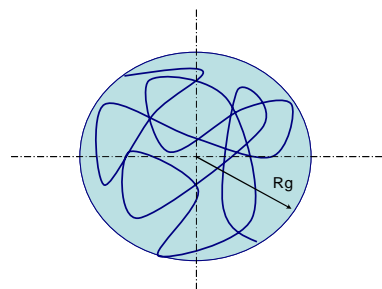


Fig. III.2.3- Pelote statistique d'un polymère de rayon de giration R_g .

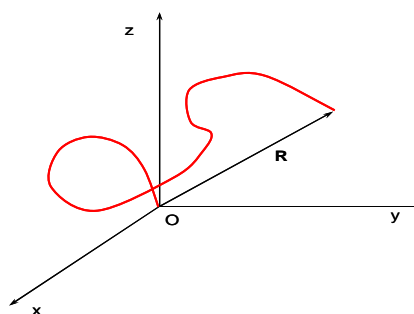


Fig. III.2.4- Conformation spatiale d'une chaîne polymère l'origine coïncide avec une extrémité de la molécule.

Maintenant, si nous cherchons la distance moyenne des segments de la chaîne par rapport au centre de gravité de la macromolécule, nous trouvons le rayon de giration. Soit :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} n l^2 \quad (\text{III.2.8})$$

2.5.2- Chaîne réelle

2.5.2.1- Rayon de giration

Comme nous le disions, une chaîne de polymère est constituée de N_0 monomères. Chaque monomère possède en moyenne j liaisons de covalence (C_i-C_j) de longueur l_0 . Si nous appliquons la relation précédente, le rayon de giration d'une chaîne réelle sera donnée par :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} j N_0 l_0^2 \quad (\text{III.2.9})$$

Cette expression ne rend pas compte des résultats expérimentaux. Le rayon de giration expérimental est supérieur à celui donné par cette dernière équation. Et ceci pour deux raisons :

- La barrière d'énergie: les nuages atomiques de l'édifice sont en interactions les uns avec les autres.
- L'effet stérique: pour les molécules carbonées comme celle du polyéthylène, les carbones (par exemple C_1 de la fig. III.2.5 sont au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les deux carbones voisins (C_1 et C_3) du squelette et les deux hydrogènes latéraux. Cette structure de base ne permet pas aux liaisons carbone-carbone du squelette d'avoir, les unes par rapport aux autres, toutes les directions possibles. Elle leur impose de conserver un angle autour $109,5^\circ$. Pour ces édifices, la seule possibilité de changer de conformation est la rotation autour de l'axe des liaisons carbone-carbone.

Comme le montre la figure III.2.5, dans le cas d'une rotation autour de la liaison C_1-C_2 , la liaison C_2-C_3 génère un cône dit « cône de valence ». Considérons maintenant les atomes de carbones C_1 , C_2 , C_3 et C_4 . Ces atomes constituent un système souple. En effet, la distance C_2-C_3 C_1-C_4 varie en fonction des positions relatives des liaisons C_2-C_3 et C_3-C_4 sur leur cône de valence respectif. En ne tenant compte que des positions relatives des atomes de carbone, pour que, à cette échelle la molécule paraisse complètement souple il faut au moins six liaisons de covalence (six degrés de liberté).

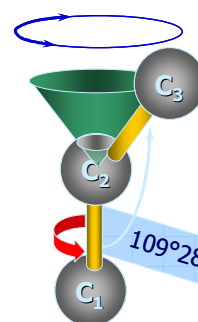


Fig. III.2.5- Configuration en Zig-Zag d'une molécule de polyéthylène

Ceci montre qu'un polymère est un système complètement souple à l'échelle de la molécule; mais que localement, il présente une raideur. La raideur due aux liaisons de covalence est accrue par les interactions des nuages électroniques des atomes constituant l'édifice. Pour tenir compte de cette raideur, Flory (1969) fut le premier à introduire un facteur de correction C_∞ qui est appelé « rapport caractéristique de Flory ».

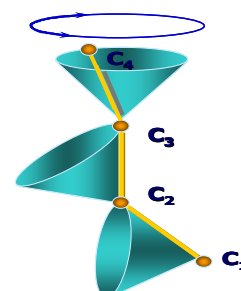


Fig. III.2.6- Représentation spatiale des positions relatives possibles des liaisons de covalence d'une chaîne carbonée

Avec ce facteur le rayon de giration s'écrit :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} j C_\infty N_o l_o^2 \quad (\text{III.2.10})$$

En posant que:

$$b = \sqrt{j C_\infty} l_o \quad (\text{III.2.11})$$

L'expression du rayon de giration devient :

$$R_g^2 = \frac{1}{6} N_o b^2 \quad (\text{III.2.12})$$

la chaîne réelle paraît être une chaîne souple formée de N_o monomères de longueur b .

Table III.2.1- Rapport caractéristique de Flory [1969]

Polymère	C_∞
Polyéthylène	5.7
Polystyrène	10.8
Polyméthylméthacrylate	7.9
Polyamide 66	6.2
Polycarbonate	2.4
Polystyrène isotactique	13.9
Polystyrène syndiotactique	7.6
Polyméthylméthacrylate isotactique	10.7
poly(oxyéthylène)	6.9
poly(oxyéthylène)	4.0
Polydiméthylsiloxane	6.8
poly(éthylène téréphtalate)	4.10

2.5.2.2- Segment de Kuhn

L'équation III.2.11 présente la longueur b comme la distance quadratique moyenne entre extrémités d'un ensemble jC_∞ liaisons souples de longueur l_o . Comme nous l'avons vu précédemment, ceci n'a aucun sens physique, c'est un résultat mathématique. Les grandeurs physiques pour les polymères sont d'une part le segment de Kuhn représentant un ensemble des liaisons de covalence qui ont des mouvements corrélés et d'autre part, la longueur de persistance mesurable par diffusion de neutron et qui est la moitié de la longueur du segment de Kuhn. Celle-ci est définie par :

$$l_k = C_\infty l_o \quad (\text{III.2.13})$$

Le nombre de segments de Kuhn n_k par macromolécule de N_o unités monomères est déterminé avec la longueur de la chaîne polymère:

$$n_k l_k = j N_o l_o \quad (\text{III.2.14})$$

soit :

$$n_k = \frac{j}{C_\infty} N_o \quad (\text{III.2.15})$$

Pour clore ce paragraphe, nous pouvons dire que les dimensions moléculaires sont fonctions de la structure de l'unité constitutive (le monomère) mais aussi des interactions intramoléculaire et intermoléculaire que subit le polymère. Ces interactions modifient le rapport de Flory et la diffusion de la molécule.

2.6- Système eau-polymère

Les polymères en solution aqueuse sont d'une très grande variété, ce qui a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs structures, de leurs natures, ou encore de leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides.

Le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère dépend des interactions polymère – solvant, mais il est lié également aux interactions polymère – polymère à partir d'une certaine concentration. Cette concentration critique est appelée concentration de recouvrement géométrique c^* , elle délimite deux domaines de concentrations : dilué et semi-dilué [De Gennes (1979)]. Le régime semi-dilué peut se diviser lui-même en deux sous régimes : non enchevêtré et enchevêtré [Southwick *et al.* (1981)].

En solutions diluées ($c \ll c^*$), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes (fig. III.2.7).

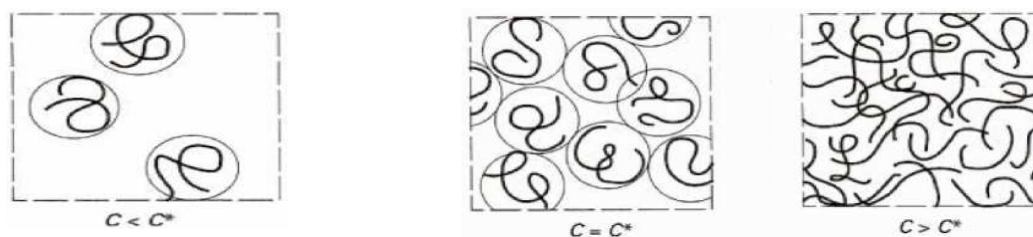


Fig. III.2.7- Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*) séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$) [De Gennes (1979)].

En revanche, pour des solutions plus concentrées, des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère-polymère deviennent prédominantes. Dans ce cas, la solution est dite semi-diluée et la concentration est supérieure à c^* (fig. III.2.7). Lorsque les polymères sont de même nature, on aura plutôt des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent

mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractives et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entre eux.

Pour un système polymère-solvant donné, la concentration critique c^* caractérise un changement de régime. Cette concentration peut être déterminée expérimentalement par l'étude de la variation de la viscosité spécifique η_{sp} , à faible taux de cisaillement, en fonction de la concentration de polymère [Rodd *et al.* (2000), Clasen et Kulicke (2001)] :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_{sol}}{\eta_{sol}} = \eta_r - 1 \quad (\text{III.2.16})$$

Où η_0 est la viscosité à cisaillement nulle, η_{sol} est la viscosité du solvant (eau), η_r est la viscosité relative (sans dimension).

Dans une solution de polymère, le volume hydrodynamique d'un polymère évolue avec la concentration critique d'enchevêtrement. Un nouveau paramètre, indépendamment de la qualité du solvant, a été proposé pour décrire le changement de régime hydrodynamique. Il s'agit du produit $c \cdot [\eta]$, sans dimension, appelé paramètre de recouvrement [Clasen et Kulicke (2001)] et donné par la relation suivante :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{red}) \quad (\text{III.2.17})$$

Où c représente la concentration en polymère et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque de la solution avec une dimension de l'inverse d'une concentration, η_{red} est la viscosité réduite.

En pratique, la concentration critique de recouvrement est définie par une relation du type: $c^* \cdot [\eta] = \text{constante}$. Suivant le modèle utilisé pour définir le recouvrement géométrique des chaînes assimilées à des sphères : i) sphères tangentes distantes du double du rayon d'une chaîne isolée (compacité = 0,52) ; ii) structure hexagonale compacte (compacité = 0,74) ou iii) concentration homogène en segments dans tout le volume (compacité = 1). On obtient respectivement $c^* \cdot [\eta] = 0,77; 1,08; 1,47$; ce qui conduit d'une manière générale à poser [Perrin et Hourdet (1997)] : $c^* \cdot [\eta] \approx 1$

On définit une deuxième concentration critique, c^{**} , de transition entre le régime semi-dilué et régime concentré. Cette transition est importante d'un point de vue rhéologique, dans la mesure où l'existence d'enchevêtrements confère à la solution de polymère un comportement viscoélastique ainsi qu'un caractère rhéofluidifiant marqué. D'une manière générale, $c^{**} \cdot [\eta]$ se situe dans une gamme plus au moins réduite. On le situe couramment à soit $c^{**} \cdot [\eta] \approx 10$ soit $c^{**}/c^* \approx 10$ [Graessley (1980), Perrin et Hourdet (1997)].

Pour conclure, d'après Bouldin *et al.* (1988) il est possible de répartir les solutions polymères en cinq états possibles (figure III.2.8):

- i) Solution diluée,
- ii) semi-diluée non enchevêtrée,
- iii) semi-diluée enchevêtrée,
- iv) solution concentrée,
- v) solution concentrée formant un réseau 3D [Clasen et Kulicke (2001)].

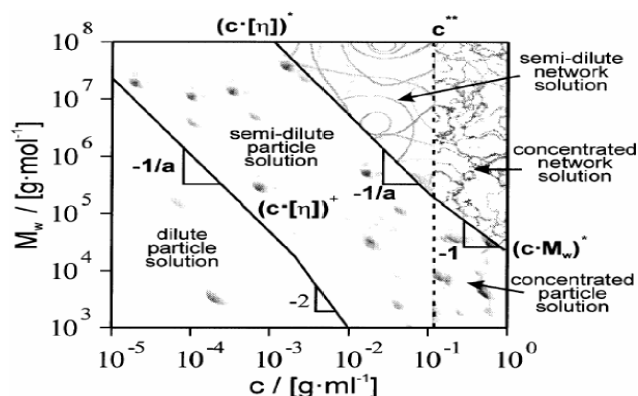


Fig. III.2.8- Les cinq états de solution de polymère en fonction de la masse moléculaire et la concentration de polymère [Bouldin *et al.* (1988)].

3- Le système Eau-Argile-Polymère

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés à la compréhension des interactions entre les argiles et différents types d'additifs organiques dont des polymères cationiques [Dau et Lagaly (1998), Oztekin *et al.* (2002), Alemdar *et al.* (2005a), (2005b)] et tensioactifs cationiques [Janek et Lagaly (2003); Isci *et al.* (2005); Atia *et al.* (2006)], polymères ou tensioactifs anioniques [Breen (1999); Simon *et al.* (2002); Zhang *et al.* (2001); Alemdar *et al.* (2003), Benchabane et Bekkour (2004), (2005a), (2005b), (2006)], les polymères et tensioactifs non ioniques [Chang *et al.* (1992), Luckham et Rossi (1999), Simon *et al.* (2002), Mongondry (2003), Isci *et al.* (2004), Ebagninin (2007)]. Néanmoins, la relation entre les propriétés rhéologiques et la structure microscopique des mélanges (bentonite-polymère) n'a pas encore été clairement établie, ce qui est l'une des originalités de l'actuelle contribution [Zeraibi *et al.* (2010), Gareche *et al.* (2010), (2011a), (2011b), (2012a), (2012b)].

Nous exposons dans ce chapitre le phénomène physique d'adsorption, qui constitue la base de l'interaction argile-polymère, en mettant l'accent sur la caractérisation rhéologique et colloïdale des systèmes eau-bentonite-polymère à travers la littérature.

Un autre moyen de contrôler l'état de dispersion d'une suspension consiste en effet, à ajouter des forces stériques, hydrophobes, de déplétions. Ces forces peuvent être introduites en adsorbant des molécules organiques sur la surface des particules. Pour que la répulsion soit efficace, il est important de respecter certaines règles qui prennent en compte le type de molécules adsorbées ainsi que leur concentration d'utilisation.

3.1- Effet de la nature du polymère

Le choix du polymère dans une suspension concentrée est difficile. L'architecture du polymère dépend du cahier des charges. Il est important de contrôler:

- l'adsorption ou pas du polymère sur la surface des grains
- les parties hydrophiles et hydrophobes de la chaîne
- la densité et l'emplacement des charges (positif ou négatif voire les deux)
- la taille de la chaîne principale, des greffons
- la rigidité, comportement du polymère dans le solvant.

L'adsorption d'un polymère sur la surface des particules dépend de tous ces paramètres mais aussi de sa concentration. Les représentations schématiques de la figure III.3.1 illustre l'effet du type d'architecture du polymère sur son type d'adsorption.

Nous pouvons aussi contrôler le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface des particules en adsorbant des polymères. Ces effets sont contrôlés par l'entropie. La liaison entre une molécule d'eau et une molécule organique est souvent favorable enthalpiquement mais très défavorable entropiquement. L'énergie libre de solvatation est très défavorable du fait de l'organisation des molécules d'eau en présence de molécules organiques. Les molécules d'eau autour d'un hydrocarbure orientent leurs tétraèdres pour former une cage de clathrate autour de la molécule non polaire. Bien que la formation de ces cages permette d'améliorer le nombre de liaisons hydrogènes jusqu'au nombre désiré (4) et diminue ainsi l'enthalpie du mélange, le prix entropique est énorme. Les molécules d'eau formant ces cages sont plus ordonnées que dans l'eau pure ce qui coûte cher à l'entropie de la solution [Israelachvili *et al.* 1991].

Alors que les molécules hydrophobes ont une tendance à ordonner les molécules d'eau autour d'elles, les molécules hydrophiles ont un effet de désordre et sont donc entropiquement plus favorable.

3.2-Effet de la concentration

Le comportement d'un polymère mis dans la suspension dépend de sa nature mais aussi de sa concentration. Les évolutions avec la concentration sont différentes suivant que le polymère s'adsorbe ou pas sur la surface des particules.

3.2.1- Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation des constituants d'une phase liquide ou gazeuse sur une surface solide. Dans le cas de l'adsorption de polymère par les surfaces de particules argileuses, les macromolécules s'adsorbent généralement par segments de chaînes appelés "trains". Entre deux trains consécutifs, ces macromolécules forment une "boucle". Le segment de chaîne situé avant le premier train ou après le dernier est appelé "queue" (fig. III.3.2a) [De Gennes (1987); Mongondry (2003)].

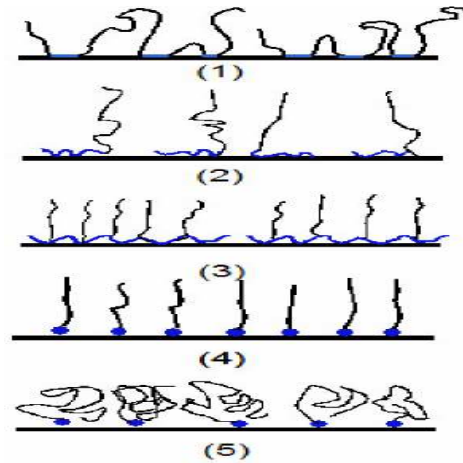


Fig. III.3.1- Modes de fixation et de configuration des chaînes de polymère sur une surface solide. (1) polymère statistique qui se greffe en quelques points sur la surface, (2) polymère bloc avec une partie s'adsorbant sur la surface (ancrage) et l'autre partie bien soluble dans le solvant qui forme une brosse (boué), (3) polymère avec greffons, la chaîne principale s'adsorbe sur la surface alors que les chaînes latérales sont solubles dans le solvant, (4) greffage dense (ou chaîne rigide) avec un point d'encrage, les chaînes sont en forme de brosse, (5) greffage peu dense (ou chaîne en mauvais solvant), les chaînes sont plus espacées et leurs configurations sont de type champignon.

Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la macromolécule adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de type van der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène [Israelachvili (1992), Tadros (2003)]. L'adsorption des polymères sur les surfaces d'argile conduit généralement à un système stérique stable ou à une floculation par ponts, ce qui a des conséquences sur la rhéologie et la stabilité du système [Chang *et al.* (1992)].

A noter que la littérature actuelle est très riche de contributions traitant l'interaction argile-polymère, où la détermination de la quantité de polymère adsorbée par l'argile est au centre de sujet. Les thèmes portent généralement sur l'effet de la nature structurel de l'additif ou de l'argile, la nature des cations existant dans le système, le poids moléculaire et la charge du polymère ou encore l'effet de la force ionique (ou salinité) du milieu [Luckham et Rossi (1999), Breen (1999), Ramos-Tejada *et al.* (2001), (2003), Simon *et al.* (2002), Mpofu *et al.* (2004)].

En pratique, l'affinité du polymère pour l'adsorbant est caractérisée à température constante par des isothermes d'adsorption. Ces derniers représentent la quantité de polymère adsorbé (adsorbat) en fonction de la concentration en polymère libre dans le milieu dispersant, appelée concentration en polymère à l'équilibre C_e .

Pour normaliser ces isothermes, on rapporte la quantité de produit adsorbé Γ à l'unité de surface accessible ou à l'unité de masse adsorbante si la surface spécifique n'est pas déterminée. Les courbes obtenues présentent le plus souvent deux domaines (fig. III.3.2b): pour les plus faibles concentrations d'adsorbat à l'équilibre (C_e), une croissance plus au moins rapide suivant son affinité pour la surface. Au-delà d'une certaine concentration C_e , un plateau qui détermine la quantité Γ_{\max} maximale adsorbée sur la surface dans ces conditions [Feret (1992), Mongondry (2003)].

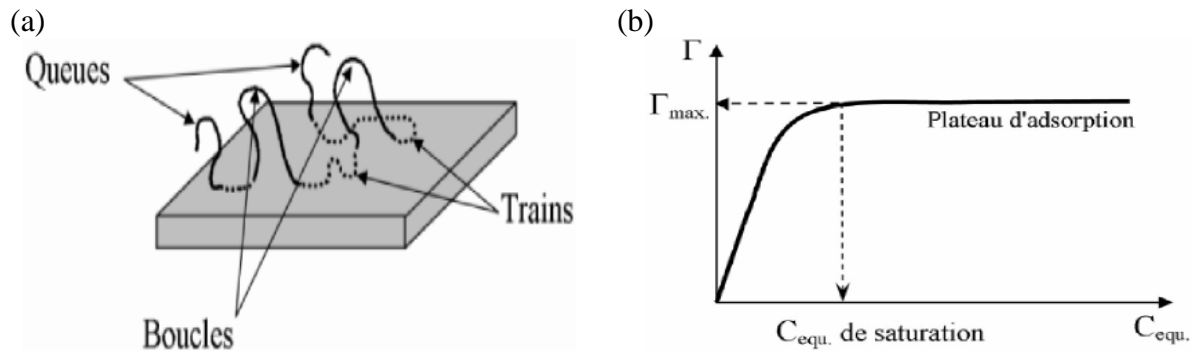


Fig. III.3.2- a) Schéma des différentes séquences d'un polymère adsorbé sur une surface argileuse. b) Représentation schématique d'une isotherme d'adsorption [Mongondry (2003)].

En général, la détermination de la quantité de polymère fixé à la surface des particules argileuses (Γ) se fait d'une manière indirecte par différence des quantités introduites et restantes dans le surnageant. Cette méthode a l'avantage de ne pas modifier le système étudié par l'ajout de marqueur sur l'adsorbat [Feret (1992)]. Dans ce cas, la détermination de l'isotherme d'adsorption se fait de la façon suivante:

Le surnageant est séparé par centrifugation pendant un temps défini, généralement suivant la viscosité du mélange. Pour connaître la teneur en polymère dans le surnageant, on emploie souvent une méthode d'analyse spectrophotométrique [Chang *et al.* (1992), Ramos-Tejada *et al.* (2001) et (2003), Yang *et al.* (2003)].

La quantité de polymère adsorbé est alors déterminée par différence des teneurs initiale et finale en polymère en appliquant la relation suivante:

$$\Gamma = \frac{c_i - c_e}{m} V \quad (\text{III.3.1})$$

Où C_i : concentration initiale en polymère (mg/l), C_e : concentration en polymère du surnageant (mg/l), m : masse d'argile introduite (g) et V : Volume total de l'échantillon.

Γ est alors en mg/g d'argile sèche introduite. Néanmoins, la détermination de Γ devient peu précise dans le cas de faible adsorption du fait de l'imprécision dans le calcul de la différence.

En ce qui concerne la laponite, une étude récente [Aubry *et al.* (2002), Mongondry (2003)] sur l'adsorption de polymères associatifs (HMHPG) a montré l'adsorption forte de ce polymère sur les particules. Les auteurs ont également étudié les interactions en termes de viscosité entre la laponite et le polymère associatif de grandes masses molaires qui rendent le système laponite-polymère associatif macroscopique stable dans une certaine gamme de concentrations supérieures à la saturation de la surface spécifique.

On observe, sur la figure III.3.3, une adsorption forte du PEO pour les faibles concentrations. Ensuite, la quantité adsorbée sature rapidement aux concentrations élevées. Les quantités maximales calculées à l'aide de l'isotherme de Langmuir sont de 0.44 pour le POE 2000, 1.14 pour le POE 10000 et 0.94 g/g de laponite pour le POE 20000. De nombreux paramètres rentrent en compte dans les phénomènes d'adsorption d'un polymère sur une surface: la masse molaire du polymère, sa concentration et la quantité d'électrolyte présent dans le milieu [Lapick *et al.* (1995)].

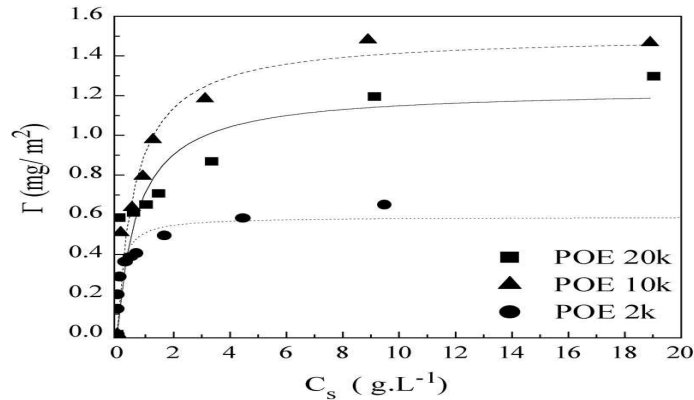


Fig. III.3.3- Isotherme d'adsorption du POE 2K, 10K et 20K sur la Laponite et leur ajustement par l'équation de Langmuir [Mongondry (2003)].

La cinétique d'adsorption est étudiée par la détermination de la quantité adsorbée Γ après des temps de contact variables du mélange polymère-argile. L'adsorption des PEO sur des colloïdes a surtout été étudiée sur des Montmorillonites et sur des silices et les laponites [Rubio *et al.* (1976), Zhao *et al.* (1989), Bujdak *et al.* (2000), Mongondry (2003)]. Par exemple, Zhao *et al.* ont étudié un grand nombre de paramètres importants de l'adsorption du PEO sur des Montmorillonites. Ils soulignent par exemple le rôle peu important du pH sur l'adsorption. Ils démontrent aussi la rapidité des cinétiques d'adsorption (30 min pour que la concentration d'équilibre soit atteinte pour le PEO-2000 contre 5 min pour le PEO-200000 sur une Montmorillonite).

On a reproduit sur la figure III.3.4 une représentation schématique du phénomène d'adsorption d'un polymère non ionique sur des particules de bentonite [Isci *et al.* (2004)]. Il s'agit de polyvinylalcool (PVA) ajouté à des suspensions argileuses à différentes concentrations. Les auteurs rapportent que l'adsorption du PVA par les surfaces de particules change la répartition des charges de la double couche électrique. Ainsi, les propriétés rhéologiques et la stabilité des suspensions argileuses peuvent être ajustées en jouant sur la concentration du PVA dans le système (figure 3.10). D'autre part, en utilisant la diffraction des rayons X, Isci *et al.* (2004) ont montré que le PVA s'introduit entre les feuillets des particules notamment pour une bentonite calcique qu'ils ont utilisée. Cela est généralement un paramètre supplémentaire, à prendre en considération, pour la compréhension de la réponse macroscopique des mélanges eau – bentonite – polymère neutre [Chang *et al.* (1992), Luckham et Rossi (1999), Schmidt *et al.* (2000, 2002), Rossi *et al.* (2003a, 2003b), Alemdar *et al.* (2005a, 2005b)].

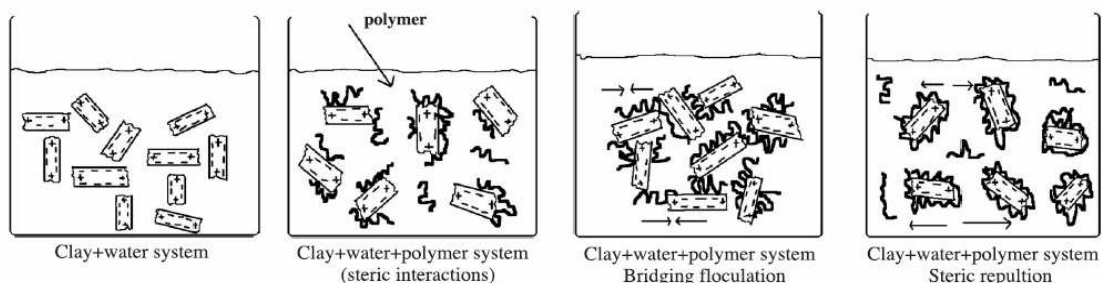


Fig. III.3.4- Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère non ionique par des particules de bentonite en fonction de la concentration de polymère [Isci *et al.* (2004)].

3.2.2- Application : cas d'une suspension colloïdale en présence de polymère

Considérons l'ajout d'une solution de polymère, non chargé pour simplifier, et de rayon de giration R_g supérieur à la longueur de Debye, à une dispersion de particules stabilisées électrostatiquement (la barrière de répulsion est représentée par un cercle en pointillé sur les schémas de la figure III.3.5).

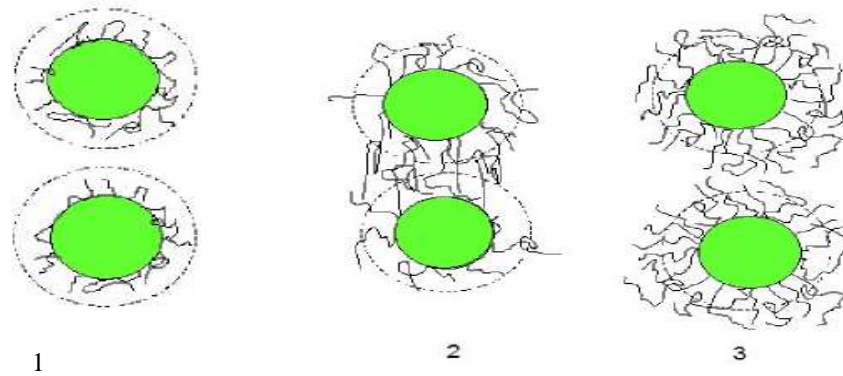


Fig. III.3.5- Evolution de la couche de polymère neutre adsorbée sur la surface de particules, en fonction de la quantité de polymère ajouté. La portée électrostatique est représentée par un cercle en pointillé. (1) faible quantité de polymère adsorbé qui adopte une conformation aplatie; la couche de polymère est inférieure à la portée électrostatique, ce qui interdit le pontage entre les deux particules. (2) Si augmentant la concentration la taille des boucles de polymères devient plus grande que l'épaisseur de la couche électrostatique, alors le pontage entre deux particules est rendu possible ce qui entraîne la floculation du système. (3) La concentration en polymères en solution est telle que l'adsorption est maximum sur les particules. Bien que la couche de polymère soit plus grande que la couche de répulsion électrostatique, le pontage et donc la floculation n'est plus possible. Les particules se repoussent par répulsion stérique.

Supposons de plus que le polymère s'adsorbe sur la surface des particules (PEO sur de la silice, via les liaisons hydrogènes). Pour les faibles concentrations en polymère, les chaînes adsorbées auront une configuration de type aplatie de telle sorte que le polymère ne dépasse pas la longueur d'écrantage de la particule (voir la figure III.3.5). Dans ce cas la répulsion électrostatique continuera à imposer la stabilité au système. Si nous augmentons un peu la concentration en polymère, la conformation aplatie des chaînes n'est plus possible du fait de l'augmentation du nombre de polymères adsorbés. L'épaisseur des polymères sur la surface des particules devient alors supérieure à la couche de Debye. Le pontage de deux particules par une chaîne de polymère est alors possible si les surfaces ne sont pas saturées en polymère, ce qui entraîne la floculation de la suspension (fig. III.3.5).

Dans cette gamme de concentration, le polymère aura donc un effet floculant. Si nous augmentons encore la concentration en polymères pour atteindre la saturation sur la surface des particules, de telle sorte que chaque particule est entourée d'une couche de polymères, les polymères fixés sur chaque surface se repoussent généralement (fig. III.3.5). C'est uniquement dans ce cas que nous avons le phénomène de répulsion stérique.

- Si le polymère utilisé est de faible masse moléculaire, nous n'avons jamais de problème de floculation par pontage (fig. III.3.6) puisque la longueur de la couche adsorbée est toujours inférieure à la longueur d'écrantage électrostatique. Il est préférable d'utiliser ce type de polymères pour stabiliser une suspension car les particules sont répulsives à longue distance par les interactions électrostatiques et à courte distance par les effets stériques (supprimant les interactions attractives de van der Waals).

La répulsion stérique provient de la combinaison de deux phénomènes:

- effet osmotique : la surconcentration locale de polymère où les couches se recouvrent provoque un effet osmotique qui a tendance à repousser les particules,
- effet de restriction de volume: les chaînes de polymère confinées entre deux particules perdent de la liberté et donc de l'entropie ce qui est thermodynamiquement défavorable. Le système aura donc tendance à écarter les particules pour éviter cet effet.

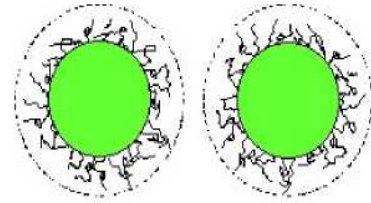


Fig. III.3.6- Représentation schématique de la stabilisation de particules par l'adsorption de polymère de faible masse moléculaire. La couche de polymère adsorbée est inférieure à la longueur d'écrantage électrostatique (symbolisée par le cercle en pointillé).

3.3- Non adsorption : déplétion

Le phénomène de déplétion est l'agrégation de grosses particules (au sens colloïdal) dû au fait de l'ajout d'une concentration suffisante de petites particules qui ne s'adsorbent pas sur leurs surfaces (polymères ou fines particules). On peut définir une zone interdite autour des grosses particules (deux fois le diamètre des petites). Si la concentration en petites particules est suffisante le système aura tendance à diminuer l'espace interdit en rapprochant les grosses particules, formant aussi des agrégats ce qui entraîne la déstabilisation du système. Du point de vue entropique il est favorable pour les petites particules que les grosses mettent ce volume en commun. L'agrégation des grosses particules entraîne à la fois une perte d'entropie et d'enthalpie (du fait du rapprochement de leurs surfaces répulsives). Le phénomène de déplétion apparaît lorsque le gain entropique des petites particules dépasse cette perte. La figure III.3.7 représente schématiquement ce phénomène dans le cas d'une suspension de billes avec un polymère non adsorbant.

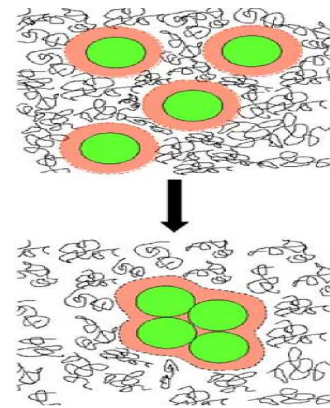


Fig. III.3.7- Le polymère ne s'adsorbant pas sur la surface des particules, le volume exclu du polymère devient important. Il s'en suit l'agrégation du système pour diminuer cet espace non disponible au polymère.

On notera qu'aucun test d'adsorption n'a été réalisé dans le cadre de la présente thèse. Nos raisonnements sont basés sur les résultats publiés dans la littérature et sur les résultats de nos systèmes eau-bentonite-polymère.

3.4- Conclusion : cas de nos systèmes

Pour bien maîtriser la stabilité et les propriétés d'écoulement des suspensions concentrées, il est nécessaire d'avoir un contrôle sur les différentes interactions, qu'elles soient répulsives, attractives ou qu'elles entraînent ou non la ségrégation des particules en suspension. Nous définissons dans la suite les propriétés physico-chimiques de la bentonite utilisée qui constitue notre système modèle. Pour contrôler sa stabilité, nous avons ajouté un polymère (le polyéthylène oxyde), mais il est alors plus difficile de comprendre les propriétés d'écoulement ou les liaisons entre structures et propriétés d'un système aussi complexe qu'une suspension de bentonite/polymère.

4- Les phénomènes élasto-thixotropes et la viscoélasticité

Plusieurs travaux de recherche qu'ils soient des publications ou des thèses ont été réalisés dans le domaine de la rhéologie des suspensions de bentonite [Berthier (1990, 1995), Berthier et Fleau (1991), Fleureau *et al.* (1992), Mollet (1996), Gareche (1996, 1997a, 1997b), Cartalos *et al.* (1997), Yziuel (1998), Besq (2000), Leyama (2001), Corvisier (2001), François *et al.* (2003), Ghenaim *et al.* (2003), Wanko *et al.* (2003), Gareche *et al.* (2003, 2004), Coussot (2004), Bekkour *et al.* (2005), Benchabane *et al.* (2006), Ebagninin *et al.* (2007), Allal *et al.* (2009a, 2009b), Zeraïbi *et al.* (2010), Gareche *et al.* (2010, 2011a, 2011b, 2012a, 2012b)]. Dans cette partie, nous présentons une synthèse bibliographique du comportement d'écoulement, viscoélastique et thixotrope de telles suspensions, puis nous exposons les facteurs influençant la rhéologie de ces fluides complexes.

Les fortes interactions entre les particules induisent des comportements rhéologiques non stationnaires caractéristiques comme la thixotropie, évolution des propriétés au cours du temps, et le seuil de contrainte apparent relié à la formation d'une structure organisée. Le comportement viscoélastique de ces suspensions est donc non linéaire. Il existe différentes approches théoriques permettant de décrire le comportement rhéologique des suspensions complexes de particules fortement interactives. Lorsque le caractère thixotrope est négligeable, des modèles empiriques simples sont souvent utilisés pour décrire qualitativement leurs comportements rhéologiques. D'autres modèles utilisent le concept de paramètre de structure pour caractériser la thixotropie et suivent son évolution en fonction du temps et de l'écoulement. Le dernier concept, introduisant la notion de fractal, est peu utilisé pour décrire le comportement rhéologique des suspensions mais permet une bonne description de l'état de la structure de la suspension au repos.

4.1- Théorie de la viscoélasticité linéaire

La frontière entre liquide et solide n'est pas toujours aussi évidente qu'on le croit. Il existe des substances au comportement intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait et celui d'un liquide visqueux newtonien; ce sont les corps viscoélastiques. Dans ce paragraphe, nous rappelons les propriétés des deux matériaux idéaux en explicitant le comportement viscoélastique des suspensions de bentonite à travers les essais à palier de contrainte imposée (fluage) et les tests en régime dynamique (spectroscopie mécanique).

D'une manière générale, on appelle "corps viscoélastiques" des matériaux qui présentent à la fois un caractère visqueux et élastique, dans le sens où l'énergie fournie par les contraintes n'est ni complètement dissipée, ni complètement conservée. En fait, tous les corps manifestent à des degrés variables toutes les formes de réponses. Suivant la température ou la vitesse de déformation, la réponse mécanique à une excitation donnée sera proche de celle d'un solide élastique (loi de Hooke) ou d'un liquide visqueux (loi de Newton). Dans le cas d'une déformation harmonique, un liquide viscoélastique aura un comportement newtonien (c'est à dire que la contrainte sera en quadrature de phase avec la déformation) pour des vitesses de déformation basses ; au contraire, à des vitesses de déformation très élevées, le matériau se comportera comme un solide élastique.

Lorsque la réponse du matériau (le module de cisaillement G) est indépendant de la déformation généralement aux petites déformations, on dira que l'on se place dans le cadre de la viscoélasticité linéaire. Pour une expérience de cisaillement simple, la loi de comportement (équation constitutive) d'un fluide viscoélastique reliant le tenseur des contraintes σ_{ij} au tenseur des vitesses de déformations $\dot{\gamma}_{ij}$ peut s'exprimer de façon simple:

$$\sigma_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}_{ij}(t') dt' \quad (\text{III.4.1})$$

Où $G(t)$ est le "module de relaxation" ou fonction mémoire. Elle exprime la manière dont le matériau consomme l'énergie élastique stockée en son sein par un champ de déformations donné.

Le module $G(t)$ est une fonction continue et décroissante du temps, qui tend vers zéro lorsque $t \rightarrow \infty$; Si on suppose qu'il existe des temps caractéristiques relatifs aux mécanismes de dissipation, cette fonction peut être représentée sous la forme intégrale:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\ln \tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d \ln \tau \quad (\text{III.4.2})$$

La fonction $H(\ln \tau)$ est appelée "spectre des temps de relaxation" du corps viscoélastique et a la dimension d'un module.

L'équation précédente est basée sur le principe que les effets de changements successifs de la déformation sont additifs (principe de superposition de Boltzmann).

Si on applique une déformation constante γ à un solide élastique, il subit une contrainte σ proportionnelle à γ : $\sigma = G \gamma$; dans le cas d'une déformation de cisaillement γ , G est le module de cisaillement. Pour ce solide, le travail fourni est emmagasiné sous forme d'énergie élastique, totalement restituée lors du retour à la configuration d'équilibre.

Lorsqu'on applique une vitesse de déformation constante $\dot{\gamma}$ à un liquide Newtonien, il subit une contrainte σ proportionnelle à $\dot{\gamma}$: $\sigma = \eta \dot{\gamma}$; η est le coefficient de viscosité ou viscosité. Pour ce liquide, l'énergie fournie est totalement dissipée sous forme de chaleur.

4.1.1- Les principales fonctions de la viscoélasticité linéaire

4.1.1.1- Relaxation

L'application d'une déformation instantanée constante γ_0 au temps $t=0$ provoque une contrainte transitoire et retardée, la fonction de relaxation $G(t)$ est le rapport de cette contrainte sur la déformation. Ainsi :

$$\sigma(t) = [G_0 + G_r(t)] \gamma_0 \text{ et } G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (\text{III.4.3})$$

G_0 est éventuellement le module statique associé au caractère élastique du matériau au temps courts de sollicitation et $G_r(t)$ la fonction de relaxation retardée provenant du caractère viscoélastique retardé de la contrainte.

4.1.1.2- Spectroscopie mécanique et module complexe

L'application d'une déformation harmonique Une sollicitation harmonique de la forme $\gamma^* = \gamma_0 e^{j\omega t}$ produit, en régime établi, une contrainte harmonique de même pulsation ω mais déphasée : $\sigma^* = \sigma_0 e^{j(\omega t + \delta(\omega))}$

Le module de cisaillement complexe s'écrit :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{j\delta(\omega)} \quad (\text{III.4.4})$$

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + j G''(\omega) = \frac{1}{J^*(\omega)} \quad (\text{III.4.5})$$

La partie réelle $G'(\omega)$ du module complexe est appelé module de conservation; il représente le caractère élastique du fluide. De même la partie imaginaire $G''(\omega)$ est appelé module de perte, qui représente le caractère visqueux du fluide.

Par analogie avec la définition de la viscosité du liquide de Newton, la viscosité complexe est le rapport de la contrainte complexe à la vitesse de déformation complexe :

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{j\omega} = \eta'(\omega) - j\eta''(\omega) \quad (\text{III.4.6})$$

La complaisance complexe en cisaillement peut s'écrire :

$$J^*(\omega) = \frac{\gamma^*}{\sigma^*} = \frac{\gamma_o}{\sigma_o} e^{-j\delta(\omega)} \quad (\text{III.4.7})$$

On définit alors la complaisance complexe retardée par $J_r^*(\omega)$:

$$J^*(\omega) = \left[J_g + \frac{1}{j\omega\eta_o} + J_r^*(\omega) \right] = J'(\omega) - jJ''(\omega) \quad (\text{III.4.8})$$

4.1.1.3- Fluage

L'application d'une contrainte σ_o constante et instantanée au temps $t = 0$, provoque une déformation transitoire et retardée $\gamma(t)$. Le rapport entre la déformation transitoire et la contrainte constante définit la fonction de fluage $J(t)$:

$$\gamma(t) = \left[J_g + \frac{t}{\eta_o} + J_r(t) \right] \sigma_o \text{ et } J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_o} \quad (\text{III.4.9})$$

J_g est la complaisance instantanée associée au caractère purement élastique de la déformation aux temps très courts. Le terme t/η_o est lié au caractère purement visqueux de la déformation aux temps longs. Enfin, $J_r(t)$ est la fonction de fluage retardée provenant du caractère viscoélastique retardé de la déformation.

On utilise souvent dans la littérature, le modèle de Kelvin-Voigt généralisé [Durán *et al.* (2000), Bekkour *et al.* (2002)]. Il est constitué par l'association en série d'un liquide de Maxwell (η_o, J_o) et d'un certain nombre de solides de Kelvin-Voigt (η_i, J_i). La fonction de fluage de cette association en série est égale à la somme des fonctions fluages des divers éléments, elle s'écrit sous la forme [Couarraze et Grossiord (2000)]:

$$f(t) = J_o + \frac{t}{\eta_o} + \sum_{i=1}^n J_i (1 - e^{-t/\theta_i}) \quad (\text{III.4.10})$$

Où $\theta_i = \eta_i J_i$ est le temps de retard du $i^{\text{ème}}$ solide de Kelvin-Voigt et n est le nombre de solides de Kelvin-Voigt.

4.1.2- Mesure des propriétés viscoélastiques

4.1.2.1- Essai de fluage

On a reproduit sur la figure (III.4.1a) les résultats de fluage obtenus par Durán *et al.* (2000) dans le cadre de leur étude du comportement rhéologique des suspensions de Na-montmorillonite (5%) à différentes valeurs de pH. Les essais de fluage ont été réalisés en appliquant une contrainte constante (suffisamment faible pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire, $\tau_o = 0,2 Pa$) pendant un

temps $t = 120$ secondes et en enregistrant l'évolution au cours du temps de la complaisance élastique, ou déformation par unité de contrainte, $J(t) = \gamma(t)/\tau$. A $t = T$, la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la recouvrance (fig. (III.4.1a)). Pour modéliser la viscoélasticité des suspensions argileuses, Durán *et al.* (2000) ont appliqué le modèle de Kelvin-Voigt [fonction fluage Eq. (III.4.10)]. Les courbes de fluage de la figure III.4.1a comprennent trois parties : (i) Une variation instantanée à $t = 0$, d'amplitude J_0 : élasticité instantanée. (ii) Une variation assez rapide au cours du temps correspondant à l'élasticité retardée des différents solides de Kelvin-Voigt. (iii) Une variation linéaire de pente $1/\eta_0$ correspondant à un régime d'écoulement permanent.

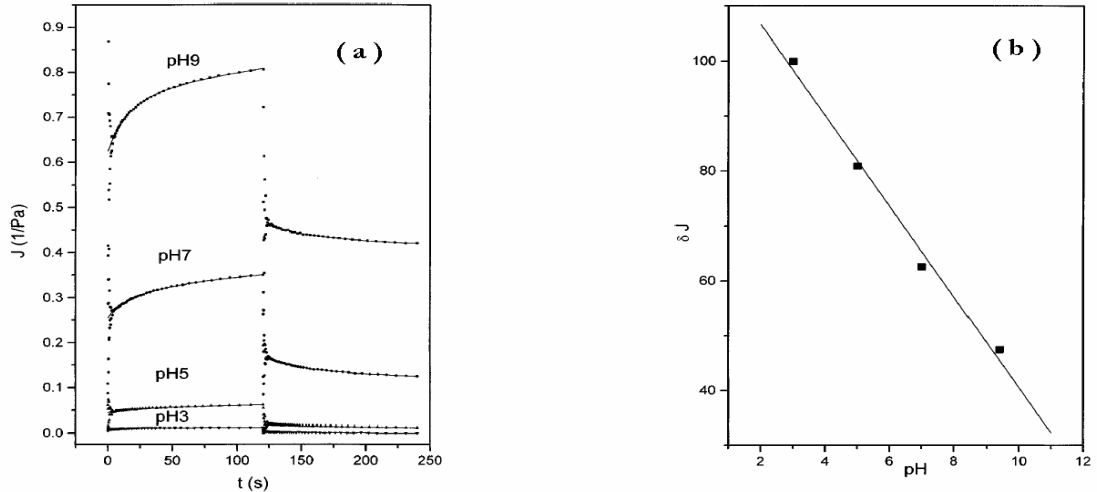


Fig. III.4.1- a) La fonction complaisance $J(t)$ en fonction du temps et pH. b) Taux de recouvrance ΔJ en fonction du pH calculés en utilisant les données présentées en (a) [Durán *et al.* (2000)]

Pour quantifier l'effet de pH sur la viscoélasticité des suspensions de montmorillonite, Durán *et al.* (2000) ont calculé le taux de recouvrance ΔJ atteint par la suspension après l'annulation de la contrainte en utilisant la relation :

$$\Delta J = 100 \frac{J(120) - J(240)}{J(120)} \quad (\text{III.4.11})$$

$J(120)$ et $J(240)$ représentant la valeur de la complaisance à la fin des courbes de retard et de recouvrance, respectivement. On parle d'un comportement solide lorsque $\Delta J \approx 100\%$, et d'un comportement fluide lorsque $\Delta J \approx 0\%$. Sur la figure (III.4.1b), Durán *et al.* (2000) ont montré que la suspension de montmorillonite de sodium passe d'un état solide élastique à un état quasi fluide lorsque le pH augmente de 3 à 10.

Bekkour *et al.* (2002) ont obtenu un comportement de solides viscoélastiques pour des suspensions de bentonite à des concentrations massiques allant de 6 à 10%. Nous avons reproduit sur la figure (III.4.2a) leurs résultats de fluage sur des suspensions de 6, 7, 8 et 10% de bentonite. Ces auteurs ont proposé un schéma équivalent au comportement observé en se basant sur l'association en série de deux solides de Kelvin-Voigt et un liquide de Maxwell (fig. (III.4.2a)). C'est le modèle de Kelvin-Voigt généralisé, il est présenté par l'équation (III.4.10).

Afin de mettre en évidence ce comportement, Bekkour *et al.* (2002) ont entrepris l'analyse des spectres des temps de retard. Dans cette analyse, la fonction de fluage est considérée comme le résultat d'une distribution continue des modules de complaisances. Le fluide sera représenté par une série d'un nombre infini d'éléments de modèles de Kelvin-Voigt (i tendant vers ∞ dans l'équation (III.4.12)). Cette représentation décrit un modèle très proche du fluide réel [Leaderman (1958), Barry (1975), Ferry (1980), Tschoegl (1997)]. Nous aurons donc un spectre continu des temps de retard. Si nous

posons $J(\theta)$ la somme des complaisances des modèles élémentaires dont les temps de retard sont compris entre θ et $\theta+d\theta$, l'équation (III.4.10) devient :

$$f(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \int_0^{\infty} J(\theta) (1 - e^{-t/\theta}) d\theta \quad (\text{III.4.12})$$

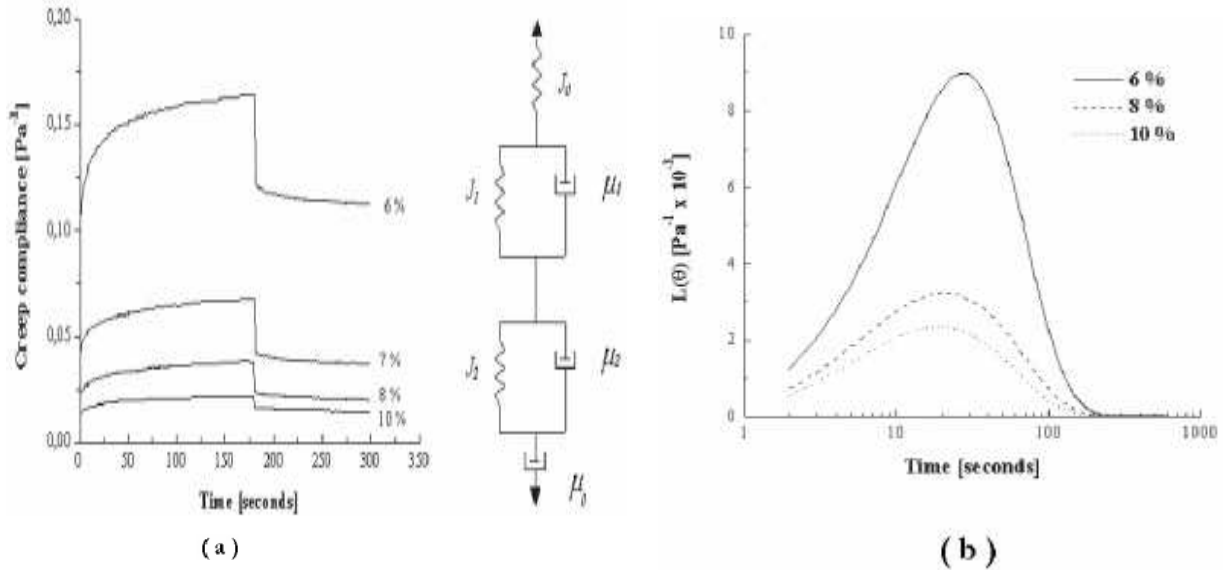


Fig. III.4.2- a) La fonction complaisance $J(t)$ en fonction du temps et le modèle analogique équivalent (suspensions de bentonite de 6,7,8 et 10%). b) Distribution de temps de retard pour 6,8 et 10% de bentonite [Bekkour *et al.* (2002)].

Les évolutions seront plus visibles en prenant une échelle logarithmique par rapport au temps et nous obtenons dans ce cas:

$$f(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \int_0^{\infty} L(\theta) (1 - e^{-t/\theta}) d(\ln \theta) \quad (\text{III.4.13})$$

Où $L(\theta)$ est une fonction avec une dimension de complaisance. Elle nous permet d'obtenir la représentation de la viscoélasticité du matériau étudié, spécialement lorsque les essais de déformation retardée s'effectuent à contrainte constante. Il n'est pas possible d'obtenir expérimentalement les valeurs de la fonction $L(\theta)$; pour remédier à ce problème, on utilise des approximations différentielles ou de différences finies [Tschogel (1997)]. De la même façon, Bekkour *et al.* (2002) ont utilisé une méthode d'approximation du premier ordre pour calculer la fonction $L(\theta)$ (fig. III.4.2b) :

$$L(\theta) = \frac{d}{d(\ln t)} \left(f(t) - \frac{t}{\eta_0} \right) \quad (\text{III.4.14})$$

Pour obtenir la courbe qui traduit l'équation (III.4.14), les auteurs ont tracé d'abord la partie élastique de la complaisance ($f(t) - t/\eta_0$) en fonction de $(\ln t)$. En utilisant les gradients de cette dernière quantité, les auteurs ont pu présenter un spectre continu qu'on a reproduit sur la fig. III.4.2b pour des suspensions de 6, 8 et 10 % de bentonite.

Les courbes en forme de cloche (fig. III.4.2b) ont un maximum sans qu'une dérive claire des spectres soit observée. Ce qui se traduit par une évolution similaire de la structure des trois concentrations de bentonite [Bonifas (1998)]. D'après Barry (1975), l'interprétation de la décroissance

des pics des spectres est liée à l'augmentation de la consistance et la viscoélasticité du matériau. Cela correspond à la formation d'un plus grand nombre de liaisons entre les particules argileuses en augmentant la concentration de bentonite. Plus tard, les travaux de [Bekkour et al. \(2005\)](#) confirment aussi cette augmentation de consistance avec la concentration de bentonite. D'autre part, [Bekkour et al. \(2002\)](#) relèvent que pour des temps de retard élevés, la fonction $L(\theta)$ tend vers zéro, ce qui indique que l'état de l'écoulement stationnaire est atteint.

4.1.2.2- Essai dynamique

Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude rhéologique des suspensions de bentonite. Souvent, les tests dynamiques prennent une place importante dans ce type de caractérisation en se basant sur l'évolution des modules de conservation et de perte. [Khandal et Tadros \(1988\)](#) ont étudié le module élastique G' dans les suspensions de Na-montmorillonite. Ils ont attribué la valeur élevée de G' à l'association de type bord-face pour la gamme de pH: 5-5,5. Pour des pH plus faibles, les auteurs attribuent la diminution de G' à la formation des associations face-face, due au contenu élevé d'électrolyte. De leur part, en étudiant l'influence de différents électrolytes sur le module G' dans le cas de suspensions de Na-montmorillonite, [Miano et Rabaioli \(1994\)](#) ont associé la structure floculée des suspensions à l'association bord-face. Ils ont également trouvé que l'augmentation de l'électrolyte permet la transition d'un système d'association face-bord à face-face.

[Durán et al. \(2000\)](#) ont réalisé une série d'essais dynamiques à différent pH pour une gamme de fréquences allant de 10^{-2} à 10^2 (Hz). L'amplitude de la contrainte appliquée ($\tau_0=0,2$ Pa) est bien dans la partie de la viscoélasticité linéaire. Les auteurs ont noté que γ_c , la déformation maximale atteinte par le système est reliée à l'énergie de cohésion (E_c) dans la structure floculée par la relation suivante [[Ramsay et al. \(1978\)](#), [Tadros \(1996\)](#)]:

$$E_c = \frac{1}{2} G' \gamma_c^2 \quad (\text{III.4.15})$$

Nous avons reproduit sur la figure III.4.3a la variation de G' en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée, pour différentes valeurs de pH. La fréquence a été fixée à 1 Hz. En utilisant les résultats de la figure, [[Durán et al. \(2000\)](#)] ont facilement relevé la gamme d'amplitude de la contrainte appliquée τ_0 où G' est constante. Cette zone décrit la viscoélasticité linéaire du système.

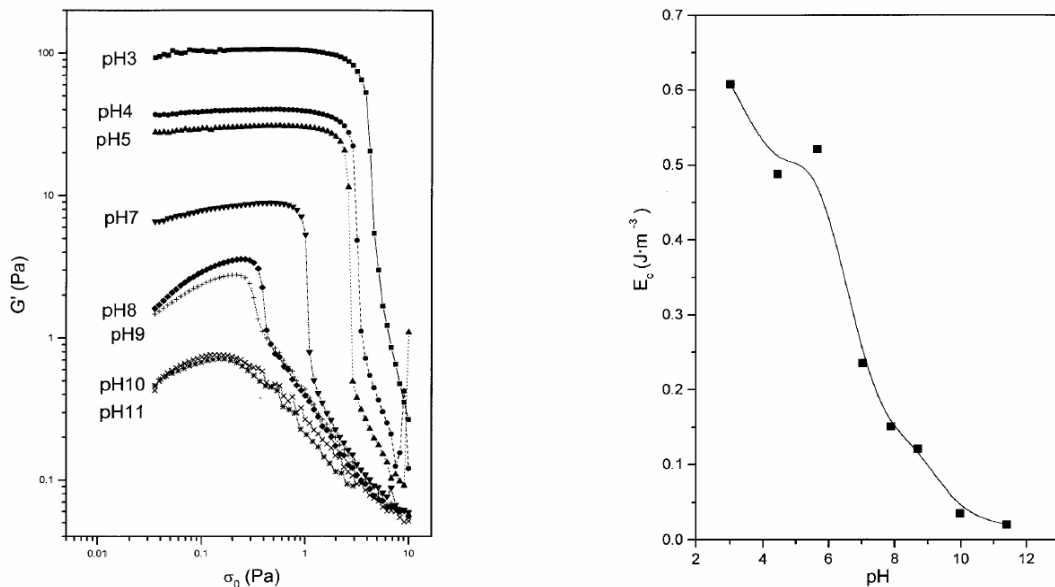


Fig. III.4.3- : Essais d'oscillation effectués sur des suspensions de Na-montmorillonite (5%), a) module G_c en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée, pour différentes valeurs de pH et fréquence fixée à 1Hz. b) Energie de cohésion (par unité de volume d'agrégat) en fonction du pH [[Durán et al. \(2000\)](#)].

On peut remarquer aussi que la contrainte maximale qu'on peut appliquer sans sortir du domaine linéaire est autant plus grande que le pH diminue. Plus le milieu est basique (pH élevés), plus la structure est facile à briser. C'est à ce niveau que toutes les interactions électrostatiques sont répulsives. Cependant, la composante élastique du module complexe décroît de deux décades en augmentant le pH de 3 à 10. Ce qui confirme la diminution de rigidité de la structure gel pour les particules d'argile dans un milieu basique.

Il est aussi intéressant de noter que les essais dynamiques et de fluage conduisent pratiquement au même type de caractérisation rhéologique. Cela est vérifiable expérimentalement, comme on vient de le voir sur le travail de [Durán et al. \(2000\)](#); mais aussi discutable mathématiquement, comme la transformation des données de fluage à des fonctions d'oscillation réalisée par [Bekkour et al. \(2002\)](#) sur des suspensions de bentonite.

Récemment, [Allal et al. \(2009a, 2009b\)](#) ont consacré leur étude à la modélisation du module de cisaillement complexe des suspensions de bentonite dont l'objectif principal était d'établir le lien entre la structure fractale de ces suspensions et le module complexe de cisaillement. A partir de la dimension fractale des gels formés par les particules d'argile en interaction dans les suspensions de bentonite, Ils ont modélisé la variation de leurs modules complexes de cisaillement en fonction de la fréquence. Cette étude sera exposée en détail plus loin dans le chapitre V.

4.2- La Thixotropie

4.2.1- Définition

En 1926, le terme « thixotropie » fut introduit dans la littérature pour décrire une transition gel-sol (solide-liquide) de façon isotherme et réversible ou en termes de solidification de solutions concentrées. Quand une dispersion est vigoureusement agitée, cette dernière tend à se liquéfier. Après un temps suffisamment long, ce système retourne à son état original, retrouvant sa rigidité naturelle.

[Goodeve, en 1938](#), élargit la définition et la considère comme étant une diminution réversible et isotherme de la viscosité avec une augmentation de la vitesse de cisaillement, oubliant de mentionner la transformation gel-sol-gel.

[En 1967, Bauer et Collins](#) proposent une définition qui satisfait un nombre de chercheurs travaillant sur le sujet. Un système thixotrope est un système qui possède sous cisaillement une dépendance temporelle, réversible et isotherme de la viscosité.

La thixotropie et l'existence d'une contrainte seuil constituent probablement un des problèmes importants de la rhéologie théorique. Un nombre impressionnant de travaux dans ce domaine n'a pas permis une description satisfaisante du mécanisme qui gouverne ce phénomène.

Un accroissement réversible de la viscosité avec le temps, appelé antithixotropie est moins connu et est souvent confondu avec le phénomène de dilatance. Généralement, la thixotropie et la rhéofluidification d'une part, l'antithixotropie et la dilatance d'autre part, émanent des mêmes changements structuraux.

4.2.2- Origine de la thixotropie

La plupart des chercheurs travaillant sur la thixotropie ont postulé l'existence d'une structure interne associée aux matériaux thixotropes. Un processus microscopique ou moléculaire changeant l'état structurel du système est à la base de tous raisonnements. L'arrangement des particules dispersées forme un réseau particulaire. Pendant le régime transitoire, le nombre de jonctions diminue et après un certain temps caractéristique du système, l'écoulement continu apparaît. Si la source d'énergie responsable de l'écoulement est stoppée, la dispersion retrouve un état de repos. Le mouvement brownien recrée le réseau tridimensionnel initial en favorisant les contacts entre les particules. La dispersion retrouve alors son état solide. Le temps caractéristique associé au processus de restructuration dépend de divers facteurs comme la viscosité du milieu dispersant, le coefficient de diffusion des particules, la concentration ionique et des caractéristiques de l'agent surfacique qui gouverne les forces de répulsion et d'attraction.

La thixotropie apparaît souvent dans des dispersions de plaquettes, caractéristiques des suspensions de bentonite que nous étudierons dans ce mémoire.

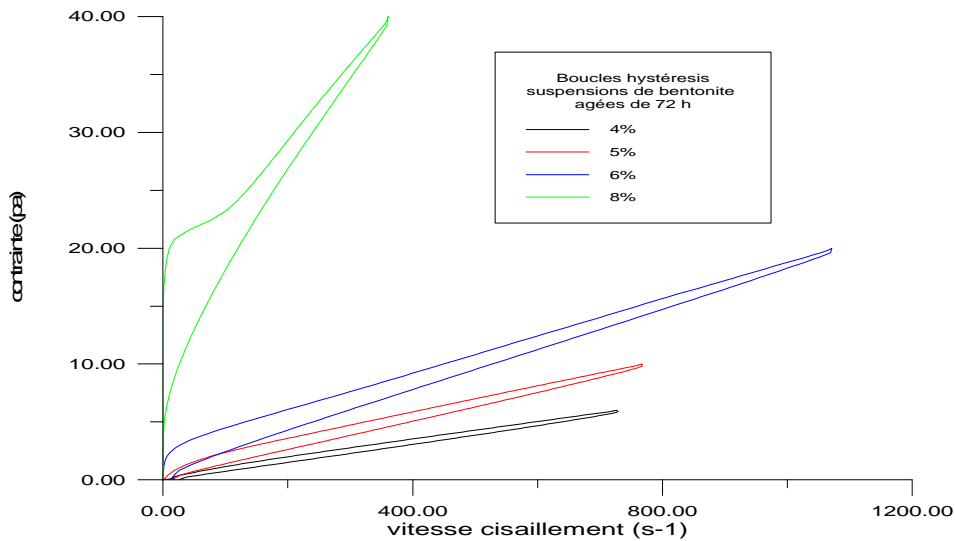


Fig. III.4.4- Courbes d'hystérésis obtenues en utilisant le rhéomètre à contrainte imposée [Gareche *et al.* (2011b)].

En général, ce phénomène est mis en évidence par l'apparition d'une boucle d'hystérésis lors du tracé de la courbe d'écoulement en charge puis en décharge. On parle de comportement thixotrope lorsque la contrainte en décharge est plus faible que celle en charge pour un même taux de cisaillement. La figure (III.4.4) présente une boucle d'hystérésis typique (suspension de bentonite de 4, 5, 6 et 8%). La courbe a été tracée en suivant trois étapes : une montée, un palier et une descente de contrainte. Pour expliquer ce comportement typique dans les suspensions argileuses, il faut s'intéresser de près à la nature rhéofluidifiante du système. Généralement, ce comportement est attribué à la rupture progressive de la structure établie par les particules de bentonite aux taux de cisaillement croissants. La rupture d'un réseau physique tridimensionnel se fait en entités de plus en plus petites. Cette rupture diminue progressivement la quantité d'eau piégée par le réseau et, par conséquent, la viscosité apparente de la suspension diminue aussi. La reconstruction de ce réseau, c'est à dire le retour des particules à des positions de minimum d'énergie libre, se fait progressivement au cours du temps sous l'action du mouvement brownien. Lors de la décharge progressive, les contraintes mesurées sont plus faibles si les interactions détruites n'ont pas eu le temps de se rétablir [Callaghan et Ottewill (1974)].

L'antithixotropie ou rhéopexie est le contraire de la thixotropie, dans le sens où la viscosité augmente avec le temps pour une vitesse de cisaillement constante. Ce phénomène est généralement irréversible. Les collisions dues au mouvement brownien peuvent avoir deux effets opposés. L'un est de mettre les particules en contact afin de promouvoir la construction de la structure, l'autre est de détruire les flocculats déjà existants. Aussi, dépendant de la balance entre les forces d'interactions et les effets du mouvement brownien, les systèmes peuvent être thixotropes ou antithixotropes.

D'autre part, Lagaly (1989) observe également un comportement antithixotrope à de faibles taux de cisaillement pour des suspensions de bentonite. D'après cet auteur, les faibles taux de cisaillement aident à la restructuration du réseau de charges sans toutefois présenter de mécanisme responsable de cette restructuration. Il est à noter que ce même comportement est pratiquement, toujours vérifiable si on réalise des essais sur des suspensions déstructurées à faible taux de cisaillement.

Dans la littérature, deux mécanismes de formation de gel des montmorillonites sont proposés : [Van Olphen (1951, 1964 et 1977)] attribue ce gel à l'attraction électrostatique entre les charges négatives de la face et les charges positives des bords de la particule. Par contre, [Norris (1954), Callaghan *et al.* (1974)], la formation du gel est due à la répulsion électrostatique de la double couche (face-face et bord-bord).

Benna *et al.* (1999) ont mené une étude sur trois types de montmorillonites purifiées en faisant varier le pH du milieu. Ils ont déduit que différentes types d'interaction entre les particules d'argile (structure en château de cartes bord-bord, bord-face ou face-face) dépende de la valeur de pH.

Pour notre part, nous avons pu vérifier le caractère thixotrope des suspensions de bentonite pour des concentrations relativement [4, 5, 6, et 8%] (voir fig. III.4.4). Cette étude expérimentale sera détaillée dans la deuxième partie du manuscrit, ainsi que les différents modèles pour la description de ce type de comportement.

4.2.3- Théorie en présence

Les considérations théoriques du processus de destruction et de recouvrance de la structure ainsi que la connaissance des équations constitutives devraient nous permettre de mieux comprendre la nature du phénomène de thixotropie. Plusieurs approches ont été suivies pour le développement théorique de la thixotropie basée sur :

- La théorie de la mécanique des milieux continus
- L'analyse micro structurelle
- La théorie de la viscoélasticité non linéaire
- L'analyse fractale et lois d'échelle
- La cinétique structurelle

4.2.3.1- La théorie de la mécanique des milieux continus

Cette approche permet d'obtenir des équations constitutives qui relient le tenseur de contraintes au tenseur des déformations ainsi que leurs dérivées. La théorie mathématique de la viscoélasticité est issue d'une démarche de ce type, et prend compte l'histoire du matériau. La plupart des modèles les plus prometteurs sont fondés sur la théorie du réseau moléculaire qui considère que le matériau est un réseau temporaire de chaîne en interaction.

Green et Rivlin en 1957 ont utilisé une équation constitutive reliant le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations dépendants du temps. La théorie moderne de la viscoélasticité non linéaire que nous étudierons ultérieurement dérive de ce même auteur.

Malheureusement, cette approche reste limitée. Certaines simplifications valables en rhéologie stationnaire des polymères ne sont pas toujours justifiées, certains matériaux thixotropes comme des solides à bas cisaillement et comme des liquides à haut cisaillement. De plus à l'arrêt de l'écoulement, la structure se recomposant met en jeu des interactions à larges rayons d'action qui invalident le principe d'action local, postulant que la réponse à une déformation d'un point matériel ne dépend que de la déformation de ce point.

4.2.3.2- Analyse microstructurelle

L'approche de la mécanique continue n'est pas la seule possible. L'analyse microstructurelle prend en compte précisément la microstructure contrairement à la cinétique structurelle qui l'utilise de manière globale comme nous le verrons plus loin. Cependant, seules les structures les plus simples ont ainsi pu être caractérisées.

En 1973, Ruckenstein *et al.* d'une part, et Weyman *et al.* d'autre part, ont travaillé respectivement sur des solutions de polymères et des agrégats sphériques, mais aucun d'eux ne rend compte de l'existence d'une contrainte seuil.

Chaffey en 1976, fait une analyse comparative des différents modèles structuraux.

A ce jour, les principales difficultés de ces modèles résident dans la description incomplète de la structure détaillée du matériau thixotrope.

4.2.3.3- Théorie de la viscoélasticité non linéaire

L'existence de matériau viscoélastiques et thixotropes n'est plus à mettre en doute. Il est démontré que le mécanisme de la thixotropie peut être décrit mathématiquement par les théories non linéaires de la viscoélasticité.

Tous ces modèles sont fondés sur le principe de superposition de Boltzmann. Celui-ci est à un instant donné, la limite d'une somme infinie d'incrément de contrainte qui se sont succédés à tous les instants précédents et qui sont affectés d'un coefficient de mémoire. La valeur de la contrainte n'est donc pas seulement déterminée par la valeur de la déformation mais aussi par son histoire antérieure. L'hypothèse de l'existence de ces fonctions mémoire est le point de départ, aussi bien de la théorie de la viscoélasticité linéaire que la théorie de la viscoélasticité non-linéaire. Cette dernière, est mathématiquement plus complexe, mais plus générale, n'est pas restreinte aux faibles déformations comme l'est la théorie linéaire. La transition vers un régime non-linéaire s'accompagne le plus souvent d'une modification structurelle à partir d'un certain seuil de déformation.

La théorie générale donne une relation intégrale entre le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations telle que :

$$\sigma_{ij}(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t(\gamma)) \gamma_{kl}(t-t') dt' \quad (\text{III.4.16})$$

Où $M(t,t(\gamma))$ est la fonction mémoire dépendant du temps et de la dépendance en temps de la déformation appliquée au matériau. Cette équation est équivalente à une équation constitutive différentielle du type :

$$\sum a_n \frac{d^n \sigma}{dt^n} = \sum b_m \frac{d^m \gamma}{dt^m} \quad (\text{III.4.17})$$

Avec a_n et b_m fonction de γ .

Bernstein *et al.* en 1963, ont développé un modèle général ou pour un cisaillement simple, il n'y a pas d'interaction entre les réponses des différents échelons de déformation, même si le module de relaxation est une fonction non linéaire de l'amplitude de ces échelons.

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t', \gamma(t)) \gamma(t') dt' \quad (\text{III.4.18})$$

Citons les travaux de Wagner de 1975 à 1979, développa ce type de théorie étendue au cas tridimensionnel ainsi que, Larson (1985), Doi et Edward (1986), Larson (1987) soit par le biais de la mécanique des milieux continus, soit par la prise en compte plus détaillée de l'aspect structurel des systèmes étudiés.

En 1985, Steller propose une fonction mémoire qui dépend des dérivées par rapport au temps du tenseur de Cauchy. Cette fonction ne dépend plus de la déformation, mais de la vitesse de déformations.

Un grand nombre de modèles ont été par ailleurs proposés qui différent les uns des autres par la forme de la fonction mémoire.

La zone de viscoélasticité linéaire est donc caractérisée en oscillation par l'indépendance des modules élastiques (G') et visqueux (G'') en fonction de la déformation. On considère alors, que la mesure ne perturbe pas la microstructure du matériau. Lorsque l'on excède une certaine déformation critique, G' et G'' deviennent alors dépendants de la déformation. Ce domaine est donc appelé zone viscoélastique non-linéaire. On observe alors que le signal de réponse mesuré n'est plus sinusoïdal comme le montre la figure III.4.5, mais possède plusieurs harmoniques.

La zone viscoélastique non-linéaire est généralement attribuée à un changement de structure du matériau induit par l'écoulement. Notons cependant que des signaux non sinusoïdaux ont été également observés dans le cas de glissement à la paroi.

L'existence de signaux déformés a été rapportée pour la première fois dans le cas de matériaux possédant des contraintes seuil. En 1970, Onogi *et al.* ont observé et mesuré les différentes harmoniques de la contrainte durant des mesures en oscillation sur des suspensions de noir de carbone dans une solution de polystyrène. Des résultats similaires ont été obtenus par Komatsu *et al.* (1973) dans le cas d'émulsions semi-solides. Les auteurs ont attribué cette non-linéarité à la contrainte seuil.

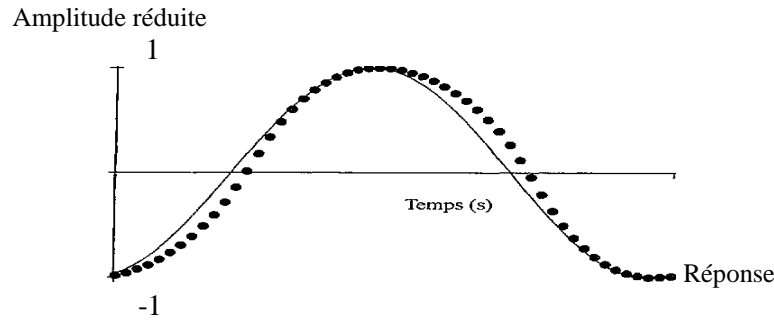


Fig.III.4.5- Signaux réduits de la contrainte imposée et de la déformation en fonction du temps à 1 Hz et 860 Pa. pour une suspension de fumée de silice dans de l'huile de paraffine à 8.2 % en masse [Yziquel (1998)].

En 1987, Prud'homme et Yoshimura étaient les premiers à modéliser, la forme des signaux, à l'aide du modèle d'Oldroyd. La viscoélasticité non linéaire est également observée pour des systèmes sans contrainte seuil comme les polymères fondus. Dans ce cas, la forme non sinusoïdale des signaux à grande amplitude de déformation est également attribuée à la modification de la microstructure par l'écoulement. Giacomini et Oakley (1992) ont appliqué l'équation de Marucci *et al.* (1973) pour décrire la forme de ces signaux. Le modèle de Phan Thien Tanner (1977) permet également de décrire la viscoélasticité non-linéaire en introduisant le concept de déformation non affine par l'intermédiaire d'un facteur de glissement.

Gadala-Maria et Acrivos (1980) ont également observé un comportement viscoélastique non linéaire pour des suspensions concentrées de particules non interactives de polystyrène dispersées dans de l'huile de silicone dans le cas d'induction de structure à grande déformation. Ce phénomène a également été observé par Cotton (1998) sur des suspensions de particules très concentrées de polypropylène de 10 μm de diamètre dans une matrice de polybutène.

En 1988, Yoshimura et Prud'homme ont démontré que le glissement à la paroi du matériau étudié entraîne également l'apparition de signaux déformés similaire à ceux prédits par le modèle d'Oldroyd modifié. Hatzikiriakos et Dealy (1991) ont observé le même phénomène dans le cas des polymères fondus. Mais contrairement au cas où la déformation de la forme du signal est due à la modification de la structure induite par l'écoulement, Graham (1995) et Reimers et Dealy (1996) ont obtenu des harmoniques pairs dans le signal de réponse. Dans le cas de glissement à la paroi, le signal déformé n'est pas forcément symétrique.

La viscoélasticité non-linéaire est caractérisée par la déformation des signaux lors de mesures en oscillation. Cette non-linéarité est reliée dans le cas des suspensions à un changement de la structure induite par l'écoulement. La plupart des modèles cités ci-dessus permettent de décrire ce comportement.

4.2.3.4- Analyse fractale et lois d'échelle

Dans les suspensions complexes, les particules interagissent entre elles pour former une structure invariante par dilatation d'échelle; de telles structures sont dites fractales. La compacité de la structure est donnée par la dimension fractale; celle-ci vaut 1 dans le cas où la structure rectiligne et 3 lorsque le volume est complètement rempli et que le taux de vide est nul. Lorsque les particules s'aggrègent, on ne doit plus considérer la fraction volumique des particules mais celle des agglomérats qui est donnée par la relation suivante:

$$\varphi_{\text{aggl}}(R) = \varphi \left(\frac{R}{a} \right)^{d_f - 3} \quad (\text{III.4.19})$$

Où d_f est la dimension fractale, et R et a le rayon de giration de l'agglomérat et de la particule individuelle respectivement.

Rouw et de Kruif (1989) ont montré que la dimension fractale est indépendante de la concentration de particules et qu'elle ne dépend que du type d'interactions interparticulaire. De nombreuses simulations numériques ont été effectuées pour déterminer la dimension fractale en fonction du type d'interactions. Deux principaux types d'interactions ont été étudiés. Le premier est le DLA (diffusion limited aggregation) qui décrit la diffusion d'une particule vers un agglomérat. Ce type d'interaction peut être élargi à la diffusion d'un agglomérat vers un autre agglomérat (DCA ou diffusion cluster aggregation). Le second type d'interaction est basé sur la théorie des sphères adhésives (CLA ou Chemical Limited Aggregation). Lors de la collision d'une particule ou d'un agglomérat sur un autre agglomérat, il existe une certaine probabilité de former un lien chimique comme un pont hydrogène par exemple. Dans ce cas, la dimension fractale dépend de la polydispersité des particules.

L'accroissement de ces agglomérats peut mener à la formation d'un réseau tridimensionnel de particules ayant le comportement d'un gel (gel colloïdal). Ces gels ayant des propriétés viscoélastiques très similaires à celles des gels de polymères, on peut donc leur appliquer les concepts d'échelle développés par De Gennes (1979). Mall et Russel (1987), Buscall *et al.* (1988), Chen et Russel (1991) ont appliqué ces lois d'échelle pour étudier l'effet des forces interparticulaires sur l'élasticité de suspensions floculées. Ils ont montré que le module élastique peut être exprimé en fonction de la fraction volumique des particules ϕ : $G' \propto \phi^m$. L'exposant de loi de puissance m est relié à la dimension fractale et dépend donc du type d'interaction entre particules. Brown et Ball (1985) ont calculé la valeur de l'exposant ($m = 4 \pm 0.2$) dans le cas CLA. De même, Buscall *et al.* (1988) dans le cas des suspensions de latex et de silice, Khan et Zoeller (1993) dans le cas d'une suspension de fumée de silice dans de l'huile minérale ont obtenu des valeurs similaires ($m = 4 \pm 0,5$). Buscall *et al.* (1988) proposent une relation permettant de relier l'exposant m à la dimension fractale:

$$m = \frac{3 + d_{chem}}{3 - d_f} \quad (\text{III.4.20})$$

Où d_{chem} est un exposant caractéristique d'une longueur chimique. Selon Potanin (1991), le rapport d_f/d_{chem} peut être considéré comme un invariant et pour un réseau tridimensionnel avoir pour valeur 3/2. La valeur de l'exposant m dépend des interactions entre particules.

Chen et Russel (1991) ont montré, grâce à des mesures de diffusion de lumière, pour des suspensions de particules de silice stabilisées stériquement dans de l'hexane, que les forces interparticulaires diminuent avec la température. Ils ont également observé que la valeur de m varie de $3,1 \pm 1,6$ à $7,0 \pm 2,8$ lorsque la température augmente de 20 à 26 °C. Rueb et Zukoski (1997) ont observé le même phénomène avec des suspensions de particules de silice stabilisées stœiquement et suspendues dans de la décaline. Khan et Zoeller (1993) ont constaté que la valeur de m augmente de 4 à 6 lorsqu'ils changent le milieu suspendant non-polaire (huile minérale) pour un milieu fortement polaire (polypropylène glycol) dans une suspension de fumée de silice. Ce changement de solvant a pour conséquence de diminuer les interactions entre particules.

La déformation critique, limite de la non-linéarité lors de mesures en oscillation, suit également une loi d'échelle. La déformation critique, γ_c diminue, lorsque la fraction volumique en particule augmente, suivant une loi de puissance: $\gamma_c \propto \phi^{-1}$, Shih *et al.* (1994) et De Rooij *et al.* (1994) ont obtenu des valeurs de t égales à 2,1 et 2,3 respectivement pour des suspensions de latex. Rueb et Zukoski (1997) ont constaté expérimentalement que la valeur de l'exposant dépend des forces interparticulaires et obtiennent des valeurs variant entre 4 et 0,7 lorsque la température croît de 0 à 4 °C. Inversement, Chen et Russel (1991) ont observé que la valeur de la déformation critique augmente avec la température.

Un peu plus tard, ces lois d'échelle ont été démontrées théoriquement par Potanin *et al.* (1994, 1995) dans le cas des suspensions composées de particules faiblement agrégées. Comme l'a proposé Leonov (1990), ils ont supposé que la contrainte est la somme d'une contribution hydrodynamique liée à l'écoulement des agrégats et d'une contribution attribuable à la structure de ces mêmes agrégats. L'évolution de la structure est déterminée par des équations cinétiques qui tiennent compte de la création et de la rupture des liens entre les particules et les agrégats. Les modèles basés sur la théorie

fractale restent encore peu utilisés et sont très souvent limités à la détermination de la viscosité en cisaillement simple [Potanin *et al.* (1994), Lapassin *et al.* (1996)].

4.2.3.5- Cinétique structurelle

Les travaux sur le comportement thixotrope ayant mis en évidence le caractère structurel de ce phénomène, un grand nombre de théories reprennent cette argumentation.

Le comportement non linéaire, dépendant du temps, peut être décrit par deux équations: la première donne la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour tous les états possibles de structure temporelles, représentés par un paramètre de structure $\lambda(t)$. La seconde est une équation cinétique décrivant l'évolution de la structure.

$$\sigma(t) = f(\dot{\gamma}(t), \lambda(t)) \quad (\text{III.4.21})$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = g(\dot{\gamma}(t), \lambda(t)) \quad (\text{III.4.22})$$

Ce paramètre structurel prend la valeur de 1 pour un état au repos et 0 pour un état destructuré. Il est représentatif du nombre de « ponts » reliant les particules. Ces équations peuvent décrire qualitativement les effets de thixotropie donnée par la relaxation et la formation de la contrainte.

Goodeve en 1938, suggère que le taux de variation du paramètre de structure est proportionnel au cisaillement. Puisque la thixotropie inclut deux facteurs, le temps et le cisaillement, il propose une équation de l'état d'équilibre provenant d'un traitement cinétique de formation et de destruction de la structure. Il introduit un coefficient de thixotropie comme défini par la pente de la courbe $\eta(t)$ à forte vitesse de cisaillement.

Selon Barnes (1997), ces équations cinétiques décrivant l'évolution de la microstructure peuvent toutes s'écrire sous forme:

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1 - \lambda)^b - c\lambda\dot{\gamma}^d \quad (\text{III.4.23})$$

Où λ est une fonction de structure dont les valeurs varient de 0 à 1, et a , b , c et d sont des constantes. Les constantes a et c sont des paramètres cinétiques qui caractérisent la destruction et la reconstruction de la structure. Le paramètre c , selon son signe, est associé à la destruction ou à l'induction de structure sous écoulement.

En 1965, Cheng et Evans présentent leurs travaux sur l'analyse phénoménologique de la thixotropie inélastique. Ils introduisent les deux équations citées précédemment avec :

$$\sigma(t) = \eta(\dot{\gamma}, \lambda) \dot{\gamma} \quad (\text{III.4.24})$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = g(\dot{\gamma}, \lambda) \quad (\text{III.4.25})$$

Ils utilisent une équation différentielle comportant deux fonctions $\alpha(\tau, \dot{\gamma})$ et $\beta(\tau, \dot{\gamma})$ mesurables expérimentalement telles que :

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \alpha(\tau, \dot{\gamma}) + \beta(\tau, \dot{\gamma}) \quad (\text{III.4.26})$$

Pour que ces équations décrivent le comportement thixotrope en relation avec certaines réalités physiques, la contrainte $\tau(t)$ et la fonction $g(\tau, \dot{\gamma})$ sont soumises à certaines restrictions que nous ne décrirons pas ici. Néanmoins, cette théorie qui généralise un certain nombre d'autres modèles, comme ceux de Moore (1959), ne correspond pas à une réelle approche de la structure du matériau [Mewis (1975)].

En 1973, Cheng généralise sa théorie pour des suspensions possédant plusieurs types de structures (microscopiques et moléculaire par exemple). Il introduit plusieurs paramètres de structure λ_i et propose des mesures expérimentales capables de déterminer le nombre de paramètres.

Avant lui, Weyman (1965), Ruckentein et Mewis (1973) avaient déjà envisagé mathématiquement la nature « pluri-structurelle » des systèmes thixotropes.

En 1982, Giesekus propose une équation différentielle constitutive qui décrit un grand nombre de matériaux. Elle dérive de la théorie moléculaire, ce qui permet de donner une signification physique aux paramètres qui apparaissent dans l'équation. Cette équation exclut toutefois l'analyse rhéologique à forte vitesse de cisaillement.

Enfin, en 1983 Quemada propose un modèle simple caractérisant les propriétés élastothixotropes d'un matériau, basé sur l'équation de Maxwell, puis en 1984, il étend ce dernier au modèle de Maxwell généralisé à trois éléments (modèle de Maxwell Jeffrey non linéaire) décrit par l'équation suivante :

$$\frac{1}{G(\lambda)} \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\sigma}{\eta(\lambda)} = \dot{\gamma} + t_0(\lambda) \frac{\partial \dot{\gamma}}{\partial t} \quad (\text{III.4.27})$$

G , le module d'élastique et t_0 le temps de relaxation sont des fonctions de λ . La validité de ce modèle n'a pas encore été démontrée expérimentalement.

Ce matériau possède une viscosité structurelle $\eta(\lambda)$, un module d'élasticité $G(\lambda)$ et t_0 le temps de relaxation, dépendant de la variable de structure λ , elle-même gouvernée par l'équation cinétique décrivant l'équilibre dynamique du système.

Sous conditions instationnaires, la solution générale de cette équation prendra la forme :

$$\lambda = \lambda(t, \dot{\gamma}(t)) \quad (\text{III.4.28})$$

Ce modèle a le caractère d'un modèle général qui, sous conditions stationnaires est capable de décrire soit le comportement rhéofluidifiant soit le comportement dilatant, et sous conditions instationnaires fournit la variation temporelle de la viscosité du système étudié [Berthier (1991)].

De Kee *et al.* (1983) ont également utilisé un modèle structural pour décrire le comportement rhéologique en cisaillement simple de fluides alimentaires comme la mayonnaise ou le yogourt. La fonction de structure est obtenue en résolvant l'équation cinétique suivante:

$$\frac{d\lambda}{dt} = -c \dot{\gamma} (\lambda - \lambda_e)^n \quad (\text{III.4.29})$$

Où c et n sont des constantes. La contrainte en cisaillement simple est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma(\lambda) = \lambda \left(\pm \sigma_0 - \dot{\gamma} \sum_p \eta_p \exp(-t_p \dot{\gamma}) \right) \quad (\text{III.4.30})$$

σ_0 est la contrainte seuil, η_p et t_p , la viscosité et le temps caractéristiques respectivement.

De Kee et Chan Man Fong (1994) ont proposé une autre relation basée sur le modèle de Maxwell pour prédire le comportement viscoélastique de fluides thixotropes et rhéoépaississants:

$$\sigma + t_m \frac{\delta \sigma}{\delta t} = \eta_m \dot{\gamma} \quad (\text{III.4.31})$$

Où λ_m , η_m sont respectivement un temps et une viscosité caractéristiques du système et $\delta / \delta t$ la dérivée de Gordon-Schowalter donnée par la relation suivante:

$$\frac{\overline{\delta} \sigma}{\overline{\delta} t} = \frac{D \sigma}{Dt} - L \cdot \sigma - \sigma \cdot L^+ \quad (\text{III.4.32})$$

avec $L = \text{div } v - \dot{\gamma} \zeta / 2$

Où ζ est un paramètre de glissement empirique. Ces relations permettent de prédire l'existence de maximum des contraintes lors de tests en accroissement des contraintes et un maximum de contraintes normales pour des mesures de contraintes normales à cisaillement constant.

Leonov (1990) a développé un modèle permettant de décrire les phénomènes de contrainte seuil et de thixotropie dans les polymères chargés. Il a supposé que la contrainte totale possède deux contributions : la première due aux interactions entre les particules est caractérisée par une contribution viscoélastique σ_e , la seconde contribution provient des forces hydrodynamiques σ_m , et ne dépend donc que de la viscosité de la matrice et de la fraction massique de particules:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_m \quad (\text{III.4.33})$$

La contribution du milieu suspendant est décrite par le modèle de Leonov développé pour les polymères homogènes. La contrainte viscoélastique est décrite en termes de destruction et reconstruction d'agrégats. Leonov a proposé une équation cinétique qui dépend du tenseur des taux de déformation pour décrire l'évolution de la microstructure. Le modèle proposé est capable de décrire les effets thixotropiques lors de tests en accroissement des contraintes et en relaxation. La validité du modèle a été vérifiée en cisaillement simple (viscosité et première différence de contraintes normales) et en déformation élongationnelle avec des résultats expérimentaux obtenus par Tanaka et White (1980) pour des suspensions de particules de noir de Carbone dans du polystyrène et Suetsugu et White (1984) avec du polystyrène chargé de carbonate de calcium. Coussot *et al.* (1993) ont modifié le modèle de Leonov dans le but de l'appliquer aux polymères de faibles masses moléculaires dont la viscosité est newtonienne. La contribution du milieu suspendant est donnée par une relation simple du type Krieger-Dougherty, $\sigma_m = \eta_m(\varphi) \dot{\gamma}$. Coussot *et al.* ont proposé de décrire la contribution viscoélastique due aux interactions entre particules par un modèle du type Maxwell:

$$\frac{1}{G} \frac{\partial \sigma^e}{\partial t} + \frac{\sigma^e}{\eta(\lambda)} = \dot{\gamma} \quad (\text{III.4.34})$$

Où G est le module élastique et $\eta(\lambda)$ la viscosité qui dépend de la fonction de structure λ . La fonction de structure est proportionnelle aux nombres de liens entre les particules et varie entre 0, lorsque la suspension est complètement structurée, et 1 dans le cas où la structure est complètement détruite. Elle est obtenue en résolvant l'équation cinétique suivante:

$$\chi(\lambda, \dot{\gamma}) \frac{\partial \lambda}{\partial t} + \frac{1 - \lambda}{t_0} = \lambda \frac{\dot{\gamma}}{\gamma_c} \quad (\text{III.4.35})$$

χ est une fonction cinétique empirique qui dépend de la fonction de structure et de la vitesse de cisaillement, t_0 un temps caractéristique de la suspension et γ_c , une déformation critique.

La viscosité de structure et la fonction de structure sont reliées par:

$$\eta(\lambda) = n \frac{\eta_p}{\lambda^{1-n} - 1} \quad (\text{III.4.36})$$

Où η_p est une viscosité caractéristique et n un paramètre empirique.

En cisaillement simple et en régime permanent, les équations (III.4.32) et (III.4.35) se réduisent au modèle de Bingham dans le cas où $n = 0$. Coussot *et al.* (1993) ont montré que ce modèle permet de décrire le comportement rhéologique de suspensions concentrées de graisse et de bentonite dispersée dans l'eau possédant un caractère thixotrope et une contrainte seuil. La validité de ce modèle n'a pas été démontrée dans le cas de mesures en mode oscillatoire. Les auteurs ont toutefois montré que le modèle est capable de décrire qualitativement la forme des signaux en oscillation dans la zone viscoélastique non-linéaire.

Le comportement viscoélastique de certaines suspensions est similaire à celui des polymères fondus. Watanabe *et al.* (1996) ont utilisé le modèle K-BKZ pour décrire le comportement rhéologique en régime permanent et transitoire de suspensions concentrées de silice sub-micronique dans un mélange d'éthyle glycol et de glycérine. Le modèle de K-BKZ modifié par Larson (1988) est donné par l'équation constitutive suivante:

$$\sigma(t, \gamma) = \eta_{\infty} \dot{\gamma}(t) + \int_{-\infty}^t \frac{\partial G(t-t')}{\partial t} m(\gamma) dt' \quad (\text{III.4.37})$$

Pour $t > 0$, $G(t)$ est le module de relaxation et $m(\gamma)$ la fonction mémoire : car la fonction de relaxation $G(t, \gamma)$ peut être séparée en deux fonctions indépendantes:

$$G(t, \gamma) = G(t) m(\gamma) \quad (\text{III.4.38})$$

$G(t, \gamma)$ peut être obtenu expérimentalement grâce à des mesures de relaxation des contraintes. Dans la zone linéaire, à faible déformation, le module de relaxation est indépendant de la déformation $G(t, \gamma) = G(t)$; on peut donc en déduire pour des déformations supérieures la fonction mémoire.

Le modèle proposé par De Kee et Chan Man Fong (1994) et le modèle K-BKZ permettent de caractériser le caractère viscoélastique non-linéaire des suspensions, mais ne tiennent pas compte de l'existence éventuelle d'une structure à faible déformation. Seul le modèle de Coussot *et al.* (1993) permet de décrire le comportement de type solide élastique à faible déformation caractéristique des suspensions composées de particules fortement interactives en plus des autres propriétés. Dans ce modèle comme dans celui proposé par De Kee et Chan Man Fong (1994), la viscoélasticité non linéaire est associée à l'évolution de la structure dans le temps et sous écoulement. De Kee et Chan Man Fong (1994) introduisent également l'hypothèse de déformation non affine en utilisant la dérivée de Gordon Schowalter qui a pour conséquence d'amplifier le caractère viscoélastique non-linéaire.

4.2.4- Mesure des effets thixotropes

4.2.4.1- Courbes d'écoulement

La thixotropie peut être estimée à partir des rhéogrammes réalisés en rampes de palier croissants puis décroissants de gradients de vitesse (courbe d'écoulement $\tau = f(\dot{\gamma})$, par l'amplitude de l'hystérésis). En effet, on dit que plus l'aire contenue entre les deux courbes de montée et descente est grande, plus le matériau est thixotrope. [Mewis (1979), Barnes (1997), Coussot (1997, 2005b), Jarny (2004)].

4.2.4.2- Pics de contrainte

La thixotropie étant d'origine structurelle, la structure du matériau évolue avec le temps de repos appliqué. Cette structure formée va augmenter le niveau du seuil d'écoulement du matériau. Le test rhéométrique permettant de mesurer l'évolution de la structure dans ce cas se base sur la réponse temporelle en contrainte à un gradient de vitesse imposé identique pour différents temps de repos appliqués. Ces courbes dites de redémarrage font apparaître des pics de contrainte dont le niveau augmente. L'évolution de la contrainte maximum atteinte avec les temps de repos appliqués est alors

représentative de la cinétique de structuration du matériau au repos et donc de la thixotropie de ce dernier.

Pour exemple, ce type de mesures est réalisé pour estimer la thixotropie des fluides de forage. En effet, en réalisant à deux temps de repos différents les mesures de la contrainte maximale atteinte en appliquant un gradient de vitesse assez élevé pour permettre l'écoulement du fluide, l'opérateur de forage peut estimer la cinétique de structuration de la boue de forage et ainsi modifier la formulation du fluide si nécessaire [Garcia et Parigot (1981), Nguyen and Boger (1983, 1985)]. Ces mesures sont détaillées au chapitre V.1.

4.2.4.3- Fluage

Pour mesurer la thixotropie avec précision lors de mesures rhéologiques conventionnelles, il est possible de réaliser des mesures en fluage. Le fluage consiste à partir d'un état déstructuré puis à appliquer une contrainte. On mesure alors les évolutions au cours du temps soit de la viscosité, soit du gradient de vitesse. Lorsque la contrainte appliquée est en dessous du seuil d'écoulement apparent du matériau étudié, la viscosité, par exemple, augmente. Ceci est le signe de changements structuraux (tous problèmes rhéométriques mis à part), donc de la thixotropie. La mesure en fluage est donc efficace mais peut cependant être fastidieuse lorsque les systèmes ont des temps de structuration très longs.

Des problèmes de séchage ou de sédimentation peuvent apparaître pendant le temps expérimental nécessaire à la mesure, faussant alors les données. Un exemple de telles mesures est donné sur la figure III.4.6 qui représente la viscosité apparente au cours du temps pour différentes contraintes appliquées. Les courbes obtenues à partir de mesures pour des contraintes appliquées autour de la contrainte seuil apparente du matériau se séparent en deux ensembles: pour les contraintes appliquées supérieures à la contrainte seuil, les courbes tendent vers une valeur de viscosité finie, le matériau s'écoule, la déstructuration sous cisaillement prend l'ascendant sur la structuration. Pour des contraintes appliquées inférieures à la contrainte seuil, la viscosité diverge montrant alors que la structuration domine l'écoulement qui va s'arrêter. Ce phénomène est appelé bifurcation de viscosité [Coussot *et al.* (2002b, 2002c)] et peut revêtir des aspects complexes.

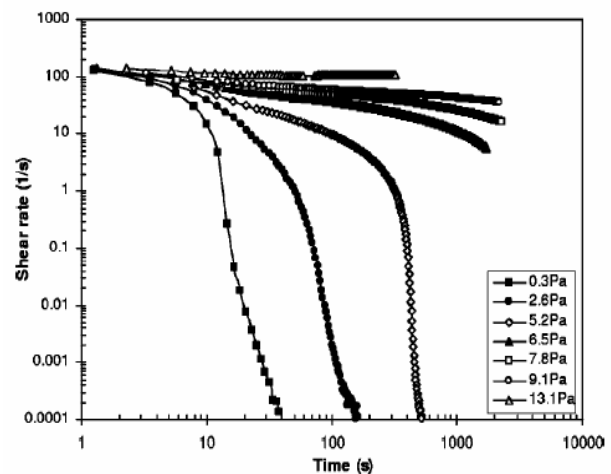


Fig. III.4.6- Fluages sur une suspension de bentonite. Contraintes imposées sans temps de repos [Coussot *et al.* (2002a)].

4.2.4.4- Mesures en régime solide

Les mesures de modules élastiques sont représentatives des propriétés mécaniques des fluides au repos. Pour les fluides thixotropes, les mesures de G' sont donc un moyen de mesurer les effets de vieillissement au repos (évolution de la structure à l'arrêt). Pour cela, la déformation et la fréquence doivent être constantes et suffisamment faibles pour ne pas induire de modifications de la structure du matériau. On mesure alors l'évolution de G' au cours du temps. Ces mesures sont représentatives de la thixotropie du matériau.

Récemment, Fielding *et al.*, Coussot *et al.* et bien d'autres ont étudié ce vieillissement à partir de telles mesures. Ils montrent que l'évolution du module élastique au cours du temps est croissante et donc mesure une augmentation de l'élasticité due à la structuration du fluide au repos représentative de la thixotropie des différents fluides étudiés [Liu and Nagel (1998), Gang *et al.* (1999), Fielding *et al.* (2000), Trappe and Weitz (2001), Bandyopadhyay *et al.* (2006), Coussot *et al.* (2006), Ovalez and Coussot (2007)].

4.3- Contrainte seuil d'écoulement

Dans le cas des suspensions argileuses concentrées, un réseau d'interaction fort peut alors exister à travers l'ensemble de la suspension et les forces électrostatiques peuvent devenir considérables. La contrainte seuil est toujours liée à la formation de l'état gel résultant des différents types d'associations entre particules [Khandal et Tadros (1988), Lagaly (1989), Tadros et Hopkinson (1990)]. Le seuil d'écoulement ne sera résistant que si les effets de l'agitation thermique deviennent négligeables [Leyama (2001)]. Pour quelques auteurs, le "vrai seuil d'écoulement" est très controversé [Barnes (1999)], même si cette notion est toujours utilisée et reste un élément de base pour les raisonnements concernant les matériaux dits "à seuil". Ramos-Tejada *et al.* (2001) ont étudié les propriétés rhéologiques de montmorillonite de sodium. Ils ont défini la contrainte seuil comme étant la contrainte minimale qu'il faut appliquer pour que la suspension commence à s'écouler d'une manière clairement observée. Leurs rhéogrammes à différentes concentrations de montmorillonite sodique, ont été corrélés en utilisant le modèle de Bingham. Dans ce cas, la contrainte seuil est la projection de la courbe d'écoulement sur l'axe des contraintes. Par ailleurs, ce minimum de contrainte, qu'on doit appliquer pour assurer l'écoulement, est attribué par Lagaly (1989) au passage d'une structure de type château de cartes à une structure de type modèle de bandes. Le gel dû aux interactions bord-face est renforcé par la diminution du pH qui accentue la différence de potentiel entre les bords et les faces des feuillettes [Khandal et Tadros (1988)]. De Kretser *et al.* (1998) qui réfutent l'existence d'organisations préférentielles bord-face, observent des variations de la contrainte seuil en faisant varier la force ionique de la solution. Ils attribuent l'augmentation progressive de la contrainte seuil à la force ionique croissante et à la diminution de l'épaisseur de la double couche électrique. Ceci entraîne la floculation de la suspension pour des distances interparticulaires de plus en plus faibles (correspondant au minimum secondaire du potentiel d'interaction décrit par la théorie DLVO).

Ces observations sont en accord avec les conclusions de Vali et Bachmann (1988) pour qui le gel dû aux interactions face-face est renforcé par tous les paramètres favorisant la contraction des doubles couches électriques, augmentant ainsi l'épaisseur des particules et ce, tant que le nombre d'unités structurales est suffisant pour obtenir un réseau tridimensionnel. Pour des forces ioniques plus importantes, De Kretser *et al.* (1998) observent une diminution de la contrainte seuil qu'ils attribuent à la coagulation de la suspension (due à la disparition du maximum primaire) qui entraîne une diminution du nombre de liens entre particules.

Le comportement mécanique d'un fluide à seuil résulte donc de la compétition entre un vieillissement et un rajeunissement sous cisaillement. Ceci est illustré par une expérience d'avalanche sur plan incliné (voir fig. III.4.7) [Coussot *et al.*, 2002a].

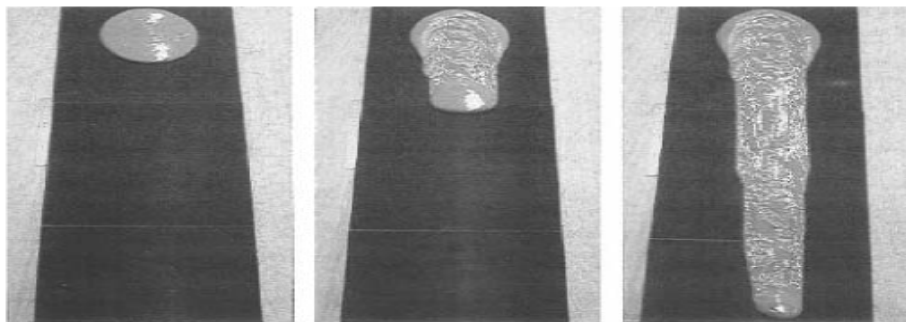


Fig. III.4.7– Avalanche d'une suspension d'argile sur un plan incliné recouvert de papier de verre. La suspension est précisailée et posée sur le plan au départ sans inclinaison, puis laissée au repos pendant une heure. Les images sont prises pour une inclinaison du plan correspondant à l'angle critique pour lequel l'écoulement est effectif [Coussot *et al.* (2002a)].

On pose un tas d'argile au sommet d'un plan incliné. Fixer la pente du plan incliné revient à fixer la contrainte appliquée sur le fluide; si le plan est suffisamment incliné, l'argile cède sous son propre

pois et s'écoule (le rajeunissement l'emporte alors sur le vieillissement). Cela diminue sa viscosité, et donc augmente le taux de cisaillement, ce qui facilite d'autant la destruction de sa structure. La viscosité diminue alors davantage, et ainsi de suite : il y a un effet d'avalanche. Par ailleurs, il faut remarquer que l'effet d'avalanche est une conséquence directe du changement de structure du fluide au cours du cisaillement (ce qui donne lieu au vieillissement ou au rajeunissement), donc de la thixotropie. Il apparaît que la thixotropie et le seuil d'écoulement sont donc intimement liés, le seuil d'écoulement étant franchi lors d'une destruction pendant le cisaillement de la structure du fluide, entraînant la thixotropie.

L'effet d'avalanche sur un plan incliné montre qu'il existe deux comportements rhéologiques très différents du fluide : soumis à une contrainte donnée (due à l'inclinaison du plan), le fluide soit reste en place, soit s'écoule rapidement. On parle alors de bifurcation dans le comportement rhéologique.

Des expériences de rhéométrie sur différents systèmes montrent que pour $\sigma < \sigma_c$, la viscosité du fluide ne cesse d'augmenter au cours du temps (à l'état stationnaire la viscosité diverge vers l'infini), alors que pour $\sigma > \sigma_c$, la viscosité du fluide atteint une valeur finie (voir fig. III.4.8). La compétition entre vieillissement et rajeunissement sous cisaillement d'un fluide à seuil met donc en exergue ce qu'on appelle une bifurcation de la viscosité du fluide [Coussot *et al.*, 2002a, Coussot *et al.*, 2002b, da Cruz *et al.*, 2002].

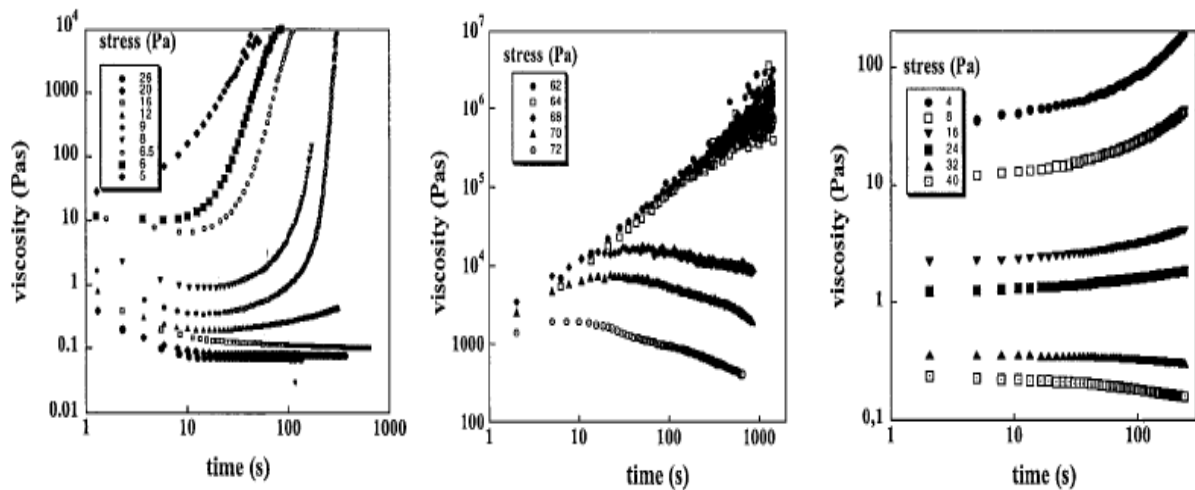


Fig. III.4.8– Mise en évidence de la bifurcation de viscosité sur des courbes de la viscosité en fonction du temps pour différents systèmes. De gauche à droite : suspension argileuse (bentonite dans de l'eau), gel de polymères (gel pour cheveux), verre colloïdal (laponite dans de l'eau) [Coussot *et al.* (2002a)].

Ainsi, lorsque la contrainte σ dépasse la contrainte critique σ_c , la viscosité à l'état stationnaire passe brusquement de l'infini à une valeur finie et basse. Ceci est en contradiction avec le modèle du fluide à seuil parfait : suivant ce modèle, lorsque σ dépasse σ_c , il est possible à l'état stationnaire d'obtenir n'importe quelle valeur du taux de cisaillement en s'approchant autant que l'on veut de σ_c . La courbe de la viscosité en fonction du temps pour un fluide à seuil idéal ne correspond donc pas à la courbe pour un fluide à seuil réel: la courbe pour un fluide à seuil idéal diverge lorsque σ diminue et se rapproche de σ_c (voir fig. (III.4.9a)) [Coussot *et al.*, 2002a]. Pour un fluide réel, la viscosité η possède une valeur finie lorsque la contrainte appliquée vaut σ_c .

La courbe d'écoulement $\sigma = \eta \dot{\gamma}$ pour un fluide à seuil idéal est donc également différente de la courbe d'écoulement pour un fluide à seuil réel: il existe une région du taux de cisaillement inaccessible à contrainte imposée pour un fluide à seuil réel (voir fig. III.4.9b) Cela signifie concrètement qu'à la contrainte critique σ_c , le fluide s'écoule à un taux de cisaillement donné $\dot{\gamma}_c$. Il n'est pas possible d'obtenir un taux de cisaillement aussi petit que l'on veut à contrainte imposée pour un fluide à seuil.

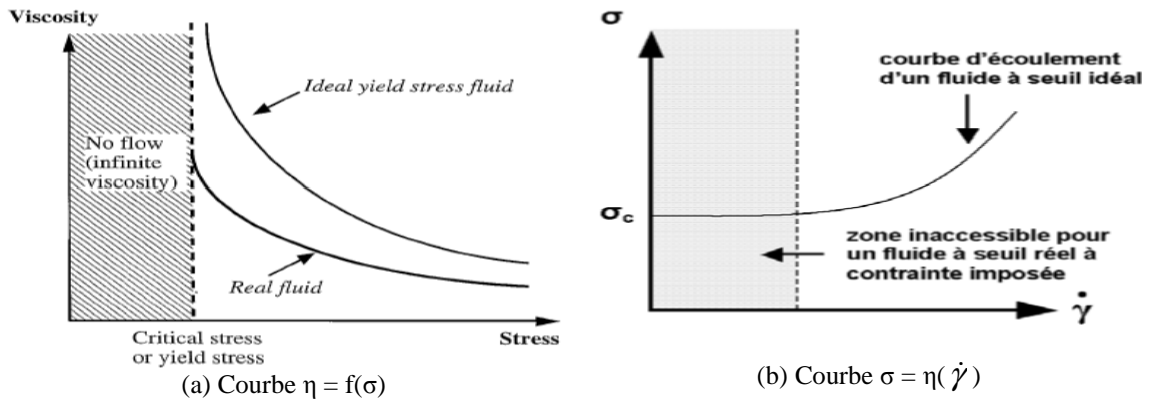


Fig. III.4.9– Courbes de la viscosité η en fonction du temps t (à gauche) et de la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement (courbe d'écoulement) pour des fluides à seuil réel et idéal [Coussot *et al.* (2002a)].

4.3.1- Modélisation du comportement visco-élasto-thixotrope des fluides à seuil

Il existe plusieurs approches permettant de décrire le comportement viscoélastique des fluides à seuil. La première est d'utiliser une fonction de structure, comme nous le verrons à la fin du paragraphe. La seconde est d'introduire un critère de seuil dans les équations constitutives de manière plus explicite. Ce concept, introduit par Oldroyd en 1947, permet de décrire qualitativement le comportement viscoélastique des fluides à seuil et de comprendre très simplement pourquoi les signaux de la déformation ou de la contrainte mesurés lors de tests en oscillation sont déformés.

Oldroyd (1947) a proposé des équations constitutives qui considèrent que le fluide se comporte comme un solide élastique sous le seuil et comme un fluide newtonien au-dessus. Prud'homme et Yoshimura (1987) ont modélisé la réponse d'un fluide de Bingham à une déformation oscillatoire entre plaques parallèles en exprimant le module d'Oldroyd en termes de déformation et en introduisant une déformation élastique, γ_E en dessous du seuil:

$$\begin{aligned} \sigma &= G \gamma_E & |\gamma_E| < \gamma_0 \\ \sigma &= G \gamma_E + \eta \dot{\gamma} & |\gamma_E| = \gamma_0 \end{aligned} \quad (\text{III.4.39})$$

Où G est le module élastique, η la viscosité newtonienne. La déformation seuil, γ_0 est la déformation maximale que le fluide peut supporter élastiquement. La contrainte seuil est reliée à la déformation seuil par la relation suivante:

$$\sigma_0 = G \gamma_0 \quad (\text{III.4.40})$$

Au-dessus du seuil, la déformation élastique est maintenue à sa valeur maximale γ_0 . Ainsi l'énergie élastique est stockée durant l'écoulement.

Ces équations peuvent être appliquées à un écoulement sinusoïdal. Lorsqu'une amplitude de déformation inférieure à la déformation seuil est appliquée, le fluide ne coule pas mais répond comme un solide élastique. La contrainte et la déformation sont en phase. Le module élastique est constant et égal à G et le module visqueux est nul. Lorsque l'amplitude de déformation imposée est supérieure à la déformation seuil, la période du signal de la contrainte se divise en quatre. Dans la première partie du cycle, la déformation est inférieure à γ_0 , le matériau se comporte comme un solide élastique. Dans la seconde partie, la déformation devient supérieure à γ_0 , le matériau s'écoule et la partie correspondante du signal s'aplatit. Les deux autres parties du cycle sont les symétriques des deux premières. Le signal n'est plus linéaire mais est composé de plusieurs harmoniques.

Yoshimura et Prud'homme (1987) ont montré que les signaux mesures sur des émulsions d'huile dans l'eau sont décrits par ce module. Doraiswamy *et al.* (1991) ont modifié ces équations pour étudier le comportement d'un polymère chargé. Ils ont remplacé la viscosité newtonienne par une loi de puissance. Ces nouvelles équations constitutives leur ont permis de proposer une extension de la règle de Cox-Merz pour des suspensions concentrées ayant une contrainte seuil apparente. Ils ont montré, pour une suspension de particules de silicium dans du polyéthylène, que la viscosité en régime permanent et la viscosité complexe en dynamique peuvent être superposées si la viscosité complexe est rapportée en fonction de l'amplitude de taux de déformation $\dot{\gamma}$ pour des données obtenues en oscillation dans le domaine non-linéaire.

Les modèles développés à partir de l'équation d'Oldroyd ont l'avantage de pouvoir décrire qualitativement et de manière très simple le comportement viscoélastique non-linéaire des fluides à seuil. Malheureusement, ils ne permettent pas de tenir compte du caractère thixotrope des systèmes complexes.

Un autre modèle simple permet de rendre compte du comportement des fluides à seuil réels [Coussot *et al.* (2002a), Coussot *et al.* (2002b)]. L'idée est d'introduire un paramètre de structure du matériau λ qui caractérise le « degré de blocage » de la microstructure, qu'on peut relier au nombre d'interconnexions entre les différents éléments (par exemple particules) de la microstructure. Pour un gel colloïdal comme la bentonite, on peut considérer λ comme étant une mesure du nombre de connections par unité de volume. Pour un fluide à seuil réel, si le paramètre λ augmente, la viscosité η augmente également. Par ailleurs, un vieillissement du système correspond à une augmentation de λ , et lors d'un rajeunissement, λ diminue jusqu'à une valeur stationnaire à des forts taux de cisaillement.

Le modèle le plus simple correspondant à un fluide à seuil réel est décrit par l'équation différentielle en λ suivante [Coussot *et al.* (2002a), Coussot *et al.* (2002b), Møller *et al.* (2006)]:

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{t_c} - \alpha \lambda \dot{\gamma} \quad (\text{III.4.41})$$

à laquelle on adjoint une équation reliant l'écoulement à la structure du matériau, en pratique ici une équation reliant la viscosité η au paramètre de structure λ :

$$\eta = \eta_0 (1 + \lambda^n) \quad (\text{III.4.42})$$

Cette équation est en loi de puissance, mais d'autres modèles sont envisageables. t_c est un temps caractéristique de vieillissement du matériau; ce temps caractérise donc l'évolution de la structure. $1/t_c$ est le taux d'augmentation de λ en fonction du temps. η_0 est la viscosité à la limite des forts taux de cisaillement. α et n sont des paramètres spécifiques à un matériau donné.

Étudions la solution de l'équation différentielle à l'état stationnaire. On a alors, avec λ_s le paramètre de structure à l'état stationnaire :

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{1}{t_c} = \alpha \lambda_s \dot{\gamma} \Rightarrow \lambda_s = \frac{1}{\alpha t_c \dot{\gamma}} \quad (\text{III.4.43})$$

D'où la viscosité η_s et la contrainte σ_s à l'état stationnaire :

$$\eta_s = \eta_0 \left(1 + (\alpha t_c \dot{\gamma})^{-n} \right) \quad (\text{III.4.44})$$

$$\sigma_s = \dot{\gamma} \eta_0 \left(1 + (\alpha \dot{\gamma} t_c)^{-n} \right) \quad (\text{III.4.45})$$

On obtient deux cas limites:

- à fort taux de cisaillement (destruction totale de la structure, ou rôle négligeable des interactions entre les différents éléments du matériau), l'équation précédente devient $\sigma_o = \eta_0 \dot{\gamma}$: le fluide se comporte comme un fluide newtonien;
- à faible taux de cisaillement, deux cas de figures apparaissent : si $0 < n < 1$, le tracé de la courbe montre que le fluide est rhéofluidifiant et ne présente pas de contrainte critique. Par contre si $n > 1$, la courbe d'écoulement présente une partie à pente négative (voir fig. III.4.10). L'écoulement n'est pas stable sur cette partie de la courbe, même s'il est stationnaire (indépendant du temps).

Quelle condition sur le taux de cisaillement est imposée par l'existence d'un écoulement instable?

Un écoulement instable implique, outre $n > 1$: $\frac{d\sigma_s}{d\dot{\gamma}} < 0$

d'où, la condition sur $\dot{\gamma}$ (qui définit une valeur critique $\dot{\gamma}_c$):

$$\dot{\gamma}_c = \frac{1}{\alpha t_c [\beta(n-1)]^n} \quad \text{(III.4.46)}$$

En résolvant l'équation différentielle en λ dépendant du temps, le modèle prédit la bifurcation de viscosité [Coussot *et al.* (2002a, 2002b)]. Les courbes de la viscosité en fonction du temps, correspondant aux solutions de l'équation différentielle, peuvent être tracées à partir du modèle pour plusieurs contraintes appliquées (voir fig. (III.4.11)). Les courbes issues du modèle ressemblent fortement aux courbes expérimentales (voir fig. III.4.8).

D'après le modèle, si la contrainte appliquée σ est inférieure à la contrainte critique σ_c , le système évolue de telle sorte que la viscosité du fluide diverge avec le temps. Si la contrainte appliquée σ est à peine supérieure à la contrainte critique σ_c , la viscosité ne diverge pas avec le temps mais atteint une valeur finie et basse. La viscosité passe donc directement de l'infini à une valeur finie pour des états stables, ce qui est vérifié expérimentalement [Coussot *et al.* (2002a, 2002b), Møller *et al.* (2006)].

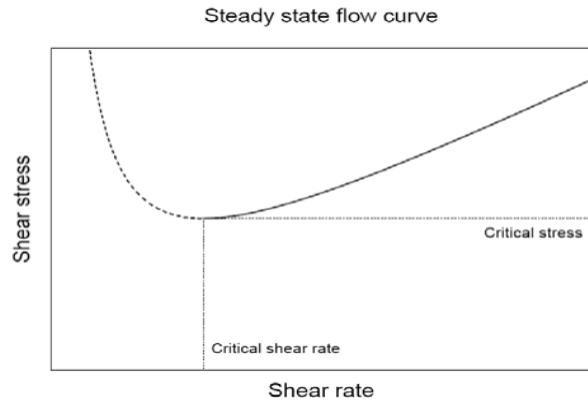


Fig. III.4.10– Courbe d'écoulement à l'état stationnaire pour $n = 2$ [Møller *et al.*, 2006]. La partie de la courbe à gauche du taux de cisaillement critique (« critical shear rate» en anglais) est tracée en pointillé: elle correspond à un écoulement instable et est donc difficile à obtenir expérimentalement.

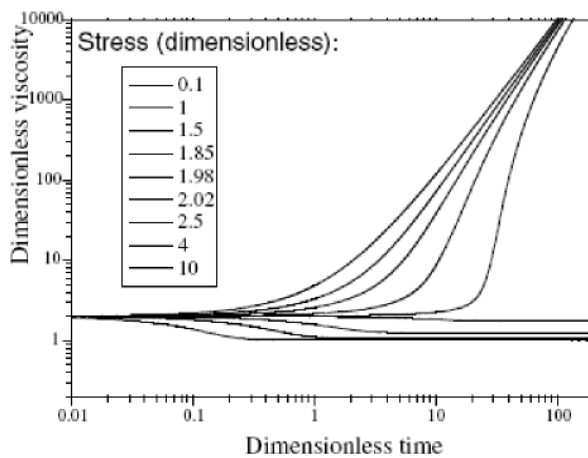


Fig. III.4.11– Viscosité en fonction du temps correspondant aux solutions de l'équation différentielle en λ du modèle, pour différentes contraintes appliquées [Coussot *et al.* (2002a, 2002b)].

4.4- Conclusion

Tous les paramètres clés permettant de définir le comportement rhéologique des suspensions de bentonite, à savoir la valeur de la contrainte seuil, l'amplitude de la thixotropie et la viscosité apparente, dépendent des interactions entre les particules d'argile aux différentes échelles dans la suspension. En effet, sous l'action de l'écoulement, cette microstructure peut se briser ou induire une nouvelle organisation. Ces deux phénomènes contradictoires peuvent avoir lieu durant l'écoulement à des taux différents. On peut donc décrire le processus structuration/déstructurations qui gouverne le comportement rhéologique des suspensions de particules fortement interactives par une équation cinétique. Les modèles structuraux, bien que plus complexes que les modèles du type Oldroyd, semblent être les plus appropriés à la description de tels comportements. Mais seul le modèle de [Coussot *et al.* (1993)] est capable de prendre en compte à la fois la thixotropie et le seuil de contrainte et de décrire le comportement viscoélastique non linéaire de ce type de suspensions. Ce modèle a malgré tout des limites: s'il montre de bons résultats en accroissement des contraintes, il n'est pas capable de décrire quantitativement la forme de signaux lors de mesures en oscillation. Par la suite, nous utiliserons ce modèle pour la simulation du comportement rhéologique en régime transitoire.

Avant de tenter de modéliser le comportement élasto-thixotrope de nos suspensions de bentonite et notamment lors du redémarrage d'une installation de circuit de boue de forage, il est important d'étudier leurs propriétés. Nous nous sommes limités à l'étude des suspensions de bentonite seules et en présence du polymère, le polyéthylène oxyde de poids moléculaires variables.

En conclusion, les suspensions aqueuses de bentonite présentent un comportement rhéologique très complexe. La bentonite forme des gels dans l'eau à de très faibles concentrations. La stabilité des gels dans l'eau et leur rigidité sont affectées par les facteurs cités plus haut. La forte sensibilité de ce type de suspensions au taux de cisaillement et la dépendance par rapport au temps de leurs propriétés rhéologiques demeurent des paramètres clés à respecter. Il faut donc préciser des protocoles minutieux de préparation, conservation et manipulation des échantillons et surtout bien choisir son protocole de caractérisation, si l'on veut pouvoir comparer le comportement rhéologique des suspensions [Lagaly (1989), Bonifas (1998), Leyama (2001)]. Pour cette raison, nous expliciterons le protocole de préparation et de mesure avant chaque présentation de nos résultats expérimentaux.

Cette étude bibliographique au sujet des propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite doit nous aider à appréhender le comportement de ces suspensions en présence des additifs, ce qui fera l'objet des prochains chapitres.

Comme nous l'avons vu précédemment, les interactions entre particules d'argiles déterminent d'une manière directe le comportement rhéologique de la suspension. Ainsi, la présence d'un additif organique dans le système aura une influence sur le comportement d'ensemble quel que soit le type d'interaction macromolécules – particules [Parfitt et Greenland (1970), Dau et Lagaly (1998), Mongondry (2003), Manoratne *et al.* (2006), Benchabane *et al.* (2006)]. Les propriétés rhéologiques seront donc affectées par tous les paramètres pouvant modifier cet équilibre. Nous pouvons les résumer en: pH de la suspension, concentration en électrolyte, concentration de bentonite, structure des particules argileuses (charge, surface spécifique, granulométrie, capacité d'échange cationique), nature des cations compensateurs, température, âge de la suspension, histoire mécanique... [Bonifas (1998), Benna *et al.* (1999), Besq (2000), Ramos-Tejada *et al.* (2001), Corvisier (2001) et Leyama (2001)].

Chapitre IV

Matériaux et méthodes de mesures

Nous voulons étudier le comportement et les caractéristiques des fluides de forage composés essentiellement de bentonite et d'additifs. Mais comment mesurer, en pratique, la viscosité de cisaillement d'un fluide? Comment mesurer ses contraintes? Comment mesurer les effets thixotrope du fluide? Comment obtenir ses propriétés viscoélastiques? Comment analyser les mesures expérimentales? Dans ce chapitre, nous exposons les techniques utilisées qui nous permettent d'apporter une réponse à toutes ces questions.

1- Matériaux

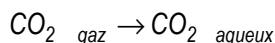
Dans le but d'étudier les interactions entre les différents éléments de notre système modèle, nous avons étudié différentes suspensions sur une large gamme de concentrations. Dans une première phase exploratoire, nous avons testé de nombreuses suspensions avant de fixer les paramètres de formulation de nos systèmes modèles. Pour comprendre les interactions du complexe bentonite-PEO dans le milieu aqueux, Il est indispensable de mener d'abord une étude de caractérisation des systèmes isolés avant d'entreprendre l'étude du système complexe. Pour cela, nous avons formulé d'une part, les boues de forage douce (eau-bentonite) sur une large gamme de concentration massiques [2, 4, 5, 6, 8 et 10%] pour faire apparaître les caractéristiques rhéologiques telles que la contrainte seuil d'écoulement ...etc, et d'autre part, les concentrations en solution de polymères (eau-PEO) de façon à apprécier qualitativement nos additifs dans le milieu aqueux. A partir d'une étude préliminaire sur l'influence de la concentration d'argile dans nos suspensions modèles, nous avons pu constater que le comportement rhéologique était modifié. En effet, inclure un grand nombre de plaquettes d'argiles entraîne des difficultés au niveau de la formulation du fluide de forage. De plus l'argile seule dans la phase continue ne modifie le comportement rhéologique que pour de très fortes concentrations massique de 4%, ceci nous indique que les plaquettes d'argile interagissent dans le solvant. C'est pour ces deux raisons que nous choisissons de fixer la concentration en argile à 6%, qui d'ailleurs n'est pas loin en pratique dans les formulations des fluides de forage ce qui nous permet d'avoir ainsi une réserve d'argile conséquente pouvant interagir avec les chaînes de polymère. Puis nous nous sommes focalisés sur l'étude du système ternaire eau-bentonite-PEO.

Au final, nous avons opté pour une formulation faisant apparaître les principales caractéristiques rhéologiques de la boue de forage (voir table IV.1.9), et pour cela nous avons fixé la concentration en argile à 6%. La gamme de concentration en additif, le PEO phase dispersée est comprise dans l'intervalle [0.7, 1, 2, 3%] pour le poids moléculaire 6000 g/mol. et [0.01, 0.05, 0.07, 0.1 et 0.2%] pour le poids moléculaire 200000 g/mol.

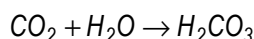
1.1- Le solvant: l'eau

L'eau est un solvant naturel pour tous les polymères naturels. C'est un solvant particulièrement complexe dont les propriétés peuvent varier dans des proportions considérables si la préparation ne relève pas d'un protocole bien contrôlé. Ainsi de façon très basique, il est possible de faire varier le pH de l'eau simplement par dissolution naturelle du CO₂, ou en laissant les bactéries et champignon se développer. Malgré cela, beaucoup de travaux de la littérature parlent de l'eau sans en spécifier les caractéristiques. Nous pouvons citer les travaux de [Mohd Nasir et al. \(2005\)](#), [Hammouda et al. \(2002\)](#) pour l'eau deutérée et enfin [Takei et al. \(2002\)](#) pour l'eau pure.

Dans nos études, l'eau que nous avons utilisée était déminéralisée. Son pH était de 5.63 montrant une eau acidulée. Cette acidité est due au contact de l'eau avec l'atmosphère qui contient du gaz carbonique. En effet, lors du contact eau-CO₂, celui-ci se dissout et se transforme en CO₂ aqueux.



Cette dissolution est régie par la loi de Henry si le temps de contact est suffisamment long. Le CO₂ aqueux réagit avec l'eau et l'on peut représenter cette réaction par la formation d'un acide : l'acide carbonique (H₂CO₃).



L'acide carbonique n'existe aux conditions usuelles sous la forme indiquée ci-dessus qu'en concentration extrêmement faible, mais il permet de donner une eau avec un pH voisin de 5,63. A partir de ce solvant « eau acidulée » nous avons réalisé nos mélanges.

1.2- La bentonite

La bentonite que nous avons utilisée se présente sous forme d'une poudre minérale constituée essentiellement (environ 75%) d'argile montmorillonite (famille des smectites) et d'un faible pourcentage de kaolinite et d'illite avec en général quelques traces de quartz. La bentonite de notre étude est commercialisée par la société SIGMA et porte le code B3378.. Sa formule chimique est : AL₂ O₃ 4SiO₂ H₂O Soit une masse molaire de 180.05 g/mol. D'après les données du fabricant elle a un pH=9, une masse volumique de 2,4 g/cm³, une surface spécifique 39,3 m²/g et la capacité d'échange cationique 0,88 meq/g.

Table IV.1.1- Composition chimique Bentonite (B3378)

Elément Chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Concentration massique (%)	48.35	12.15	8.26	6.68	5.47	3.65	2.39

1.2.1- Morphologie de la bentonite

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des plaquettes argileuses. Les images transmises par les électrons secondaires, obtenues pour l'argile étudiée sont représentées sur la figure IV.1.1.

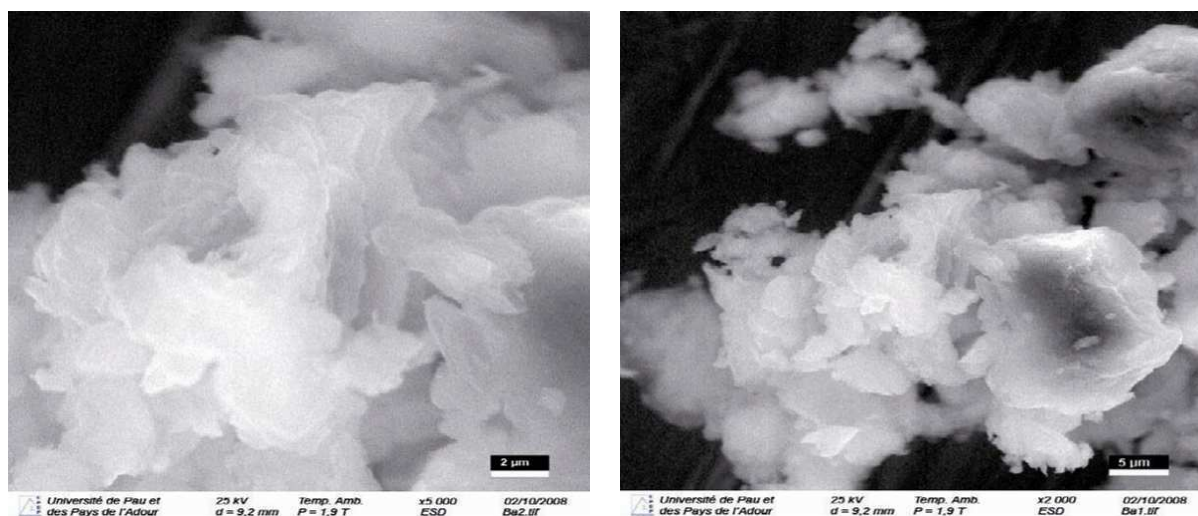


Fig. IV.1.1- Photographie MEB de la poudre de Bentonite

A l'état brut, la bentonite se présente sous la forme de grains dont la taille est comprise entre 5 et 20 μm (figure IV.1.1 de droite) avec une morphologie qui s'apparente à celle de la montmorillonite. La structure des grains observés (fig. IV.1.1) suggère que la structure est composée d'un empilement aléatoire de lamelles. Une représentation schématique de la structure du grain est représentée sur la figure IV.1.2.

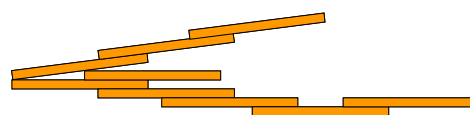


Fig. IV.1.2- Structure des lamelles dans les grains de bentonite

Cette structure est dite « Bandermodel ». D'après Luckham et Rossi (1999), cette structure est possible en milieu basique (pH \sim 9.8). Pour ce type de pH, il se forme des structures très ouvertes qui sont capables de capter et de mobiliser beaucoup de molécules d'eau à la surface des plaquettes. Après échange ionique avec la solution, les plaquettes, pour des raisons de charges électroniques, vont prendre une conformation bout à bout « edge-to-edge » EE comme le montre la figure IV.1.3. D'après Luckham et Rossi (1999), cette structuration induit une baisse du pH.

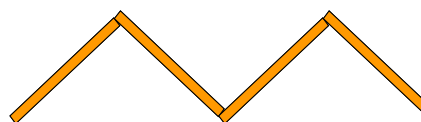


Fig. IV.1.3- Association des plaquettes bout à bout « EE »

1.2.2- Caractérisation minéralogique de la bentonite

La figure IV.1.4a (Stawinski *et al.* 1990), illustre les diagrammes de diffraction d'une bentonite non traitée, d'une bentonite saturée d'un PEO et d'une bentonite calcinée. On retrouve bien les deux pics caractéristiques de la bentonite hydratée à 15.26 \AA et 4.57 \AA .

Dans notre cas, la bentonite semble être un mélange de montmorillonite, illite et de quartz. Les proportions ne sont pas connues. Mais à la vue du diagramme de diffraction des rayons X, la composition majoritaire est formée par la montmorillonite. A partir du diagramme (fig. IV.1.4b) nous pouvons en déduire que l'espace interfoliaire est de 11.79 \AA .

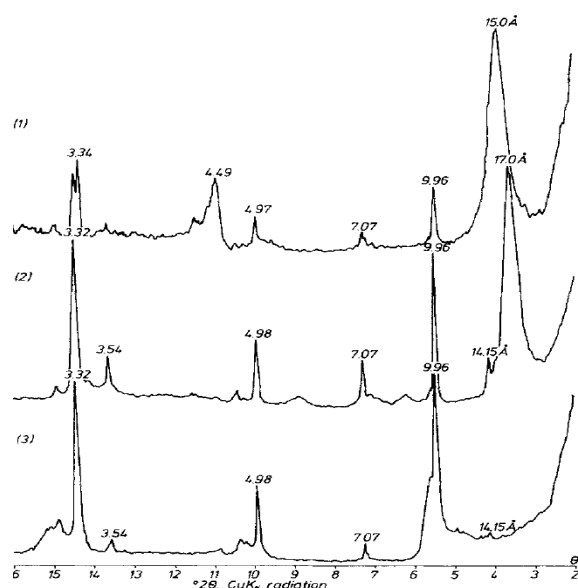


Fig. IV.1.4a- Diagrammes de diffraction de rayon X, (1) bentonite non traitée, (2) bentonite saturée de PEO, (3) bentonite calcinée à 500°C

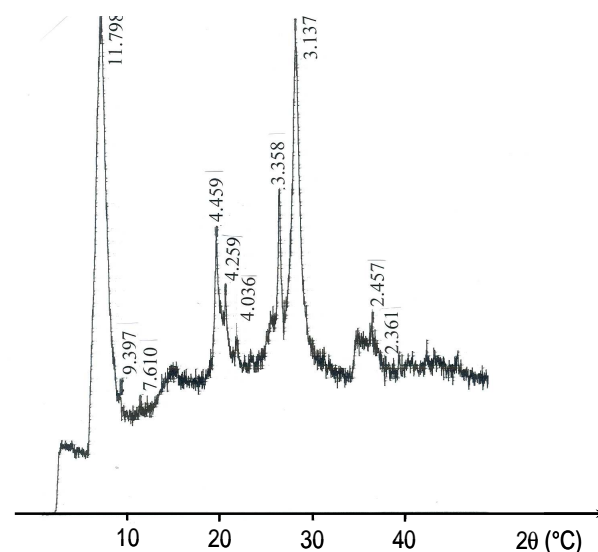


Fig. IV.1.4b- Diagramme de diffraction de rayon X de la bentonite B3378 (les valeurs portées sur le diagramme sont exprimées en \AA)

1.2.3- Formulation des suspensions de bentonite

Des suspensions de bentonite de concentrations massiques 2, 4, 5, 6, 8 et 10 % ont été préparées en versant un volume d'argile dans l'eau déminéralisée sous agitation pendant 24 heures, à l'aide d'un agitateur magnétique.

Table IV.1.2 - Formulation de boue douce bentonitique

Echantillons	$M_{\text{bentonite}}$ (g)	M_{eau} (g)	Composition des fluides de forage
S0	2	98	2% bentonite
S1	4	96	4% bentonite
S2	5	95	5% bentonite
S3	6	94	6% bentonite
S4	8	92	8% bentonite
S5	10	90	10% bentonite

Après formulation des fluides (table IV.1.2), nous avons fait les observations suivantes:

- pour la suspension de 2% de bentonite, une sédimentation des particules a été mise en évidence après un repos de quelques heures. C'est une suspension qui est très diluée (fig. IV.1.6a).
- Pour la suspension de 10% de bentonite, le système est pratiquement un gel consistant qui présente des difficultés pour la préparation (fig. IV.1.6b).
- les suspensions 4, 5, 6 et 8% forment des gels après un repos de quelques heures. Nos efforts ont porté sur ces concentrations.



Fig. IV.1.5- Présentation des 5 échantillons de suspensions de bentonite étudiés de concentrations de gauche à droite : 2, 4, 5, 6, 8 et 10%



a



b

Fig. IV.1.6- a) Suspension de bentonite diluée 2%, présentant une sédimentation de particules vers le fond du flacon avec un surnageant à la surface après un long repos. b) Suspension de bentonite concentrée 10%, formant un gel.

A partir des observations, nous pourrions reconstituer le diagramme suivant de la structure des suspensions de bentonite en fonction de leurs concentrations (fig. IV.1.7).

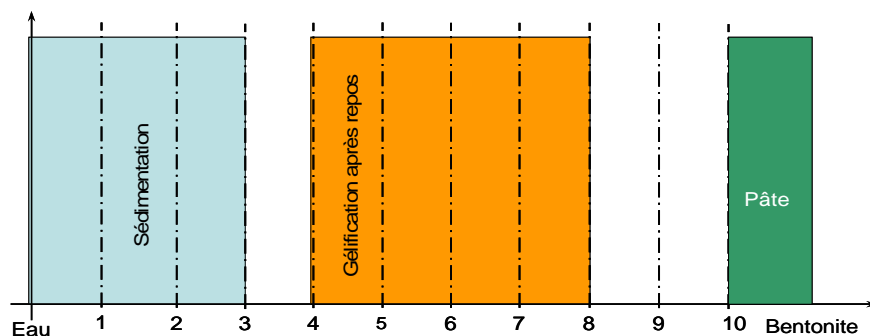


Fig. IV.1.7- état de la suspension en fonction de la concentration en bentonite

Pour étudier l'effet de l'hydratation de la bentonite, nous avons préparé une suspension à 6% de bentonite dans de l'eau déminéralisée que nous avons ensuite séchée sur une plaque de verre (lamelle de microscope) pendant 48 heures.

La figure IV.1.8 montre une structure très fine qui a dû être générée par la surface de verre. Ce qui pourrait signifier qu'en solution les plaquettes de bentonite aient subi une exfoliation et une structuration en EE. Puis, après séchage, les plans en zig-zag générés par les structures EE se sont effondrés les uns sur les autres donnant une structure de plans superposés et parallèles.

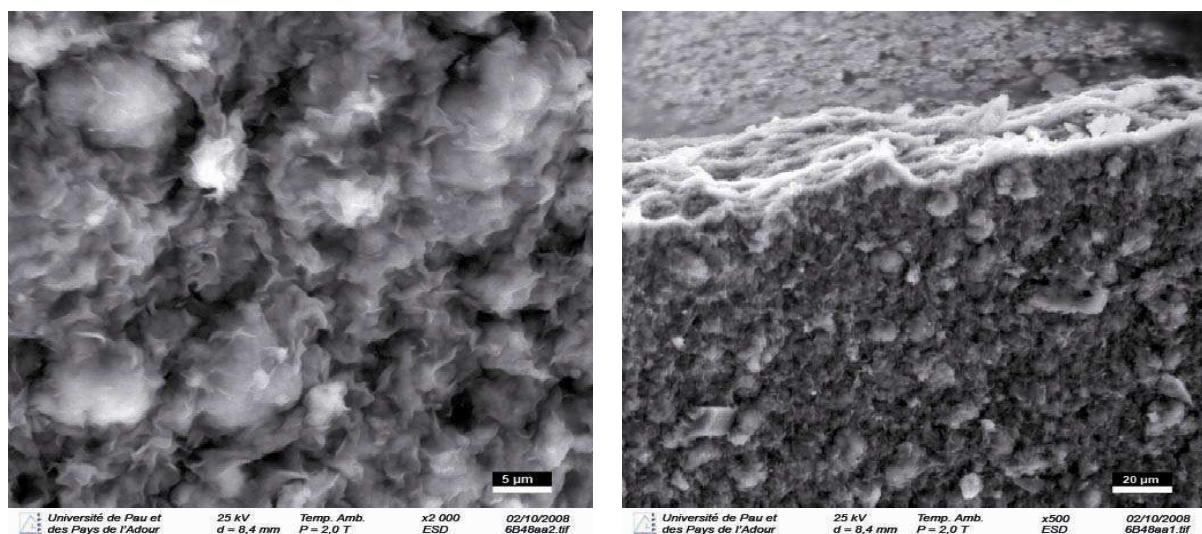


Fig. IV.1.8- Photographie prise au MEB d'une suspension à 6% de bentonite séchée sur une lame de verre.

1.2.4- Etude du pH des suspensions de bentonite

Après la présentation de la bentonite, il était naturel de faire une étude sur le pH des suspensions que nous allons étudier en rhéologie pour vérifier nos idées sur la bentonite. Pour cela, nous avons entrepris ce travail en formulant deux groupes d'échantillons de suspensions de bentonite avec les concentrations massiques (2, 4, 6 et 8%). Ces deux groupes subiront des histoires différentes. L'un sera stocké dans réfrigérateur (pour palier au phénomène d'évaporation ou de prolifération fongique ou bactérienne) et l'autre sera stocké sur la paille à la température ambiante. Puis nous avons mesuré l'évolution du pH dans le temps.

Histoire des échantillons: le 1^{er} groupe est conservé au réfrigérateur (à 4°C) et les mesures de pH sont réalisées à la température ambiante (20°C). Le 2^{ème} groupe est conservé à la température ambiante et les mesures de pH sont réalisées aussi à température ambiante.

Dans la table IV.1.3, nous avons reporté la variation du pH des différentes suspensions en fonction du temps.

Table IV.1.3- Mesure de pH des suspensions de bentonite

Concentration	Age de l'échantillon							
	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	5 jours	6 jours	7 jours	8 jours
2ème groupe								
2%	9,58	9,54	9,5	9,49	9,44	9,35	9,33	9,31
4%	9,51	9,5	9,42	9,37	9,34	9,28	9,25	9,25
6%	9,27	9,26	9,18	9,1	9,07	9,04	8,99	8,93
8%	9,08	9,05	9,01	8,96	8,9	8,86	8,82	8,73
1er groupe								
2%		9,55	9,57	9,55	9,53	9,49	9,48	9,42
4%		9,54	9,49	9,49	9,47	9,41	9,41	9,36
6%		9,29	9,29	9,27	9,2	9,2	9,18	9,13
8%		9,09	9,08	9,05	9,01	9	8,98	8,94

Remarques: l'ensemble des mesures donne un pH supérieur ou voisin de 9. Cela confirme les données du fabricant (pH=9). D'autre part, nous voyons que dans tous les cas le pH diminue avec le temps. Maintenant, il nous faut déterminer l'origine de la baisse du pH. La variation de pH peut-être due à l'évaporation de l'eau ou comme le soutient [Keren *et al.* (1988)], il y a une diminution des charges négatives sur les bords des plaquettes de bentonite qui induit une conformation « EE » de celles-ci.

1.2.4.1- Analyse des données

a- Evaporation de l'eau des suspensions

Pour le premier groupe, il n'y a pas de variation de la masse de l'échantillon. A partir de ces mesures nous pouvons en déduire l'incertitude expérimentale sur les mesures de masse qui est évaluée à 0.125%.

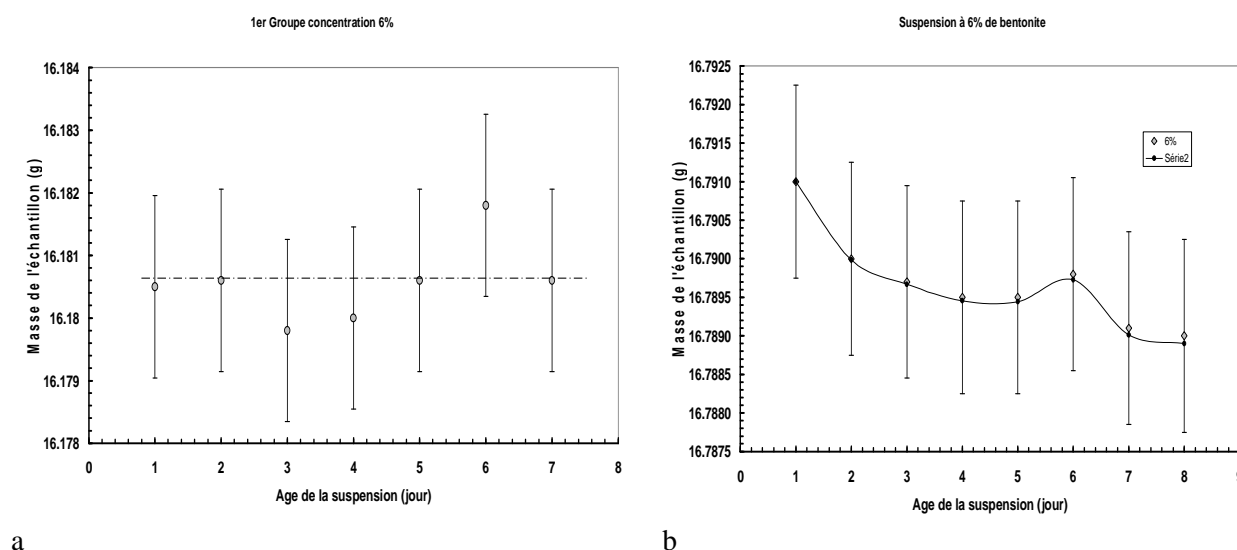


Fig. IV.1.9-Variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps : a) groupe 1, b) groupe 2

Dans l'hypothèse d'une évaporation, la variation de la masse en fonction est gérée par une équation de la forme :

$$-\frac{1}{m} \frac{dm}{dt} = k = \text{constante} \quad (\text{IV.1.1})$$

D'où une variation de la masse de l'échantillon sous la forme suivante:

$$m(t) = m_0 \exp(-k t) \quad (\text{IV.1.2})$$

Dans le cas de la figure IV.1.9, nous avons trouvé: $k = 10^{-11} \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

Nous pouvons constater le très bon accord entre le modèle et l'expérience. Ce qui démontre que la variation de la masse en fonction du temps mesurée est due à l'évaporation de l'eau.

b- Variation du pH

La figure V.1.10 présente les variations du pH des suspensions de bentonite en fonction du temps. Nous pouvons constater que le pH diminue avec le temps pour les deux groupes de suspensions. De plus, le pH varie linéairement avec le temps en suivant la même loi.

- Pour le premier groupe : $pH = 9.1464 - 0.025 t$
- Pour le deuxième groupe : $pH = 9.1464 - 0.0489 t$ où t est exprimé en jours.

La différence de pente entre les deux groupes pourrait venir de l'évaporation de l'eau. Nous verrons ce point plus loin. Nous avons aussi constaté que le pH initial ($t = 0$) est bien sûr indépendant du mode de stockage des suspensions, mais il dépend de la concentration en bentonite. Pour étudier la variation du pH avec la concentration, nous allons nous intéresser aux données correspondant au premier jour.

La figure V.1.11 montre que le pH diminue lorsque la concentration massique en bentonite augmente dans la suspension. La variation du pH ne semble pas évoluer de façon linéaire avec la concentration.

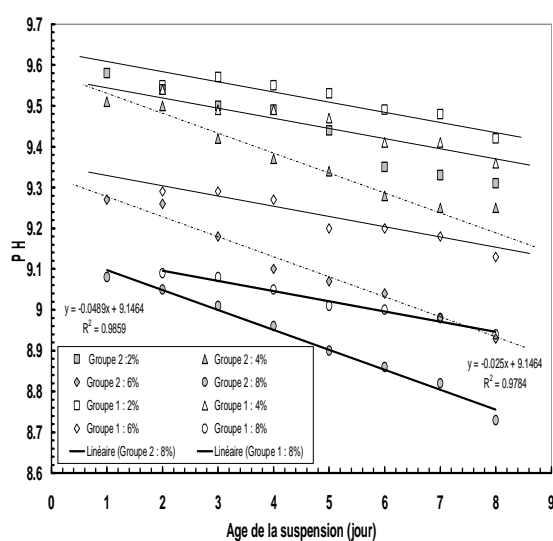


Fig. IV.1.10-Variation du pH des suspensions de bentonite en fonction du temps.

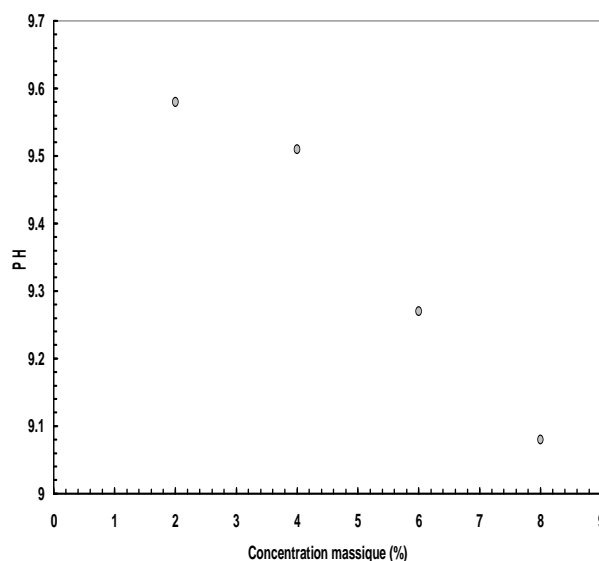


Fig. IV.1.11- Variation du pH en fonction de la concentration massique en bentonite

c- Discussion : Mécanisme à l'origine de la variation du pH en fonction du temps

Concentrons-nous maintenant sur l'origine de la variation du pH en fonction du temps, par exemple pour le premier groupe.

Une solution aqueuse est constituée principalement de molécules polaires de H₂O dont la taille est de quelques angströms. Ces molécules exercent les unes vis-à-vis des autres des forces d'attraction de type van der Waals qui maintiennent le mélange à l'état liquide. Le pouvoir ionisant et dissociant de l'eau liquide entraîne l'auto dissociation notable des molécules selon la réaction suivante:



De ce fait, les molécules d'eau présentent un caractère amphotère. Ce dernier confère au liquide le rôle de solvant portique pour lequel le concept acide base est lié à l'échange du proton entre l'eau et des donneurs (acides) ou des accepteurs (bases) de protons.

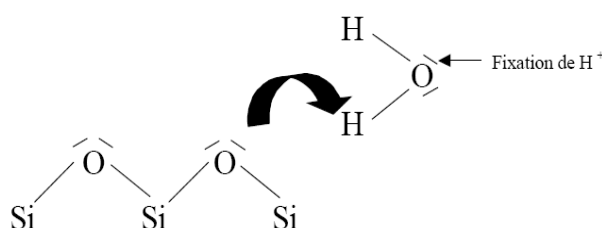


Fig. IV.1.12- Interaction entre la surface basale des feuillets de bentonite et l'eau.

Les suspensions obtenues à partir de la montmorillonite ont un pH basique. Ceci peut s'expliquer par la nature des surfaces argileuses qui sont en contact direct avec les molécules d'eau. En effet, les plaquettes de montmorillonite comportent deux surfaces basales siliceuses et des surfaces latérales. Il est à noter que les surfaces basales, à la différence des surfaces latérales, ne présentent pas de liaisons coupées. La surface basale siliceuse, par l'intermédiaire des doublets d'électrons disponibles sur les atomes d'oxygène, se lie à la molécule d'eau par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène. Le transfert d'électrons de la surface basale siliceuse vers la molécule d'eau favorise la fixation de H⁺. La surface se comporte donc comme une base faible de Bronsted.

C'est donc la nature des surfaces latérales qui va orienter le pH du surnageant issu du mélange bentonite-eau. La bentonite, dont les plaquettes sont constituées de deux surfaces basales siliceuses, présente toutes les deux des sites accepteurs de protons. La surface latérale totale étant faible par rapport à la surface basale totale, ce sont les sites accepteurs de protons qui prédominent. Ces argiles ont donc tendance à libérer plus d'ions hydroxyle dans la solution. Cela expliquerait le caractère faiblement basique du surnageant issus des mélanges de ces argiles avec l'eau.

La légère diminution du pH, pourrait être due à l'adsorption des cations Ca²⁺ en remplacement des ions OH⁻ [Hingston *et al.* (1974), Strauss *et al.* (1997)]. Cette substitution pourrait affecter les ions OH⁻ présents sur les surfaces latérales selon un mécanisme du type de celui représenté sur la figure IV.1.13.

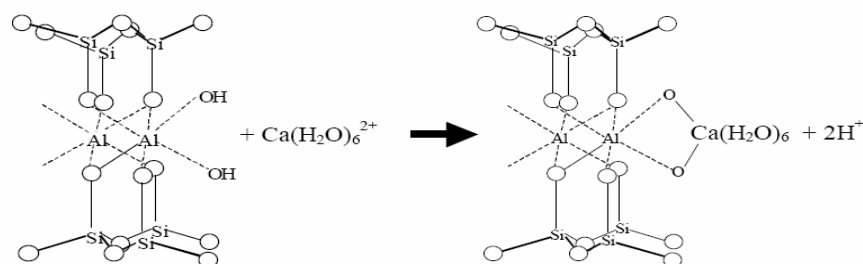


Fig. IV.1.13- Schéma du mécanisme d'adsorption des ions calcium sur la surface latérale pour une argile de type 2/1 (2 sites OH⁻ pour un calcium) [Konan (2006)].

Revenons maintenant sur les résultats de la figure V.1.11 qui montre que le pH diminue lorsque la concentration massique en bentonite dans la suspension augmente. Par rapport à ce que nous venons de dire, cela signifie que l'augmentation en bentonite dans la suspension diminue la concentration de cation dans le fluide surnageant. Ainsi, l'augmentation de bentonite dans la suspension augmente l'agrégation des feuillets en particules en piégeant les cations.

Nous constatons qu'il y a un mécanisme unique qui est à l'origine de la baisse du pH. Ce mécanisme est indépendant de la concentration. C'est un mécanisme de reconstruction des particules par les feuillets libérés dans la solution. Ce mécanisme pourrait aussi expliquer le processus que nous avons observé pour les tailles des particules.

1.2.5- Etude des masses volumiques des suspensions de bentonite

Dans cette partie, nous avons mesuré la masse volumique de nos 5 échantillons de suspension de bentonite âgés de 24 heures, au moyen d'une balance digitale hermétique de précision 10^{-4} g de type Sartorius BP 210 s et d'un tube capillaire gradué de 30 ml, à 20°C. Nous avons comparé les résultats au calcul théorique.

Table IV.1.4- Masses volumiques mesurées

Concentration Massique (%)	2	4	5
Masse volumique (g/cm ³)	0.98	1.026	1.054

Nous avons estimé l'incertitude relative sur nos mesures de la table IV.1.4, à partir de cinq mesures effectuées avec une suspension de bentonite à 5% (voir table IV.1.5). Nous pouvons relever sur cette table que l'incertitude expérimentale maximale de nos mesures est de 0.02 g/cm³. Ceci étant pris en compte, nos mesures sont en accord avec les résultats de (Ferreiro et Helmy, 1971).

Table IV.1.5- Incertitudes relatives ($\Delta\rho = (\Delta M \cdot V + \Delta V \cdot M) / V^2$)

N°	V (cm ³) Vol. échant.	ΔV (cm ³)	M (g) Masse échant.	ΔM (g)	ρ (g/cm ³)	$\Delta\rho$ (g/cm ³)
1	5.05	0.1	5.087	10^{-4}	1.0073	0.020
2	7.5	0.1	7.633	10^{-4}	1.0177	0.014
3	10.8	0.1	11.037	10^{-4}	1.0219	0.010
4	17.1	0.1	17.512	10^{-4}	1.0241	0.006
5	22.1	0.1	22.656	10^{-4}	1.0251	0.005

1.2.5.1- Discussion des résultats

Calculons maintenant la masse volumique de façon théorique. Dans l'hypothèse où il n'y a pas d'interaction entre la particule de bentonite et l'eau (modèle sans interaction) la loi de variation de la masse volumique de la suspension de bentonite ρ_s avec la concentration volumique ϕ_b^V est de la forme suivante:

$$\rho_s = \rho_w + (\rho_b - \rho_w) \phi_b^V \quad (\text{IV.1.3})$$

Avec la masse volumique de l'eau $\rho_w = 1 \text{ g/cm}^3$ et celle de la bentonite $\rho_b = 2.4 \text{ g/cm}^3$

La figure IV.1.14 montre que pour les concentrations massiques de 2 et 4 % le modèle sans interaction semble, avec les incertitudes de mesures, donner une réponse satisfaisante. Par contre pour les autres concentrations ce modèle sous estime la masse volumique. Pour tenter de rendre compte des valeurs expérimentales, une solution est de supposer que la densité de la bentonite varie par diffusion de l'eau dans les différents pores de cette argile. En effet, il est bien connu que la bentonite a une

porosité comprise entre 70 et 80%. Avec cette porosité, il est possible de calculer la masse volumique de la particule hydratée.

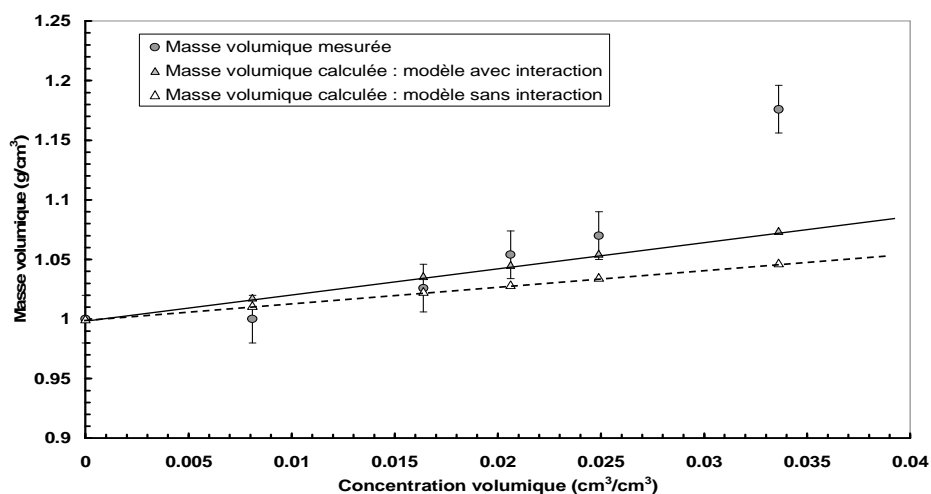


Fig. IV.1.14- Variation de la masse volumique des suspensions de bentonite en fonction de la concentration volumique de bentonite

a- Porosité

Dans le cas général, la porosité totale d'un matériau est définie comme étant le rapport du volume de vide V_ϕ sur volume total occupé par le matériau V_t :

$$\phi = \frac{V_\phi}{V_t} \quad (\text{IV.1.4})$$

Dans le cas des argiles, [Sauzeat et al. \(2000\)](#) propose la définition suivante. La porosité totale des minéraux argileux représente l'ensemble des porosités identifiées au sein du solide quelles que soient leurs localisations. Dans le cas des minéraux argileux cela inclut les volumes interfoliaires, microporeux, mesoporeux et macroporeux.

Selon [Sauzeat et al. \(2000\)](#), deux masses volumiques de la phase solide des minéraux argileux peuvent être prises en compte selon l'objet de l'étude.

- Si l'objet de l'étude est le solide sec, le solide peut être défini par l'empilement de plusieurs feuillets: la particule. Dans ce cas, l'espace interfoliaire vide est considéré comme faisant partie intégrante de la phase solide, la hauteur du volume de référence est alors 11 Å. La masse volumique est alors de 2,4 g/cm³. La porosité interfoliaire identifiée au sein de la porosité totale résulte de l'organisation du réseau cristallin des montmorillonites, et est considérée comme partie intégrante de la phase solide.
- Si l'objet de l'étude est le solide hydraté, l'espace interfoliaire devient accessible et doit être compté comme faisant partie du milieu extérieur [Sauzeat et al. \(2000\)](#). Le volume de la phase est alors égal au volume des feuillets auquel on rajoute le volume des cations compensateurs (sodium et calcium) anhydres. La masse volumique de la phase solide est dans ce cas estimée à 3,2 g/cm³.

Dans le cas où le volume de la particule est constant, la masse volumique de la particule sèche

$$\rho_b^s = \frac{M_b^s}{V_t} \quad (\text{IV.1.5})$$

La masse volumique de la bentonite hydratée est :

$$\rho_b^h = \frac{M_b^h}{V_t} \quad (\text{IV.1.6})$$

La masse d'eau prise dans les porosités est : $m_w = M_b^h - M_b^s$

Connaissant la masse volumique de l'eau ρ_w et en supposant qu'elle n'est pas modifiée par l'espace dans lequel elle se trouve, on détermine le volume d'eau dans les pores, soit:

$$V_w = \frac{m_w}{\rho_w} \quad (\text{IV.1.7})$$

Ainsi la porosité est définie de la manière suivante:

$$\phi = \frac{V_w}{V_t} = \frac{\rho_b^h - \rho_b^s}{\rho_w} \quad (\text{IV.1.8})$$

Les données de [Sauzeat et al. \(2000\)](#) nous permettent de déterminer une porosité de 80%. Ce qui est conforme aux données de la littérature [[Hedberg's \(1936\)](#)].

Dans l'hypothèse que le volume est constant pendant l'hydratation la porosité est donnée par:

$$\phi = \frac{\rho_b^h - \rho_b}{\rho_w} \quad (\text{IV.1.9})$$

Avec ρ_b^h la masse volumique de la bentonite hydratée.

Ceci nous permet de calculer la densité de la bentonite hydratée, soit :

$$\rho_b^h = \rho_b + \phi \rho_w \quad (\text{IV.1.10})$$

Pour une porosité de 80%, nous obtenons une masse volumique de la bentonite hydratée de 3,2 g/cm³.

Nous avons ainsi recalculé les masses volumiques en fonction de la concentration massique en utilisant cette nouvelle masse volumique des suspensions. Pour les concentrations de 2,4, 5 et 6%, le modèle rend bien compte de l'expérience. Pour la concentration de 8%, nous n'avons pas trouvé de solution.

1.2.6- Détermination de la taille des particules par diffusion de la lumière dynamique

Pour la suspension contenant 2% de bentonite, nous avons observé une sédimentation des particules. Une partie des particules reste cependant en suspension dans le surnageant. Pour estimer la taille moyenne des particules de bentonite, nous avons utilisé ce fluide surnageant et un granulomètre par diffusion dynamique de la lumière en couche mince de type DL-135-45 (IFP).

La figure IV.1.15 présente un résultat typique. La fonction de corrélation est donnée par :

$$g(r) = \text{Exp}(-2Dq^2t) \quad (\text{IV.1.11})$$

Où $q = 4\pi/\lambda_0 \sin(\theta/2)$ et D le coefficient de diffusion de la particule brownienne $D = k_B T / 6\pi\eta_w R_h$. Avec $k_B T$ l'énergie thermique, η_w la viscosité de l'eau et R_h le rayon hydrodynamique de la particule ($n=1.33$, $\lambda=633\text{nm}$, $\theta=126^\circ$, $T=297^\circ\text{K}$).

Avec cet appareil, nous avons déterminé la taille des objets en suspensions (particules élémentaires ou agrégats de quelques particules sous différentes conditions. Dans la table IV.1.6, nous avons reporté les conditions de mesure et la valeur de leur taille moyenne.

Nous constatons que les tailles des objets en suspension correspondent à des empilements de plusieurs particules. Ces agrégats ont des tailles qui varient avec les contraintes qu'ils subissent. Ainsi au repos les agrégats ont des tailles plus importantes que sous agitation. Par ailleurs, nous avons observé qu'après arrêt de l'agitation, la dimension de ces agrégats augmentait. Une valeur de leur coefficient de diffusion a de plus été déterminée.

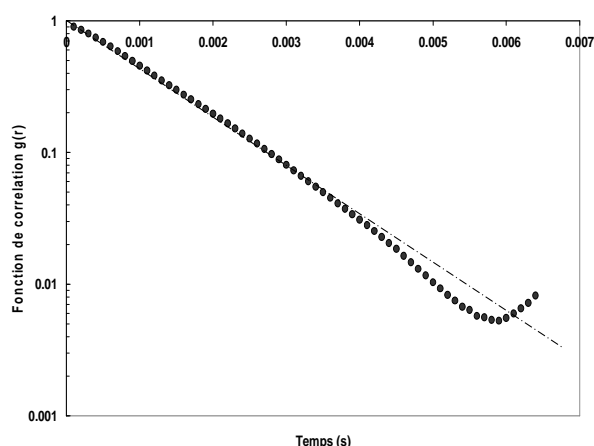


Fig. IV.1.15- Fonction de corrélation du surnageant d'une suspension de bentonite à 2%

Ceci peut-être interprété comme suite: sous agitation la particule est soumise à un mouvement de rotation qui induit des forces centrifuges. Ces forces arrachent les feuillets extérieurs de la particule. Ces feuillets extérieurs ayant peu de lien avec les autres du fait de l'hydratation.

Par ailleurs, nous avons observé qu'après arrêt de l'agitation, la dimension des particules augmentait. En résumé, nous venons de déterminer la taille des particules qui restent en suspension, leur mode de reconstitution et enfin, on montre que le liquide surnageant pourrait être un mélange de feuillets et de particules en interaction.

Table IV.1.6- Taille de la particule argileuse sous différents états de sollicitations

Etat de l'échantillon pour la mesure de la taille de la particule	R_h (nm)	$D \times 10^{13}$ (m^2/s)
Prélèvement de l'échantillon dans la suspension au repos (après sédimentation).	390	6.10
Prélèvement de l'échantillon sous agitation.	230	10.3

Remarque: Pour que les particules restent en suspension, il faut que leur énergie cinétique soit de l'ordre de l'énergie thermique de telle façon à avoir un mouvement brownien. Pour cela, nous pouvons écrire la relation suivante:

$$\frac{1}{2} m v^2 \leq 3/2 k T \quad (IV.1.12)$$

Pour une particule qui sédimente dans un fluide, sa vitesse est contrôlée par la poussée d'Archimède, la force de Stokes et son poids. Si on considère que la particule est sphérique, la vitesse est donnée par :

$$v = \frac{2}{9} g R^2 \left(\frac{\rho_b - \rho_w}{\eta_w} \right) = 4.8 \cdot 10^{-8} \text{ m/s} \quad (IV.1.13)$$

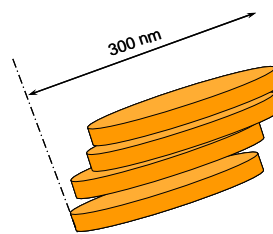


Fig. IV.1.16- Particule de bentonite dans le fluide surnageant

Connaissant les dimensions de la particule et la masse volumique de la bentonite hydratée (3,2 g/cm³), il est possible de calculer la masse des particules. En supposant que la particule est sphérique de rayon 100 nm, on obtient une masse de $m_b = 1,34 \cdot 10^{-17}$ kg. Ceci étant donné, la relation $\frac{1}{2} m v^2 \leq \frac{3}{2} k T$ donne $3,2 \cdot 10^{-25} < 6,2 \cdot 10^{-21}$. Ce qui explique que, les particules restent en suspension dans l'eau.

1.2.7- Discussion

1.2.7.1- Organisation des particules d'argiles en suspension

Dans la littérature on considère que l'association des particules et donc la formation des gels est contrôlée par deux paramètres importants que sont la concentration en particule et le pH du milieu [Luckham et Rossi (1999)]. Pour les faibles concentrations, inférieures à la concentration de percolation ($\leq 2\%$), nous nous trouvons dans le cas des suspensions diluées, les particules de bentonite sont isolées (observation en diffusion de la lumière). Comme Callaghan et Ottewill (1974), nous pouvons penser que ces suspensions se présentent sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules primaires. Sous l'action des forces d'interaction les feuillets isolés s'agrègent pour former des particules de plus en plus grosses, qui sous l'action de la gravité vont sédimenter. Pour de plus fortes concentrations en argile, les particules sont suffisamment proches pour se structurer. Trois différentes formes d'association des particules peuvent alors se produire. Ces différents modes d'organisation ont été décrits par Van Olphen (1964) (voir fig. III.1.11).

Dans notre étude nous avons obtenu des gels pour des concentrations massiques supérieures à 2% (4, 5, 6 et 8%). Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par Darley et Gray (1998). Ces auteurs ont montré qu'à des concentrations, de montmorillonite sodique, supérieures à 3%, la floculation des feuillets et des particules primaires peut entraîner la formation d'un gel tridimensionnel. Callaghan et Ottewill (1974) attribuent la formation du gel à des interactions répulsives à grandes distances entre les doubles couches électriques. Weiss et Frank (1961), Vali et Bachmann (1988), et Brandenburg et Lagaly (1988) soutiennent l'idée d'un réseau tridimensionnel d'agrégats en forme de feuillets. Ces agrégats seraient composés de feuillets agglomérés par des interactions face-face mais avec un recouvrement partiel de leurs surfaces respectives.

De Kretser *et al.* (1998) aboutissent à la même conclusion dans le cas des montmorillonites. Pignon *et al.* (1998), en combinant différentes techniques d'analyse pour caractériser la structure de gel de Laponite à différentes échelles, ont montré l'existence de zones organisées de quelques dizaines de nanomètres qui se combinent pour former des agrégats denses de tailles micrométriques. A plus grande échelle, ces agrégats micrométriques sont liés et forment une structure fractale. En s'appuyant sur les travaux [Brandenburg et Lagaly (1988), Khandal and Tadros (1988), Pignon *et al.* (1998), Benna *et al.* (1999), Durán *et al.* (2000), Abend and G. Lagaly (2000) et Tombácz and Szekeres (2004)], nous pouvons proposer que les suspensions de concentrations supérieures à la concentration de percolation et de pH élevés forment des structures fractales où les liaisons face-face sont favorisées.

1.2.4.2- Forces électrostatiques d'interactions et transition liquide/gel :

Jogun et Zukoski (1999) ont établi une relation qui relie la fraction volumique de percolation (de transition liquide/gel) à la longueur de Debye pour des particules discotiques chargées de type kaolin en considérant un encombrement stérique (0,64) et de non interpénétration des sphères répulsives.

$$\varphi_v^p = 0.64 * \left(\frac{3}{2} \right) \left(\frac{h}{2r} \right) \frac{1}{[1 + 1/(rk^{-1})]^3} \quad (\text{IV.1.14})$$

Où r et h sont respectivement le rayon et l'épaisseur d'un feuillet. κ^{-1} la longueur de Debye.

En faisant les hypothèses suivantes : i) le rayon du feuillet est égal au rayon hydrodynamique de la particule R_h et $h=1\text{nm}$. ii) la concentration massique de percolation est de 3%. Nous avons observé (cf.1.2.3) que pour 2% il n'y avait pas de gélification et pour 4% nous avons un gel; nous avons obtenu, en utilisant la relation donnant la concentration de percolation, une longueur de Debye de $14.8\ \mu\text{m}$. D'autre part, la longueur est donnée par Gouy (1910) :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{8 \pi n_0 e^2 Z^2}} \quad (\text{IV.1.15})$$

Avec ϵ la constante diélectrique du milieu liquide, e la charge électrique de l'électron, k la constante de Boltzmann, n_0 la concentration en ions du milieu, T la température absolue et Z la valence du contre ion. Pour nos suspensions, $T=20^\circ\text{C}$, $Z=2$ (car Ca^{++}), la constante diélectrique de l'eau $\epsilon = 80.2\epsilon_0$ (ϵ_0 étant la permittivité du vide), nous obtenons une concentration ionique $n_0 = 4.17 \times 10^{-10}$ mol/litre. Soit un $\text{pH}=9.3$. Ce résultat est conforme à nos mesures de pH . Cette cohérence entre les mesures de pH , de dimensions et la concentration de percolation apporte une justification de notre interprétation de l'organisation structurale des particules en suspensions. Par ailleurs il a été montré que la portée du champ électrostatique des feuillets est très grande devant la taille des particules ce qui met en évidence l'importance du rôle que joue les forces électrostatiques dans la stabilité et l'organisation du réseau de particules qui conduit à la formation d'un gel.

1.2.8- Conclusion

Nous avons entamé une étude complète de nos suspensions qui nous permettra de mettre au point un protocole expérimental rhéologique robuste et en accord avec ceux décrit dans la littérature. Nous nous sommes focalisés d'abord à l'étude du pH et de la masse volumique de nos suspensions. Puis, après, avoir caractérisé la bentonite de notre étude en DRX et au MEB, nous avons ensuite déterminé la taille des particules et leur coefficient de diffusion par diffusion de la lumière. Ceci nous permettra d'en déduire le temps de relaxation caractéristique de nos suspensions (voir chapitre V.1).

1.3- Polyéthylène oxyde

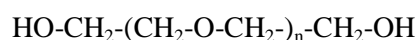
Nous allons maintenant présenter le troisième élément de nos formulations : le polyéthylène oxyde. Nos polymères nous ont été fournis par Acros-Organics.

1.3.1- Structure chimique

Le polyéthylène oxyde (PEO) ou encore le polyéthylène glycol (PEG) est un polymère de la famille des polyéthers. Historiquement le nom PEG fait référence aux oligomères dont la masse est inférieure à $2 \cdot 10^4$ g/mol; et PEO fait référence aux polymères de grande masse, masse supérieure à $2 \cdot 10^4$ g/mol. Le PEO est obtenu par polymérisation de l'éthylène oxyde. On fait réagir l'éthylène oxyde avec de l'eau. La réaction de polymérisation amorcée par un catalyseur acide ou basique.



Du fait de ce type de polymérisation, on obtient des distributions de masse moléculaire étroites. La formule chimique du PEO est de la forme suivante :



La masse du monomère M_0 est de $44,05$ g/mol.. Les unités d'éthylène (CH_2-CH_2) constituent les parties hydrophobiques du polymère et l'atome d'oxygène forme la partie hydrophile du PEO. Cet

arrangement hydrophile, hydrophobe est responsable des propriétés particulières de ce polymère, et notamment de sa solubilité dans l'eau.

1.3.2- Dimension moléculaire

Le PEO est une macromolécule, qui comme tous les polymères, va adopter une conformation d'équilibre qui est celle d'une pelote statistique. Cette pelote statistique est caractérisée par son rayon de giration R_g et sa distance entre extrémités R_o .

Lee *et al.* (2008) ont déterminé la longueur de persistance des PEO de 9 à 36 monomères et un PEG de 27 monomères par dynamique moléculaire. Ils ont obtenu une longueur de 3,7 Å. similaire à celles obtenues expérimentalement qui sont respectivement de 3,8 Å pour le PEO et de 3,7 Å pour le PEG. Ils obtiennent un rayon hydrodynamique proportionnel au rayon de giration est suivant la loi:

$$R_H = 0.665R_g = \frac{0.665}{\sqrt{6}} \langle R_o^2 \rangle^{1/2} \quad (\text{IV.1.16})$$

La longueur de persistance est définie par :

$$l_p = \frac{l_o(C_\infty + 1)}{2} \quad (\text{IV.1.17})$$

l_o est la longueur géométrique du monomère et égale à 1,464 Å et C_∞ est le rapport caractéristique de Flory.

Mark et Flory (1965) obtiennent un C_∞ de 4,1 dans une solution aqueuse avec du K_2SO_4 dans les conditions Θ à 308°K. Pour le rayon de giration ils donnent l'équation suivante :

$$R_g^2 = 0.07M_w^{1.05} \quad (\text{IV.1.8})$$

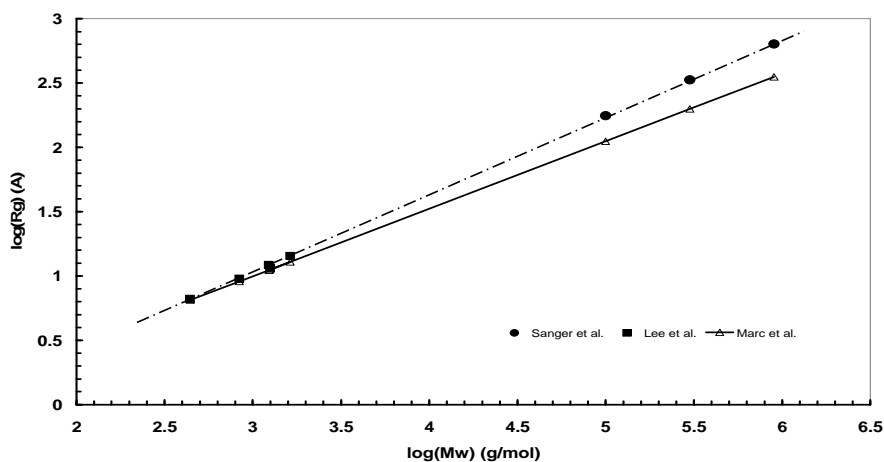


Fig. IV.1.17- Variation du rayon de giration en fonction de la masse moléculaire M_w

Dans l'eau, le PEO présente des dimensions légèrement différentes. Les données de Singer *et al.* (2006) et de Lee *et al.* (2008) prises indépendamment donnent une puissance de 0,58. Ceci nous amène à déterminer une loi unique avec toutes les données. Nous obtenons, comme le montre la figure IV.1.17, que le rayon de giration (R_g en Å) varie avec la masse de la manière suivante:

$$R_g = 0.163M_w^{0.60} \quad (\text{IV.1.19})$$

Soit

$$R_g^2 = 0.0266M_w^{1.2} \quad (\text{IV.1.20})$$

Pour *Mexal et al. (1975)*, la structuration de l'eau autour des groupes éthylène de la molécule de PEO va conditionner la dimension de la pelote statistique. Par rapport aux données de *Mark et Flory (1965)*, l'eau seule semble se comporter comme un bon solvant.

De ces résultats, nous pouvons en conclure que le rapport de Flory est $C_\infty = 4,1$ et la longueur du monomère l_0 de $1,465 \text{ \AA}$.

1.3.3- Polymères sélectionnés

Pour notre étude nous avons sélectionné deux poids moléculaires. Le premier est de $6 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$. que l'on peut dénommer aussi oligomère (PEG) et l'autre de $2 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$.

Table IV.1.7- Caractéristiques des polymères sélectionnés

Echantillons	Poids moléculaires (g/mol.)	Nombre de monomère par chaîne	Masse volumique (kg/m ³)
PEG	$6 \cdot 10^3$	136	1173
PEO	$2 \cdot 10^5$	4545	1210

1.3.4- Formulation des solutions de PEO

Pour obtenir des solutions de PEO, nous avons versé une masse de polymère dans un volume de masse d'eau déminéralisée. L'ensemble est agité pendant 24 heures à une température ambiante de 20°C . Après formulation des solutions aqueuses de polymères, nous présentons deux échantillons de masses moléculaires différentes, avec les concentrations les plus élevées à étudier.



Fig. IV.1.18- Aspect des solutions à 5% (w/w) de PEO-200000 et PEO-6000 à température ambiante (20°C)

Table IV.1.8- Formulation de solution de PEO

Echantillons	M_w de PEO (g/mol.)	M_{PEO} (g)	M_{eau} (g)	Composition des solutions de PEO
S1	6000	1	99	1% PEO6
S2	6000	2	98	2% PEO6
S3	6000	3	97	3% PEO6
S4	6000	4	96	4% PEO6
S5	6000	5	95	5% PEO6
S1	200000	1	99	1% PEO2
S2	200000	2	98	2% PEO2
S3	200000	3	97	3% PEO2
S4	200000	4	96	4% PEO2
S5	200000	5	95	5% PEO2

1.4- Formulation des suspensions de mélanges bentonite-PEO

Pour la préparation des mélanges eau-bentonite-PEO (table IV.1.9), le protocole expérimental est le suivant : à la quantité d'eau distillée préfixée, on ajoute d'abord, intimement la masse de la poudre de bentonite préfixée à 6%. Après 6 heures d'agitation, le PEO de masse moléculaire 6.10^3 g/mol. ou 2.10^5 g/mol. est introduit dans la suspension de base de bentonite correspondant aux concentrations voulues. L'homogénéisation est obtenue par agitation pendant 48 heures.

Table IV.1.9- Formulation de fluide forage bentonite-PEO

Echantillons	M_w de PEO (g/mol.)	$M_{\text{bentonite}}$ (g)	M_{PEO} (g)	M_{water} (g)	Composition des fluides de forage
S1	6000	6	0.7	93.3	6% bentonite + 0.7% PEO6
S2	6000	6	1	93	6% bentonite + 1% PEO6
S3	6000	6	2	92	6% bentonite + 2% PEO6
S4	6000	6	3	91	6% bentonite + 3% PEO6
S1	200000	6	0.01	93.99	6% bentonite + 0.01% PEO2
S2	200000	6	0.05	93.95	6% bentonite + 0.05% PEO2
S3	200000	6	0.07	93.93	6% bentonite + 0.07% PEO2
S4	200000	6	0.1	93.9	6% bentonite + 0.1% PEO2
S5	200000	6	0.2	93.8	6% bentonite + 0.2% PEO2

2- Méthodes de mesures

Nous présentons en premier lieu les différents équipements utilisés dans cette étude pour effectuer des analyses complémentaires pour l'interprétation et la bonne compréhension du comportement rhéologique de nos systèmes complexes bentonite-PEO; tels que la densimétrie, la pH-mètre, la chromatographie d'exclusion stérique (GPC), la granulométrie par diffusion dynamique de la lumière (DDL), la morphologie par le balayage au microscope électronique (MEB) et la diffraction aux rayons X (DRX). Ensuite, nous décrivons essentiellement les techniques de rhéométrie classiques permettant de mesurer la viscosité de cisaillement, les contraintes et éventuellement les modules viscoélastiques à l'aide de géométries différentes : couette cylindrique, cône-plan et plan-plan. Nous terminons notre exposé par un aperçu sur quelques techniques nouvelles utilisées en rhéométrie : la méthode PIV (Particle Image de Velocymetry), la vélocimétrie IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) et enfin la technique PAV (Pièzo Axiale Vibratoire).

2.1- Mesures de masses volumiques des suspensions

Nous avons mesuré la masse volumique de nos échantillons de suspensions au moyen d'une balance digitale hermétique de précision 10^{-4} g de type Sartorius BP 210 s et d'un tube capillaire gradué de 30 ml.

2.2- Mesures de pH des suspensions

Nous avons mesuré le pH de nos suspensions à l'aide d'un pHmètre, type 691 metrohm avec agitateur ayant une précision de 0.01/unité de pH.

2.3- Mesures au Microscope à balayage électronique

La morphologie des plaquettes de nos suspensions de bentonite seules et en présence du PEO a été observée au moyen du MEB type Electroscan E3 (fig. IV.2.1).



Fig. IV.2.1- MEB type Electroscan E3

2.4- Mesures de GPC

Nous avons déterminé la distribution en poids moléculaire de nos PEO au moyen du chromatographe à perméation de gel modèle : Alliance 2695. C'est une technique de chromatographie liquide développée spécialement pour les polymères, et basée sur le tamisage moléculaire (fig. IV.2.2).

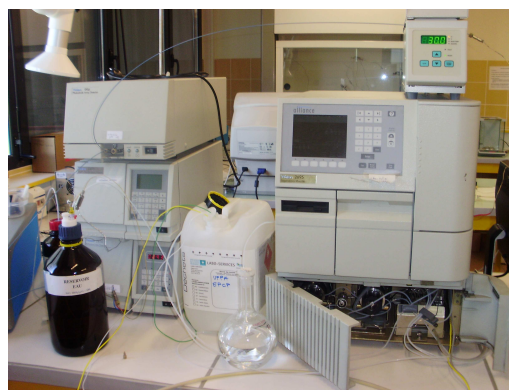


Fig. IV.2.2- GPC Alliance 2695

2.5- Mesures de diffusion à la lumière

Pour estimer la taille moyenne des particules de bentonite, nous avons utilisé un granulomètre par diffusion dynamique de la lumière en couche mince de type DL-135-45 (IFP).

2.6- Mesures au DRX

Une analyse au DRX a été couplée aux mesures rhéologiques dans le but de mieux comprendre le comportement des suspensions de mélange bentonite-PEO tel que l'adsorption des chaînes de polymère sur les particules d'argile ou le pontage. Le type d'appareil utilisé pour analyser nos échantillons séchés à la température ambiante sous la hôte est le diffractomètre Inel XRG-3000 (fig. IV.2.3) utilisant une radiation CuK filtrée par du fer (source à 40 kV et 20 mA).

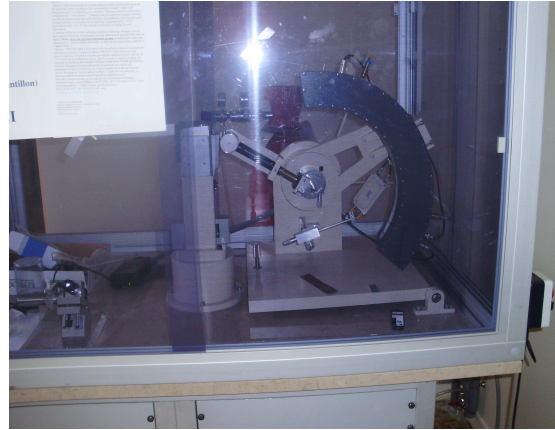


Fig. IV.2.3- DRX Inel XRG-3000

2.7- Mesures rhéologiques des suspensions

2.7.1- Techniques conventionnelles

Pour mesurer les caractéristiques rhéologiques d'un fluide (viscosité, contraintes normales, etc.), on utilise un appareil de mesure appelé rhéomètre. Un rhéomètre mesure à la fois la contrainte et la déformation d'un fluide en fonction du temps.

Pour mesurer la viscosité de cisaillement $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$, un rhéomètre peut appliquer la contrainte σ et mesurer le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (fonctionnement à contrainte imposée), ou vice versa (fonctionnement à taux de cisaillement imposé).

En réalité, le rhéomètre impose soit un couple, soit une vitesse de rotation. Le couple est proportionnel à la contrainte, et la vitesse de rotation est proportionnelle au taux de cisaillement; les deux coefficients de proportionnalité sont des caractéristiques de la géométrie utilisée (Couette cylindrique, cône-plan, plan-plan, etc.).

Les rhéomètres utilisés pour nos expériences sont: le rhéomètre à contrainte imposée (DSR-200, SR-5000 et Bohlin-C-VOR-150), le rhéomètre à déformation imposée (RDA-II, ARES et Rheomat-30). Nous passons en revue les différentes géométries.

2.7.1.1- Géométrie de Couette cylindrique

La géométrie de Couette est composée de deux cylindres coaxiaux en rotation relative. Le rayon intérieur est noté R_i et le rayon extérieur R_e (et on a donc $R_e > R_i$). L'entrefer e est l'espace entre les deux cylindres ($e = R_e - R_i$). La hauteur du cylindre intérieur est notée h . Les géométries de Couette utilisées dans cette thèse ont un cylindre extérieur fixe avec un fond (« cup » en anglais; il s'agit donc d'un récipient cylindrique destiné à contenir le fluide) et un cylindre intérieur tournant (« bob » en anglais; le Couette cylindrique est donc parfois dénommé en anglais « bob and cup »). La figure (IV.2.4) représente une coupe de profil d'une géométrie de Couette cylindrique. Le rhéomètre impose un couple au cylindre tournant et mesure la vitesse de rotation de ce cylindre.

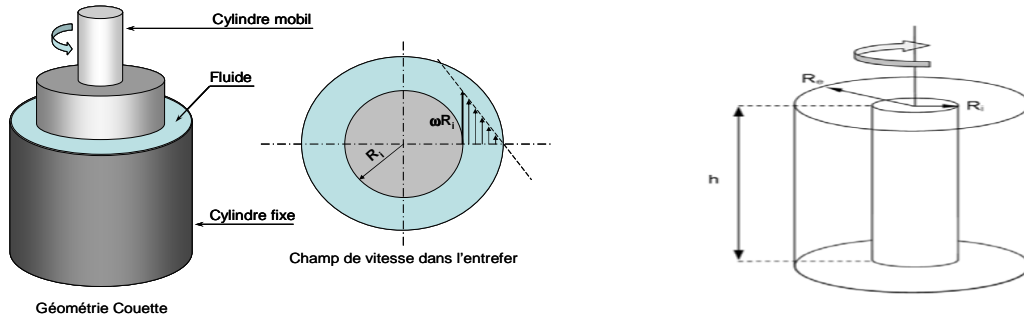


Fig. IV.2.4– Géométrie de Couette cylindrique.

Le couple C imposé par le rhéomètre sur le cylindre tournant vaut, en notant la contrainte moyenne sur le cylindre intérieur $\sigma(r = R_i) = \sigma_i$

$$C = (\text{distance}) \times (\text{force}) = R_i 2 \pi R_i h \sigma_i \quad (\text{IV.2.1})$$

soit :

$$\sigma_i = \frac{C}{2 \pi h R_i^2} \quad (\text{IV.2.2})$$

Pour un entrefer faible ($e = R_e - R_i \ll 1$), le système équivaut à un cisaillement entre deux plaques, et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$, fonction de la vitesse angulaire de rotation Ω , s'écrit :

$$\dot{\gamma} = \frac{v_\theta}{e} \quad (\text{IV.2.3})$$

Soit

$$\dot{\gamma} = \frac{R_i \Omega}{R_e - R_i} \quad (\text{IV.2.4})$$

Les expressions ci-dessus sont utilisées pour étalonner le rhéomètre, dans une géométrie de couette classique à entrefer faible: on détermine les constantes de proportionnalité entre contrainte et couple d'une part, taux de cisaillement et vitesse de rotation d'autre part, avec des ajustements pour tenir compte des effets de bord et des imperfections mécaniques du rhéomètre et/ou de la géométrie. En pratique, le constructeur du rhéomètre détermine les constantes de proportionnalité pour les géométries livrées avec l'appareil.

La viscosité $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$ mesurée par le rhéomètre est donc une viscosité mesurée en supposant que l'entrefer est faible. En particulier, en faisant cette approximation, on a supposé un profil de vitesse linéaire dans l'expression du taux de cisaillement.

De manière plus générale, pour un entrefer quelconque, il faut distinguer les fluides newtoniens et non newtoniens.

Notons d'abord que, dans le cas général de la géométrie de couette cylindrique, la contrainte σ dépend de r : la contrainte σ est donc hétérogène dans l'entrefer. Établissons cette dépendance. Par conservation du moment, on a (en notant $\sigma(r = R_i) = \sigma_i$) :

$$2 \pi R_i h \sigma_i R_i = 2 \pi r h \sigma(r) r \quad (\text{IV.2.5})$$

$$\sigma(r) = \frac{\sigma_i R_i^2}{r^2} \quad \text{avec} \quad \sigma_i = \frac{C}{2 \pi h R_i^2} \quad (\text{IV.2.6})$$

La contrainte σ décroît en $1/r^2$ dans l'entrefer. Le gradient de vitesse varie donc également dans l'entrefer, et le profil de vitesse n'est plus linéaire. Connaissant la variation de la contrainte dans l'entrefer dans un couette cylindrique, il reste, pour calculer la viscosité du fluide, à déterminer le gradient de vitesse. Il faut pour cela connaître le profil de vitesse du fluide dans l'entrefer.

a-Viscosité pour un fluide newtonien en Couette cylindrique

La connaissance du profil de vitesse permet de retrouver le gradient de vitesse et par suite de remonter à la viscosité du fluide [Guyon *et al.* (2001)].

En coordonnées cylindriques et quel que soit le fluide, le taux de cisaillement s'écrit en fonction de la vitesse $v_\theta(r)$ [Couarraze and Grossiord (2000)]:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) \quad (\text{IV.2.7})$$

L'équation constitutive relie la seule contrainte non nulle du tenseur des contraintes, $\sigma_{\theta r}$, à $\dot{\gamma}$: $\sigma_{\theta r} = \eta \dot{\gamma}$ avec η constante puisqu'on suppose le fluide newtonien. On cherche alors une autre relation explicitant $\sigma_{\theta r}$.

Comme le couple reste constant entre r et en $r+dr$ (il y a en effet équilibre mécanique à l'état stationnaire du volume de fluide compris entre les cylindres de rayon r et $r+dr$), on a une relation avec $\sigma_{\theta r}$:

$$2\pi(r+dr)^2 \sigma_{\theta r}(r+dr) = 2\pi r^2 \sigma_{\theta r}(r) \quad (\text{IV.2.8})$$

soit, lorsque dr tend vers zéro :

$$\frac{\partial}{\partial r} (r^2 \sigma_{\theta r}) = 0 \quad (\text{IV.2.9})$$

Cette relation devient, en tenant compte de l'équation constitutive pour un fluide newtonien $\sigma_{\theta r} = \eta \dot{\gamma}$ ou η est une constante, soit :

$$\sigma_{\theta r} = \eta r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) \quad (\text{IV.2.10})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[r^3 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) \right] = 0 \quad (\text{IV.2.11})$$

Les solutions sous forme de puissances de r sont de la forme :

$$v_\theta = ar + \frac{b}{r} \quad (\text{IV.2.12})$$

a et b étant des constantes, déterminées grâce aux conditions aux limites $v_\theta(R_i) = R_i \Omega$ et $v_\theta(R_e) = 0$

Le calcul donne alors [Guyon *et al.* (2001)] :

$$v_\theta(r) = -\frac{\Omega R_i^2}{R_e^2 - R_i^2} r + \frac{\Omega R_e^2 R_i^2}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{r} \quad (\text{IV.2.13})$$

Où encore
$$v_{\theta}(r) = r\Omega \frac{(R_e/r)^2 - 1}{(R_e/R_i)^2 - 1} \quad (\text{IV.2.14})$$

On peut donc déterminer le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ Sachant que

$$\dot{\gamma} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta}}{r} \right) \quad (\text{IV.2.15})$$

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{2\Omega R_i^2 R_e^2}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{r^2} \quad (\text{IV.2.16})$$

Le rhéomètre ne peut mesurer de grandeurs locales (c'est-à-dire à un r donné). On peut néanmoins, pour déterminer la viscosité, calculer la contrainte et le taux de cisaillement moyens dans l'entrefer :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{R_e - R_i} \int_{R_i}^{R_e} \frac{C}{2\pi h r^2} dr = \frac{C}{2\pi h R_i R_e} \quad (\text{IV.2.17})$$

et

$$\langle \dot{\gamma} \rangle = \frac{1}{R_e - R_i} \int_{R_i}^{R_e} \frac{2\Omega R_i^2 R_e^2 C}{R_e^2 - R_i^2} \frac{1}{r^2} = \frac{2\Omega R_i R_e}{R_e^2 - R_i^2} \quad (\text{IV.2.18})$$

Notons que l'on retrouve les expressions pour un entrefer faible en prenant le cas où $R_e - R_i \ll R_i$:

$$\sigma_i = \frac{C}{2\pi h R_i^2} \quad (\text{IV.2.19})$$

$$\dot{\gamma} = \frac{R_i \Omega}{R_e - R_i} \quad (\text{IV.2.20})$$

b- Viscosité pour un fluide non Newtonien en Couette cylindrique

Localement (c'est-à-dire à une distance radiale r donnée), le fluide est soumis à une contrainte donnée $\sigma(r)$ et le fluide réagit en se déformant à un certain taux de cisaillement $\dot{\gamma}(r)$. Pour un fluide newtonien, on a vu qu'il était possible de déterminer une relation pour $\dot{\gamma}(r)$ puisque $\sigma(r) = \eta \dot{\gamma}(r)$, avec η constante. Pour un fluide non newtonien que l'on souhaite étudier, on ignore la loi constitutive reliant la contrainte et le taux de cisaillement : η peut dépendre de $\dot{\gamma}(r)$, et on ignore cette dépendance. On ne sait donc pas localement comment se comporte le fluide.

En pratique, les relations utilisées dans un rhéomètre pour déterminer la viscosité d'un fluide newtonien sont les mêmes que celles utilisées pour un fluide non newtonien: ce sont les relations pour un entrefer faible déterminées au paragraphe précédent. On mesure donc une viscosité dite « apparente », valable d'autant plus que l'entrefer est faible, et donc que le profil de vitesse se rapproche d'un profil linéaire.

Le profil de vitesse dans l'entrefer pour un fluide non newtonien n'est pas aisé à déterminer puisqu'il dépend des propriétés non newtoniennes du fluide que l'on ignore a priori, et que l'on cherche justement à mesurer. Il est possible toutefois d'obtenir une relation du profil de vitesse comme précédemment, à condition de postuler une loi constitutive pour le fluide. Ainsi, supposons par exemple que la loi constitutive du fluide obéit à une loi de puissance:

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n \quad (\text{IV.2.21})$$

k et n étant des constantes caractéristiques du fluide étudié. On retrouve le cas newtonien pour $n = 1$; pour $0 < n < 1$, le fluide est rhéofluidifiant et pour $n > 1$, le fluide est rhéoépaississant. Comme $\dot{\gamma}$ en coordonnées cylindriques s'écrit :

$$\dot{\gamma} = r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) \quad (\text{IV.2.22})$$

on a

$$\sigma = kr^n \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) \right]^n \quad (\text{IV.2.23})$$

En reportant cette expression de σ dans l'équation du mouvement en géométrie de couette [Macosko (1994)], c'est-à-dire dans $\partial(r^2 \sigma_{\theta r}) / \partial r = 0$, et en tenant compte des conditions aux limites (non-glissement à la paroi) $v_\theta(r = R_i) = R_i \Omega_i$ et $v_\theta(r = R_e) = 0$, on obtient l'expression du profil de vitesse pour un fluide en loi de puissance:

$$v_\theta(r) = r\Omega \frac{(R_e/r)^{2/n} - 1}{(R_e/R_i)^{2/n} - 1} \quad (\text{IV.2.24})$$

Sur la figure (IV.2.5) sont représentés deux profils théoriques de vitesse adimensionnés (V/V_i en fonction de $(r - R_i)/(R_e - R_i)$) dans l'entrefer d'un rhéomètre à géométrie de couette cylindrique : un premier profil pour un rapport $R_i/R_e = 0,99$; et un deuxième pour un rapport $R_i/R_e = 0,67$; et cela pour différents n .

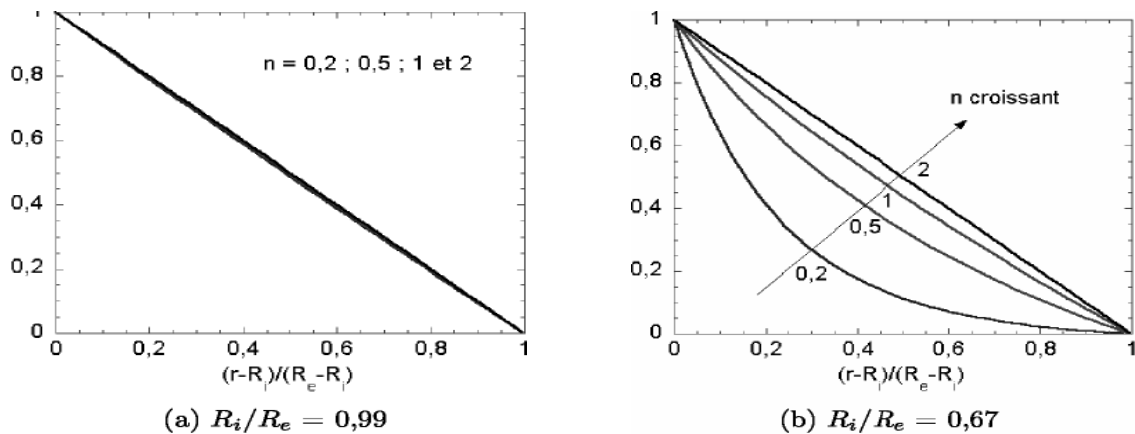


Fig. IV.2.5– Profils de vitesse théoriques adimensionnés (V/V_i en fonction de $(r-R_i)/(R_e-R_i)$) dans l'entrefer d'un rhéomètre à géométrie de Couette cylindrique, pour deux rapports R_i/R_e et pour différents n .

Le rapport $R_i/R_e = 0,99$ correspond à une géométrie quasi-idéale avec des profils de vitesse quasi-linéaires quel que soit le fluide (un exemple concret est donné par la géométrie à très petit entrefer du rhéomètre : $R_i = 13,375$ mm, $R_e = 13,5$ mm, entrefer e de $1/8$ mm, soit $0,125$ mm; l'alignement des cylindres doit alors être extrêmement soigneux).

Le rapport $R_i/R_e = 0,67$ correspond à une des géométries utilisées pour l'étude rhéologique globale des pâtes granulaires. Il s'agit également du rapport utilisé pour l'étude des profils de vitesse en IRM. En pratique, les expériences ont été faites avec des cylindres de rayon $R_i = 4$ cm, $R_e = 6$ cm, d'où un entrefer e de 2 cm. On observe sur la figure IV.2.5 que pour $n = 1$, le profil est quasi-linéaire, ainsi que pour $n > 1$ (fluides rhéoépaississants). Pour $n < 1$, le profil décroît plus rapidement.

c- Module complexe en déformation imposée

Dans la géométrie Couette, le fluide est confiné entre deux cylindres concentriques qui ont le même axe de révolution. R_i et R_e sont respectivement les rayons des cylindres intérieurs et extérieurs. Le couple est mesuré sur le cylindre intérieur de hauteur h . Le calcul du module complexe, dans l'approximation de faible gap (soit $R_e \gg R_e - R_i$), conduit à une expression de la forme:

$$G^*(\omega) = \frac{T_o}{\theta_o} \frac{R_e^2 - R_i^2}{4\pi R_i^2 R_e^2} e^{j\delta(\omega)} \quad (\text{IV.2.25})$$

Où θ_o est l'angle de déformation que subit le matériau.

L'erreur sur la mesure du module complexe provient de la précision sur la mesure du couple et de la déformation, des défauts de mise en place des échantillons et de la détermination de la température. Il est nécessaire de bien définir un protocole expérimental pour minimiser ces erreurs. En particulier, le choix des valeurs de la déformation ou de la contrainte appliquée qui a été fait pour conserver une réponse viscoélastique linéaire de l'échantillon.

La précision des résultats dépend aussi de la fréquence de sollicitation: l'erreur est plus importante aux faibles fréquences (environ 5%). Toutefois, celle-ci peut être significativement diminuée, particulièrement dans la zone des basses fréquences, en augmentant le nombre de cycles (1 à 3 cycles); 0.5 cycle par défaut.

2.7.1.2- Géométrie cône-plan

La géométrie cône-plan est composée d'un plan fixe et d'un cône de symétrie cylindrique tronquée à sa base (pour éviter en pratique les frottements du cône sur le plan fixe, car le sommet fictif du cône est en contact avec ce plan). Le plan fixe est dans la pratique un disque coaxial avec le cône. Le fluide étudié est compris entre le cône et le plan (voir fig. (IV.2.6)).

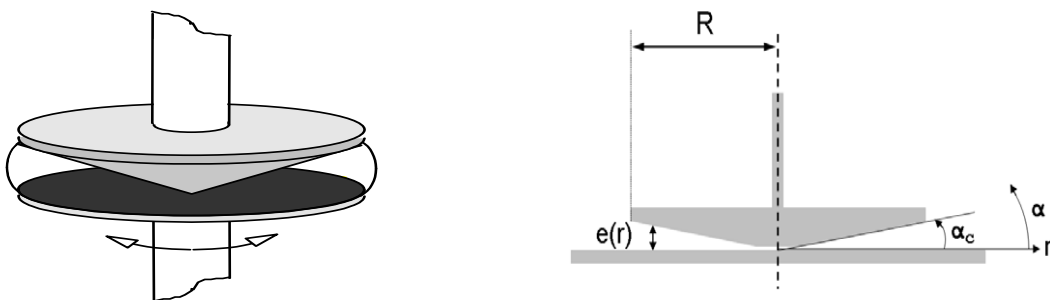


Fig. IV.2.6– Géométrie cône-plan (coupe de profil).

La contrainte $\sigma(\alpha_c)$ sur le cône s'écrit [Macosko (1994)] :

$$\sigma(\alpha_c) = 3 C / (2\pi R^3 \cos 2\alpha_c) \quad (\text{IV.2.26})$$

α_c étant l'angle entre le cône et le plan horizontal. σ est constante pour un angle α_c donné, et donc en particulier sur la surface du cône (située à l'angle α_c). La variation de la contrainte dans l'entrefer vaut :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma(\alpha_c) - \sigma(\alpha = 0)}{\sigma(\alpha = 0)} = \frac{1}{\cos \alpha_c} - 1 \quad (\text{IV.2.27})$$

La variation de la contrainte σ dans l'entrefer varie donc peu pourvu que α soit petit. Pour $\alpha = 4^\circ$ (valeur usuelle pour une géométrie cône-plan d'un rhéomètre commercial), on a $\Delta\sigma / \sigma \approx 0,25\%$. La contrainte σ est donc quasiment constante dans le fluide placé dans l'entrefer, pour α petit. Dans ce cas, la contrainte σ se réécrit :

$$\sigma = 3 C / 2\pi R^3 \quad (\text{IV.2.28})$$

Par ailleurs, comme l'entrefer e et la vitesse tangentielle v_θ augmentent tous deux avec la distance r à l'axe, le taux de cisaillement est constant pour tout r . En effet, on a :

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{\Omega r}{e(r)} = \frac{\Omega r}{r \tan \alpha_c} = \frac{\Omega}{\tan \alpha_c} \quad (\text{IV.2.29})$$

$\dot{\gamma}$ ne dépend donc en fait pas de r . En pratique, α_c est très petit (inférieur ou égal à 4°), et donc $\dot{\gamma} \approx \Omega / \alpha_c$.

La géométrie cône-plan avec un angle α_c petit est donc une géométrie pour laquelle la contrainte est quasi-constante dans l'entrefer. On peut donc s'attendre à des profils de vitesse quasi-linéaires. De plus, le taux de cisaillement global (ici entre le cône et le plan) étant constant radialement, les profils de vitesse ont la même pente pour tout r . On se rapproche ainsi des conditions idéales du plan infini. Près de la troncature toutefois, l'écoulement ne suit pas les équations établies précédemment. Il faut aussi apporter le plus grand soin à l'alignement horizontal du cône et du plan afin d'avoir un α effectivement constant autour de l'axe de rotation, et faire attention aux effets de bords (sur la surface libre en contact avec l'air). En effet, sur cette surface libre et en particulier pour les fluides non-newtoniens, une grande quantité de matière peut engendrer des contraintes supplémentaires dans le fluide, et au contraire un manque de matière (qui cause un «creusement», c'est-à-dire une zone incurvée vers l'échantillon) fait artificiellement baisser la viscosité mesurée.

Notons qu'il est également possible de mesurer la contrainte normale avec une telle géométrie. Le rhéomètre dispose en effet d'un capteur permettant de mesurer les variations verticales de la contrainte exercée sur le cône. En couette cylindrique, les contraintes normales à l'écoulement sont dans la direction radiale du cylindre et non pas verticale, et ne peuvent donc pas être mesurées. Pour un cône-plan, la relation reliant la contrainte normale N_1 et la force verticale F_z est [Macosko (1994)] :

$$N_1 = 2F_z / \pi R^2 \quad (\text{IV.2.30})$$

Il faut toutefois corriger la valeur de F_z en tenant compte des forces d'inertie, qui tendent à rapprocher les deux plaques entre elles. Le terme correctif pour F_z dû aux forces d'inertie est [Macosko (1994)] :

$$(F_z)_{\text{inertie}} = - 0,075 \pi \Omega^2 \rho R^4 \quad (\text{IV.2.31})$$

Finalement

$$N_{1\text{corrigée}} = (2F_z / \pi R^2) - 0,15 \pi \Omega^2 \rho R^2 \quad (\text{IV.2.32})$$

L'inertie génère également des écoulements secondaires, dont on peut tenir compte. Néanmoins, la plupart du temps, la correction due aux forces d'inertie suffit.

2.7.1.3- Géométrie plan-plan

La géométrie plan-plan est constituée de deux plaques horizontales espacées par un entrefer donné (réglable par l'utilisateur). En pratique, les plaques sont des disques coaxiaux (fig. (IV.2.7)).

Cette géométrie est privilégiée pour des pâtes granulaires car l'entrefer, constant, est ajustable. On peut donc choisir un entrefer supérieur à la taille d'une particule, ce qui évite qu'une particule ne se coince entre les deux plaques.

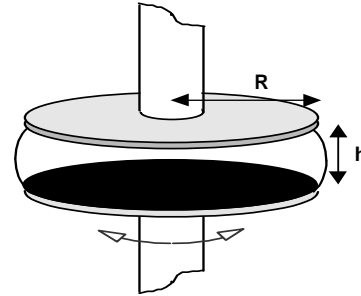


Fig. IV.2.7- Géométrie plan-plan

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ (et la contrainte σ) dépend de la distance r à l'axe de rotation, et c'est l'inconvénient par rapport au cône-plan. L'entrefer e , lui, ne dépend pas de r . On a, avec Ω la vitesse de rotation:

$$\dot{\gamma}(r) = \frac{r\Omega}{e} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma}(r = R) = \frac{R\Omega}{e} \quad (\text{IV.2.33})$$

$\dot{\gamma}$ varie de zéro lorsque $r = 0$ à $R\Omega/e$ lorsque $r = R$. $\dot{\gamma}(r = R_1)$ peut être aisément varié en modifiant l'entrefer e .

La contrainte σ est constante verticalement dans le fluide, mais varie en fonction de r . En $r = R$, elle s'écrit pour un fluide newtonien [Macosko (1994)] :

$$\sigma(r=R) = 2 C / \pi R^3 \quad (\text{IV.2.34})$$

Comme pour le cône-plan, le plan-plan permet de mesurer les contraintes normales. On a [Macosko (1994)]:

$$N_1 - N_2(r = R) = \frac{F_z}{\pi R^3} \left(2 + \frac{d \ln F_z}{d \ln \dot{\gamma}} \right) \quad (\text{IV.2.35})$$

2.7.1.4- Géométrie double-gap

Sur la figure (IV.2.8) est représentée une géométrie double-gap (en coupe de profil). L'intérêt de cette géométrie est de pouvoir doubler la surface de contact entre les cylindres et le fluide, ce qui permet de mesurer plus facilement des fluides de basse viscosité.

Le double-gap a été utilisé dans cette thèse pour caractériser essentiellement les suspensions très diluées (2% de bentonite).

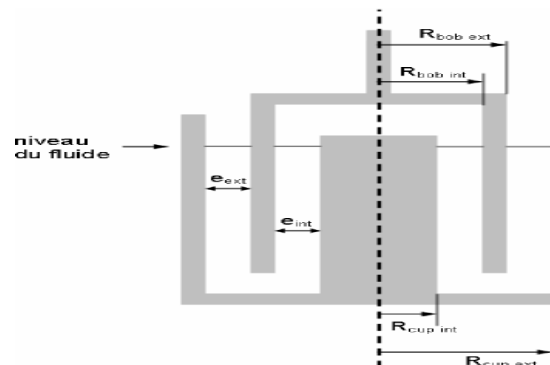


Fig. IV.2.8- Géométrie double-gap (coupe de profil)

2.7.2- Nouvelles techniques

Depuis peu, de nouvelles techniques sont mises en œuvre pour accéder à des données que la rhéométrie classique ne peut mesurer. Ces techniques sont donc pour la plupart des techniques de visualisation non destructives de l'écoulement du matériau entre un plan en mouvement et un plan fixe. Par celles-ci on va pouvoir réaliser des mesures de vitesse de glissement, d'effets migratoires, de sédimentation sous écoulement, ou encore, de champs de vitesses créés par la rotation du mobile. Les grandeurs physiques usuellement uniquement estimées par des mesures macroscopiques le long du cylindre en rotation, vont l'être dans tout l'entrefer et vont permettre de caractériser l'écoulement à un autre niveau de précision.

Dans ces techniques, nous retrouvons tous l'appareillage rhéoptique qui permet une visualisation directe de l'écoulement dans l'entrefer et donnent accès à des mesures de profil de vitesse par le biais de l'utilisation de traceur et d'une méthode PIV (particle Image de Velocymetry). Nous pouvons citer, la mesure par biréfringence ou dichroïsme permet de mesurer par exemple la structure créée par des feuillets d'argile ou encore l'orientation de chaînes de molécules sous écoulement. La mesure par ultrasons [Salmon *et al.* (2003), Bécu *et al.* (2004)], qui permet une résolution spatiale et temporelle suffisante pour avoir accès aux vitesses proches du rotor ou à un suivi de l'écoulement sur plusieurs heures. Cependant, bien qu'elles soient moins coûteuses mais difficiles à mettre en œuvre, ces méthodes ne restent valables que sur des milieux modèles munis de traceurs. On peut citer aussi, la vélocimétrie IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) qu'on rencontre souvent dans la littérature récente. Cette technique est en pleine expansion. En effet, elle permet d'obtenir des informations locales sans perturbations de l'écoulement et aucun traceur n'est nécessaire : mesurer directement des profils de vitesse au sein de l'entrefer de géométries conventionnelles en suivant la relaxation du spin d'un noyau d'atome (par exemple le proton du noyau d'hydrogène) préalablement excité et donc sorti de son orientation préférentielle [Corbett *et al.* (1995), Raynaud *et al.* (2002)]. Elle a pour avantage de traiter les matériaux complexes comme les boues de forage. Elle reste la plus coûteuse, mais permet des mesures sur des matériaux réels et donc non transparents. En ce qui concerne les techniques propres à la résonance magnétique nucléaire, des ouvrages spécialisés donnent des informations plus complètes comme celui de Callaghan (1991). On note que cette technique a permis d'obtenir des renseignements dans des géométries très complexes, comme des extrudeurs [Agemura *et al.* (1995)], des conduites non linéaires [Gotz *et al.* (2003)] ou des malaxeurs [Rodts *et al.* (2004)]. Enfin, nous pouvons citer la technique PAV (Pièzo Axiale Vibratoire) que l'on a utilisée pour quelques échantillons mais que l'on exposera pas dans cette thèse. Elle permet de caractériser le fluide en régime dynamique pour les hautes fréquences de 1 Hz à 7900 Hz (6,28 rad/s à $5 \cdot 10^4$ rad/s). Cette technique sera alors complémentaire aux techniques conventionnelles en élargissant le domaine fréquentiel dans notre cas (de 10^{-4} rad/s à $5 \cdot 10^4$ rad/s) et permettra ainsi la maîtrise efficace des propriétés viscoélastiques dans les deux domaines linéaire et non linéaire.

Pour terminer, Miller (1998) fait une revue, non exhaustive, des différentes techniques utilisées ainsi que des applications possibles, notamment en rhéologie des fluides et des matériaux granulaires.

2.7.3- Techniques et Géométries utilisées dans le cadre du travail de thèse

Les tables IV.2.1 et IV.2.2 regroupent les caractéristiques des rhéomètres et les différentes géométries utilisées dans le cadre de la thèse, pour l'étude rhéologique des fluides.

Table IV.2.1- Dimensions des géométries des rhéomètres

Plan- cône		$R = 30 \text{ mm}$, $\alpha = 2^\circ$ pour taux de cisaillements compris entre ... et 250 s^{-1} environ pour BOHLIN-C-VOR-150.	
Cylindres coaxiaux (Couette)		$K_\gamma = \frac{2}{1 - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^2}$ dans le cas d'un entrefer très petit ($R_2 - R_1 \ll R_1$) cylindre tournant de rayon $R_1 = 29,5 \text{ mm}$ et d'un cylindre fixe de rayon $R_2 = 32 \text{ mm}$, pour DSR-200 et SR-5000	$K_\tau = \frac{1}{2\pi L R_1^2}$ dans le cas d'un entrefer très petit ($R_2 - R_1 \ll R_1$) cylindre tournant de rayon $R_1 = 25 \text{ mm}$ et d'un cylindre fixe de rayon $R_2 = 27 \text{ mm}$, pour RDA-II et ARES.
Double Couette (2040)		$K_\gamma = \frac{1}{\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 - 1} + \frac{1}{1 - \left(\frac{R_3}{R_4}\right)^2}$ dans le cas d'entrefers très petits $R_1 = 46 \text{ mm}$, $R_4 = 50 \text{ mm}$, $R_2 = 46,68 \text{ mm}$, $R_3 = 49,1 \text{ mm}$ pour des taux de cisaillement compris entre 5 et 1800 s^{-1} environ pour RHEOMAT-30.	$K_\tau = \frac{1}{2\pi L (R_2^2 + R_3^2)}$ dans le cas d'entrefers très petits

Les rhéomètres que nous avons utilisés sont les modèles Stress Rheometrics 5000, Advanced Rheometrics Evolutive System (ARES), le RDA-II (Rheometer Dynamic Analyser) et le DSR-200 (Dynamic Stress Rheometer) commercialisés par la société Rheometric Scientific. Le Bohlin-C-VOR-150 commercialisé par Gémini et le rhéomat-30. Les tables suivantes résument quelques-unes des caractéristiques techniques de ces appareils.



Fig. IV.2.9- Rhéomètre DSR 200



Fig. IV.2.10- Rhéomètre SR 5000



Fig. IV.2.11- Rhéomètre ARES



Fig. IV.2.12- Rhéomètre BOHLIN-C-VOR150

Table IV.2.2- Caractéristiques des rhéomètres utilisés dans ce travail de thèse

Appareils	RDA-II	DSR-200
Sollicitation dynamique	Déformation	Contrainte
Gamme de fréquences mesurables	$5 \cdot 10^{-3} \rightarrow 500 \text{ rad.s}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4} \rightarrow 500 \text{ rad.s}^{-1}$
Gamme de températures	$-70^{\circ}\text{C} \rightarrow +400^{\circ}\text{C}$	Ambiante $\rightarrow +400^{\circ}\text{C}$
Gamme de couples	$10^{-6} \rightarrow 2 \cdot 10^{-2} \text{ Kg.m}$ $2 \cdot 10^{-4} \rightarrow 2 \text{ Kg.m}$	$10^{-6} \rightarrow 2 \cdot 10^{-2} \text{ Kg.m}$
Atmosphère d'analyse	Air ou Azote	Air ou Azote
Mesure temporelle	Fonction de relaxation	Fluage
Mesure temporelle	Fonction de relaxation	Fluage

Appareils	SR-5000	ARES
Sollicitation dynamique	Contrainte	Déformation
Gamme de fréquences angulaires (en rad/s)	10^{-6} à 100	$10^{-4} \rightarrow 500$
Gamme de couples de torsion	0.01 à 500 gm/cm	$2 \cdot 10^{-6} \rightarrow 2 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}$ $2 \cdot 10^{-4} \rightarrow 2 \cdot 10^{-1} \text{ N.m}$
Mode de contrôle de la température	-	Four $-150^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}$
Géométries disponibles	Plan-Plan, Cône-Plan, Couette.	Plateaux parallèles Cône-plan Torsion rectangulaire Couette
Type de fluides étudiés	Liquides peu visqueux	Liquides très visqueux Polymères à l'état fondu Solides

Appareils	BOHLIN C-VOR-150	RHEOMAT-30
Sollicitation dynamique	Contrainte	-
Gamme de fréquences angulaires	0.1 microHz – 150 hz	-
Gamme de couples de torsion	0.05 microNm – 150 mNm	-
Géométries disponibles	Cône-Plan	Couette

A plus basses fréquences, les niveaux de couple mesurés sont trop faibles avec les plateaux de 25 mm; l'augmentation du diamètre de plateau (jusqu'à 40 mm) permet alors d'obtenir des mesures correctes jusqu'à $5 \cdot 10^{-3} \text{ rad s}^{-1}$.

Pour une caractérisation complète de la zone terminale aux fréquences les plus basses, un rhéomètre à contrainte imposée (DSR) est utilisé. En mode fluage, il permet la mesure de la fonction de fluage aux temps longs par l'application d'une contrainte constante; une inter conversion efficace permet de calculer le comportement aux très basses fréquences du module complexe à partir de la fonction de fluage. En mode dynamique, il permet aussi d'atteindre de plus basses fréquences (10^{-4} au lieu de $5 \cdot 10^{-3}$ pour le RDA II). Sur chaque appareil, l'équipage de base est une géométrie plan-plan de 25 mm. La distance entre plateaux varie de 1,5 à 2 mm.

Une géométrie cône-plan produit une déformation constante dans tout l'échantillon, mais la géométrie plan-plan a l'avantage de permettre une mise en place plus aisée.

3.2- Protocole de mesures expérimentales

Etant donné que cette thèse porte essentiellement sur la rhéologie des suspensions colloïdales, nous allons donc nous limiter juste à la présentation du protocole de mesures concernant la rhéométrie.

Pour s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures, nous avons ainsi adopté un protocole rigoureux de telle façon que nos échantillons soient soumis à une même histoire mécanique.

Rappelons que pour la bonne compréhension et l'interprétation de nos mesures rhéologiques, des analyses complémentaires aux mesures rhéologiques étaient nécessaires pour renforcer les explications des phénomènes physico chimiques du comportement capricieux de notre système de mélange Bentonite-PEO.

3.2.1- Les courbes d'écoulement

Nous avons mesuré les courbes d'écoulement à l'aide de la géométrie couette à cylindre coaxiaux pour les suspensions concentrées (DSR-200 et SR-5000), à double couette pour les suspensions diluées (Rheomat-30) et à cône plateaux pour les solutions de PEO (Bohlin C-VOR-150) dont les géométries sont détaillées dans la partie précédente. Le protocole de mesure est le suivant :

- Agitation préalable de l'échantillon sous un agitateur magnétique pendant 15 minutes
- Précisaillement sous un fort cisaillement pendant 60 secondes
- Repos sous la géométrie de mesure durant 60 secondes
- Rampe de contrainte croissante fixant le temps de stabilisation de chaque palier à 45 s.

3.2.2- Evolution de la contrainte de démarrage après un temps de repos

Nous réalisons des mesure de gel (thixotropie), c'est-à-dire des mesures nous donnant la contrainte maximum atteinte pour un cisaillement imposé de 5 s^{-1} à l'aide des rhéomètre à contrainte imposée SR-5000 et ARES à déformation imposée avec les cylindres concentriques. Nous appliquons le protocole suivant :

- Agitation préalable de l'échantillon sous un agitateur magnétique pendant 15 minutes
- Précisaillement sous un fort cisaillement pendant 60 secondes
- Variation du temps de repos sous la géométrie pour chaque échantillon frais
- Imposer le même gradient de vitesse de cisaillement 5 s^{-1} pour chaque échantillon frais.

3.3.3- Balayage en contrainte

- Agitation préalable de l'échantillon sous un agitateur magnétique pendant 15 minutes
- Précisaillement sous un fort cisaillement pendant 60 secondes
- Repos sous la géométrie pendant 10 secondes
- Balayage en contrainte sous la fréquence de $\omega=1 \text{ rad/s}$.

3.3.5-Balayage en fréquence

Nous avons effectué des essais de balayage fréquentiel sous une contrainte déterminée à partir du balayage en contrainte définie dans le domaine linéaire. Le protocole adopté est le suivant :

- Agitation préalable de l'échantillon sous un agitateur magnétique pendant 15 minutes
- Précisaillement sous un fort cisaillement pendant 60 secondes
- Couche de film silicone à la surface de l'échantillon (problème d'évaporation)
- Repos de quatre (4) heures dans la géométrie de mesure
- Balayage en fréquence compris entre 10^{-2} à 100 rad/s

3.3.6-Balayage en temps (suivi cinétique)

Les essais de cinétique de structure ont été réalisés sur des échantillons âgés de 48 heures suivant le protocole :

- Agitation préalable de l'échantillon sous un agitateur magnétique pendant 15 minutes
- Précisaillement sous un fort cisaillement pendant 60 secondes
- Couche de film silicone à la surface de l'échantillon (problème d'évaporation)
- Suivi cinétique pendant 9h ou 11h sous s de la fréquence $\omega=1 \text{ rad/s}$ et une contrainte de cisaillement très faible [0.05 à 0.5 Pa].

Chapitre V

Caractérisation des systèmes rhéophysiques Complexes: Argile-Polymère

1- Les suspensions de bentonite

1.1- Viscoélasticité linéaire

Notre objectif dans cette partie, est de caractériser rhéologiquement nos suspensions afin de faire un lien entre la structure de la suspension et son comportement rhéologique. Pour faire ce lien, il faut se cantonner aux petites déformations, c'est-à-dire à la viscoélasticité linéaire.

Nous avons réalisé nos mesures à température ambiante avec un rhéomètre à contrainte imposée le DSR 200 (Dynamic Stress Rheometrics) en géométrie couette à cylindres coaxiaux.

1.1.1- Balayage en fréquence

Après avoir déterminé les conditions optimales avec le protocole expérimental, Nous avons réalisé les balayages en fréquence sur nos différentes suspensions, comme le montrent les résultats ci-après.

- La suspension à 4% de bentonite a un comportement de solide viscoélastique avec un module (minimum de la $\tan(\delta)$) de 8 Pa. (voir figure V.1.1). Ce comportement est mis en évidence aussi par la variation du module de perte (G'') en fonction du module de conservation (G') comme le montre la figure V.1.2. Sur cette figure, ces deux modules sont proportionnels et G'' suit une loi linéaire qui est bien la signature d'un comportement de gel.

$$G'' = 0.5G' - 3.28 \quad (\text{V.1.1})$$

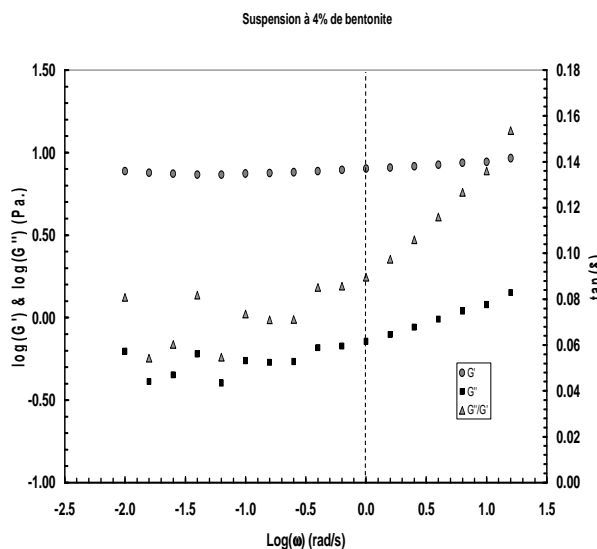


Fig. V.1.1- Variation de G' et G'' en fonction de la fréquence pour la suspension à 4% de bentonite.

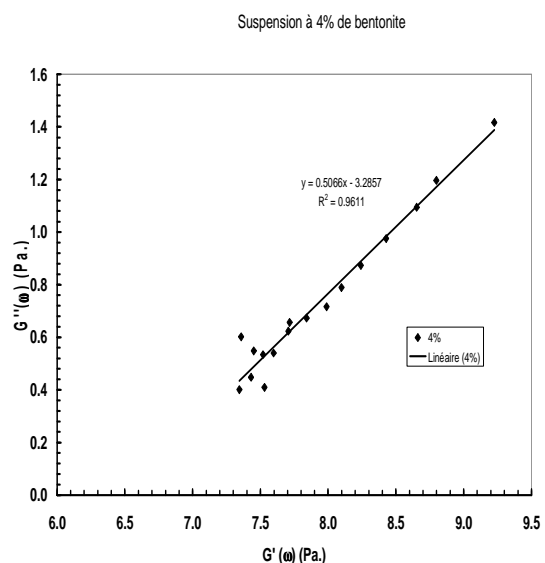


Fig. V.1.2-Variation de G'' en fonction de G' pour la suspension à 4% de bentonite.

Remarque : Pour les temps longs ou aux basses fréquences, le module augmente légèrement dénotant que la suspension n'était pas totalement stable avant le début du balayage en fréquence.

- La suspension à 5% de bentonite a un comportement de solide viscoélastique avec un module (minimum de la $\tan(\delta)$) de 32 Pa. (voir figure V.1.3). Ce comportement est mis en évidence aussi par la variation de G'' en fonction de G' comme le montre la figure V.1.4. Sur cette figure, ces deux modules sont proportionnels et G'' suit une loi de la forme :

$$G'' = 0.5G' - 14.75 \tag{V.1.2}$$

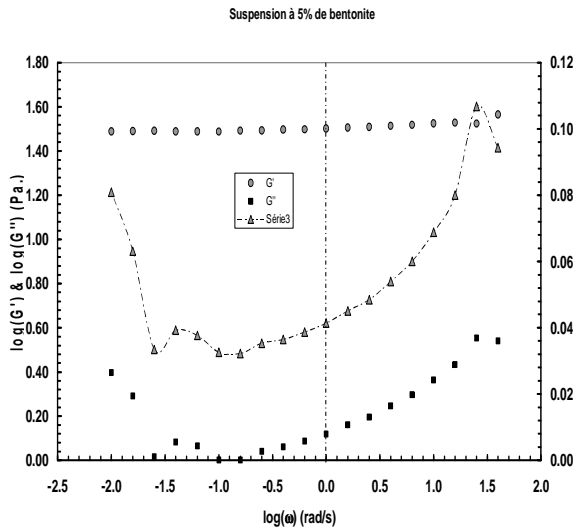


Fig. V.1.3-Variation de G' et G'' en fonction de la fréquence pour la suspension à 5% de bentonite.

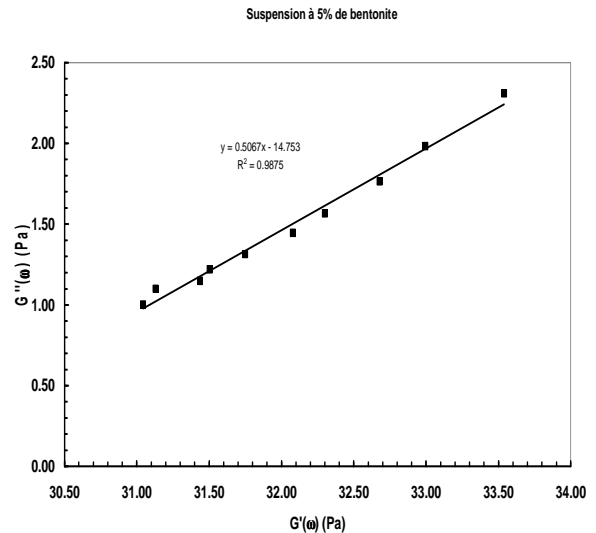


Fig. V.1.4-Variation de G'' en fonction de G' pour la suspension à 5% de bentonite.

- La suspension à 6% de bentonite présente une transition de comportement. Pour les fréquences supérieures à 1 rad/s elle présente un comportement de gel avec un module de 64 Pa. (voir figure V.1.5). La transition de comportement est mise en évidence sur la figure V.1.6. Nous avons tracé, à titre indicatif, pour aider le lecteur la droite d'équation :

$$G'' = 0.5G' - 29.2 \tag{V.1.3}$$

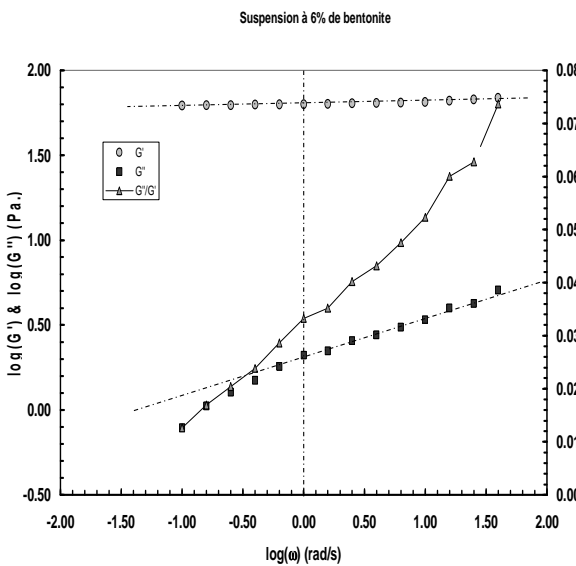


Fig. V.1.5-Variation de G' et G'' en fonction de la fréquence pour la suspension à 6% de bentonite.

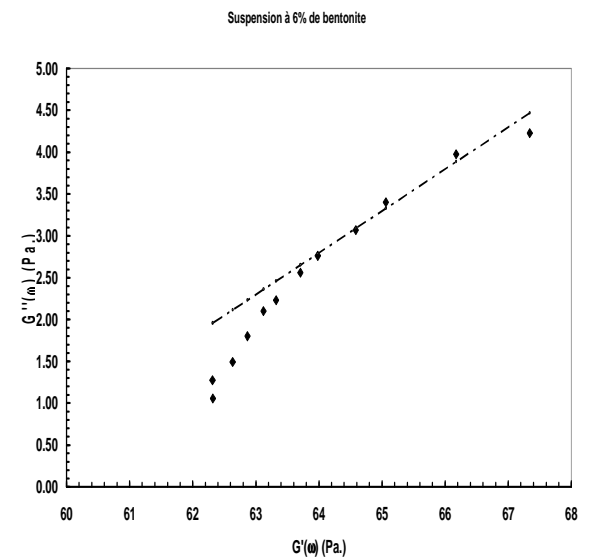


Fig. V.1.6-Variation de G'' en fonction de G' pour la suspension à 6% de bentonite.

- La suspension à 8% de bentonite présente une transition de comportement. Pour les fréquences supérieures à 1 rad/s elle présente un comportement de gel avec un module de 200 Pa. (voir figure V.1.7). La transition de comportement est mise en évidence sur la figure V.1.8. Nous avons tracé, à titre indicatif, pour aider le lecteur la droite d'équation:

$$G'' = 0.5G' - 92.55 \tag{V.1.4}$$

et une droite verticale indiquant que G' reste constant. Ainsi aux hautes fréquences le comportement de cette suspension est celui d'un solide viscoélastique avec un module élastique indépendant de la fréquence, puis pour les fréquences plus faibles (ω à définir) G' et G'' sont proportionnels.

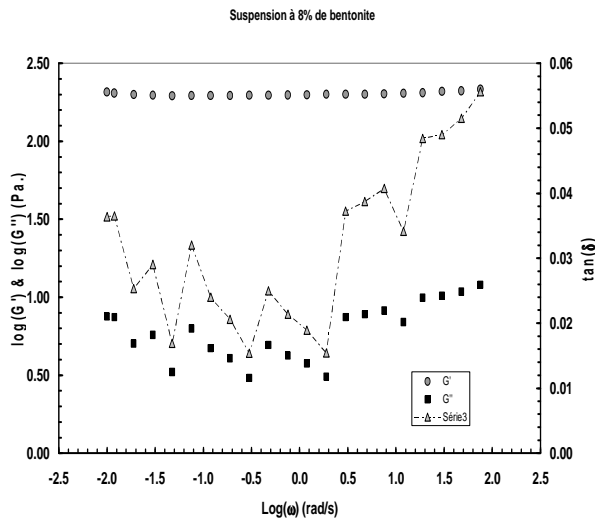


Fig. V.1.7-Variation de G' et de G'' en fonction de la fréquence pour la suspension à 8% de bentonite.

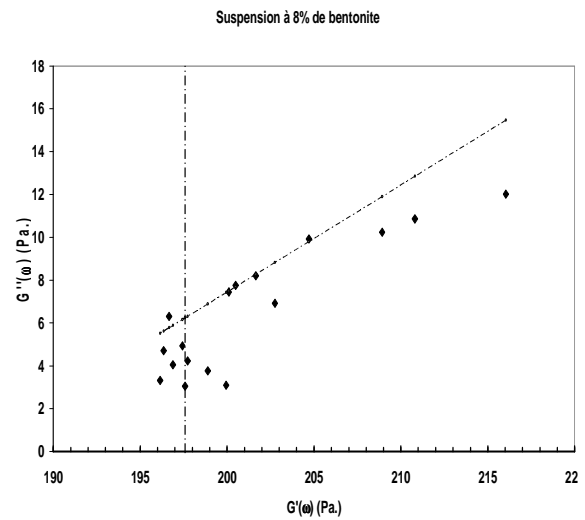


Fig. V.1.8-Variation de G'' en fonction de G' pour la suspension à 8% de bentonite.

1.1.1.1- Analyse: Variation du module élastique en fonction de la concentration

Des mesures précédentes, nous en avons tiré la variation du module élastique en fonction de la concentration comme le montre la figure V.1.9. Nous constatons que le module varie très rapidement avec la concentration volumique en argile en suivant une loi de variation de type puissance.

La figure V.1.10 montre que pour les concentrations volumiques supérieures à 4% le module suit la loi puissance suivante :

$$G_0 = 1.54 \times 10^8 \varphi_V^{3.73} \tag{V.1.5}$$

La suspension de 4% de bentonite s'écarte de cette loi puissance et présente un module élastique plus faible. Ainsi la concentration de 4% semble être une concentration de transition entre les réseaux fragiles (faibles) à des réseaux mieux structurés et de modules très élevés.

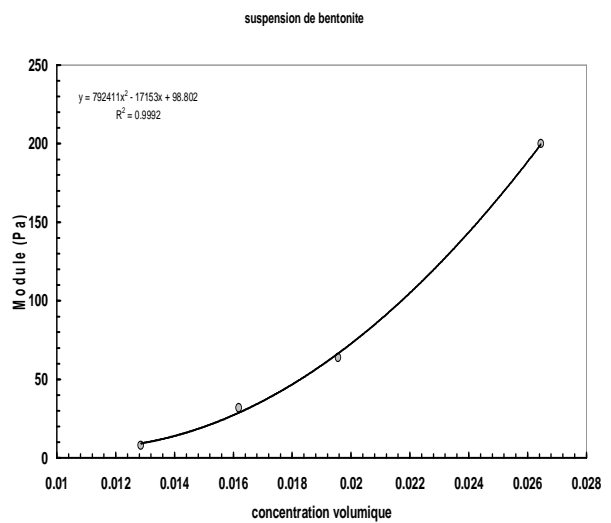


Fig. V.1.9- Variation du module élastique des suspensions de bentonite stabilisées en fonction de la concentration à 20°C.

Lorsque les modules sont contrôlés par les interactions entre les particules constituant le réseau, il y a proportionnalité entre le module et la masse volumique; c'est ce que montre la figure V.1.11. Pour aller plus loin dans ce sens et pour se donner un ordre de grandeur, supposons que l'on soit dans un réseau cubique formé de particules sphériques de rayon r . La taille de la maille du réseau est donnée:

$$d = \left[\frac{4\pi r^3}{3\phi_v} \right]^{1/3} \quad (V.1.6)$$

Le module est donné par l'énergie entre les particules Δ et la taille de la maille, suivant la relation:

$$G_o = \Delta/d^3 \quad (V.1.7)$$

Table V.1.1- Variation du module élastique des suspensions en fonction de la concentration volumique et de la masse volumique des suspensions de bentonite

Concent. massique (%)	Concent. volumique (cm3/cm3)	Module G_o (Pa.)	Masse volumique (g/cm ³)
4	0.0129	8	1.026
5	0.0162	32	1.054
6	0.0196	64	1.07
8	0.0265	200	1.176

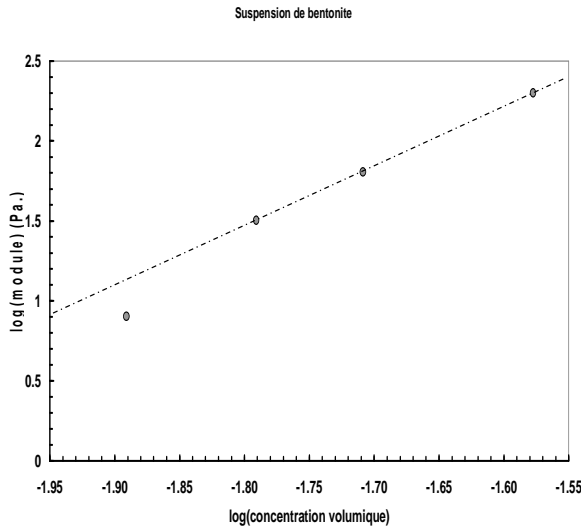


Fig. V.1.10- Variation du module élastique des suspensions de bentonite stabilisée en fonction de la concentration volumique de bentonite à 20°C.

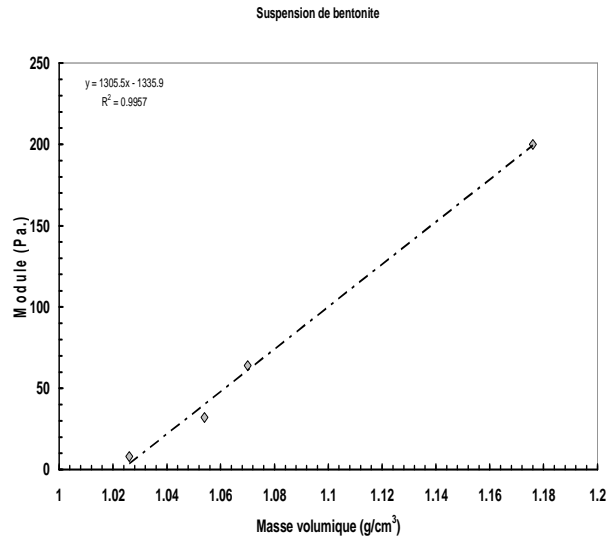


Fig. V.1.11- Variation du module élastique des suspensions de bentonite stabilisées en fonction de leurs masses volumiques à 20°C.

La table V.1.2 montre que les énergies entre les particules sont très grandes par rapport à l'énergie entropique due à l'agitation thermique des particules. Ce qui pourrait expliquer la structuration de ces particules et l'impossibilité pour elles de sédimenter.

Table V.1.2- Variation des distances et des les énergies entre les particules constituant le réseau dans les suspensions.

Concentration	d(μm)	Δ (Joule)	Δ/kT
4%	1.376	2.08×10^{-17}	5106
5%	1.275	6.63×10^{-17}	16224
6%	1.197	1.10×10^{-16}	26847
8%	1.082	2.53×10^{-16}	62020

1.1.2- Balayage en contrainte

Une façon simple de déterminer la contrainte critique à partir de laquelle, il y a rupture du réseau formé par les particules est de réaliser des balayages en contrainte. Comme l'ont montré [Schmitt et al. \(2002\)](#), la contrainte critique est indépendante de la fréquence. Cette expérience consiste à mesurer en

dynamique la variation du module de cisailment complexe à une fréquence donnée pour différentes contraintes sur un rhéomètre à contrainte imposée.

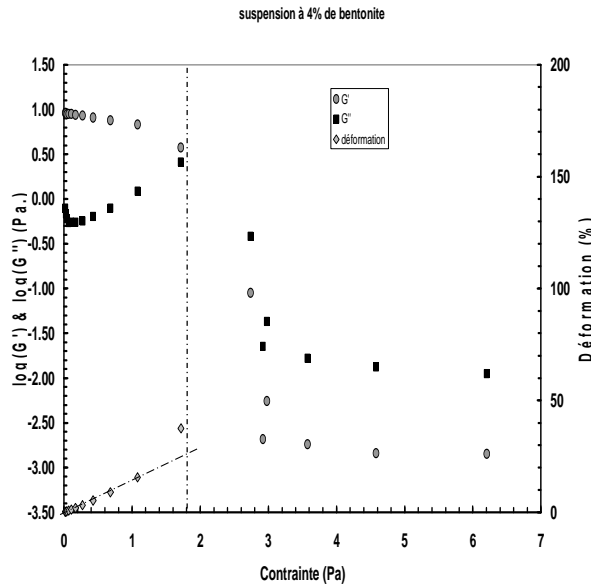


Fig. V.1.12-Variation du module complexe de cisailment ($\omega=1\text{rad/s}$) en fonction de la contrainte.

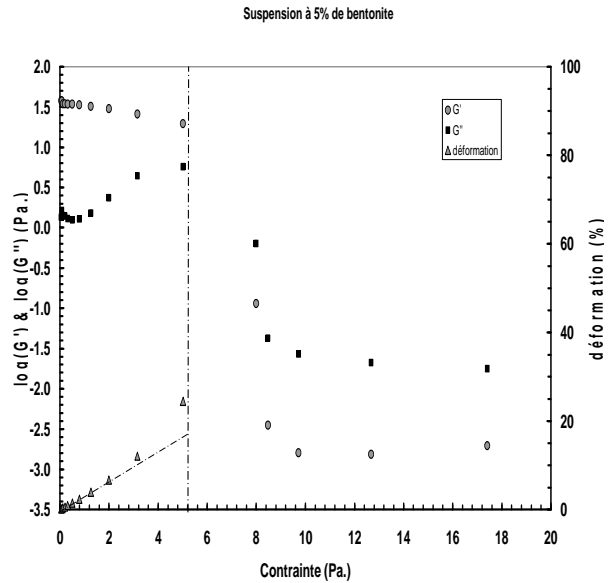


Fig. V.1.13-Variation du module complexe de cisailment ($\omega=1\text{rad/s}$) en fonction de la contrainte.

La figure V.1.12 présente la variation des parties réelle et imaginaire du module complexe de cisailment, à une fréquence angulaire de 1 rad/s, en fonction de la contrainte. Nous constatons que pour des contraintes inférieures à une contrainte limite (visualisée par un trait vertical en pointillés) le comportement de la solution est celui d'un solide viscoélastique, puis au dessus de cette contrainte critique les modules (de perte et élastique, s'effondrent brutalement et la solution présente un comportement de liquide viscoélastique. D'autre part, nous voyons que tant, que la suspension a un comportement de solide viscoélastique, la déformation varie linéairement avec la contrainte, puis au voisinage de la contrainte limite, la déformation diverge, soulignant la transition solide/liquide. Ce type d'expérience a été répété avec les concentrations de 5, 6 et 8% (voir figures V.1.13 à V.1.15).

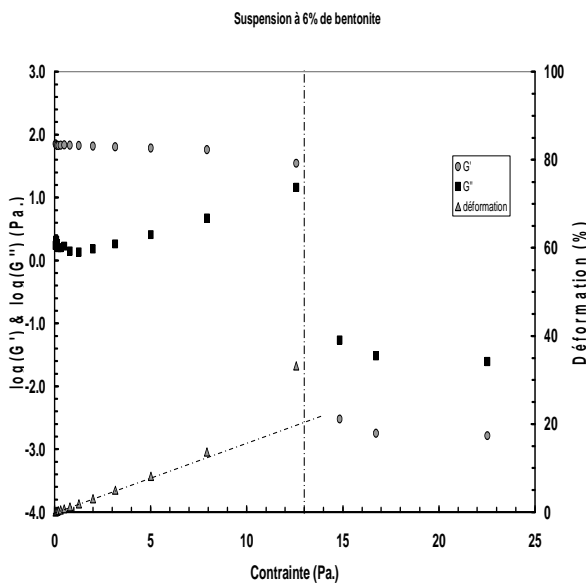


Fig. V.1.14- Variation du module complexe de cisailment ($\omega=1\text{rad/s}$) en fonction de la contrainte.

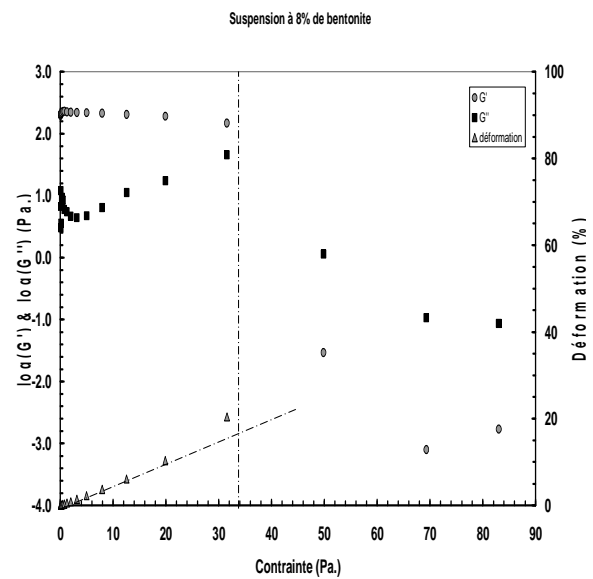


Fig. V.1.15- Variation du module complexe de cisailment ($\omega=1\text{rad/s}$) en fonction de la contrainte.

De façon générale, on note que la contrainte critique augmente avec la concentration de bentonite dans l'eau. Sur la figure V.1.16, nous présentons la variation du logarithme de la contrainte limite en fonction du logarithme de la concentration volumique de bentonite. Nous pouvons voir que la contrainte suit une loi puissance de la forme:

$$\sigma_l = 0.92 \times 10^8 \phi_v^4 \quad (V.1.8)$$

1.1.3-Balayage en fonction du temps

La compréhension des mécanismes de structuration des particules et des agrégats est un point clé pour le contrôle des propriétés rhéologiques des suspensions dans le temps. Pour étudier ces mécanismes de « structuration », nous avons entrepris de mesurer la variation du module complexe de cisaillement $G^*(\omega=1\text{rad/s})$ en fonction du temps pour des déformations très faibles (de l'ordre 10%) à 23°C ; après avoir déstructuré les suspensions de bentonite avec le balayage en contrainte.

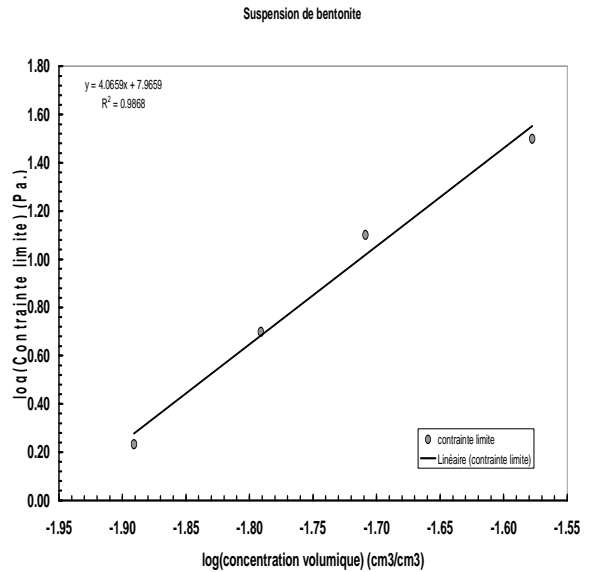


Fig. V.1.16-Variation de la contrainte limite avec la concentration volumique de bentonite dans les suspensions

- La suspension à 8% (fig. V.1.17): le module de perte G'' présente une certaine périodicité tout en demeurant proche d'une valeur moyenne constante; ceci rappelle le phénomène de résonance acoustique décrit par [Kaldasch *et al.* (1998)]. Le module élastique évolue très peu. Le temps de structuration est très rapide. Nous observons simplement une évolution de la consistance d'un système gélifié avec une augmentation de son module élastique de 100 à 200 Pa.

- La suspension à 6% (fig. V.1.18) : Le comportement de la suspension à 6% est similaire à celui de la suspension à 8%. Le gel de départ a un module élastique de 7 Pa. Après arrangement le module du gel tend vers 64 Pa.

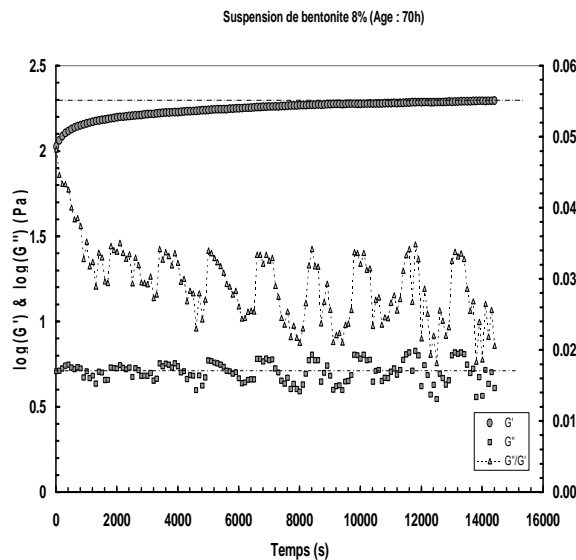


Fig. V.1.17- Suivi cinétique de la suspension de bentonite

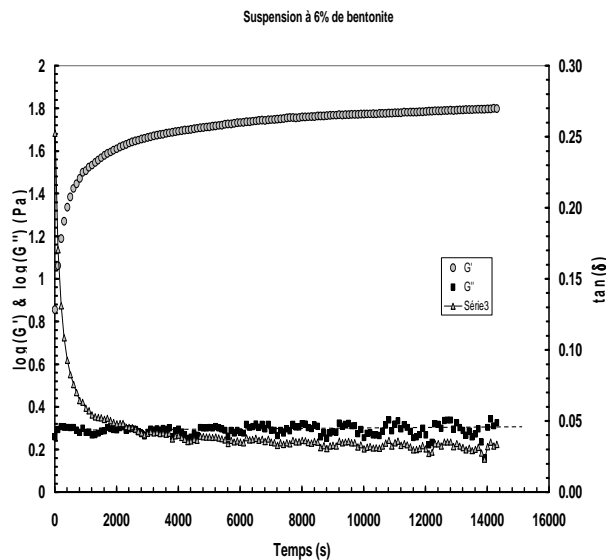


Fig. V.1.18- Suivi cinétique de la suspension de bentonite

- La suspension à 5% (fig. V.1.194) présente une évolution d'un liquide vers un gel avec un point de croisement des courbes G' et G'' en fonction du temps « point de gel ». Au-delà de 16 s seconde cette suspension a un comportement de solide viscoélastique. Son module élastique passe de 0.47 Pa. à 32 Pa.

- La suspension à 4% de bentonite (fig. V.1.20) : comme pour la concentration de 5%, elle présente une transition (liquide viscoélastique/solide viscoélastique) pour un temps de 875s. Son module élastique passe de 0,01 Pa. à 8 Pa.

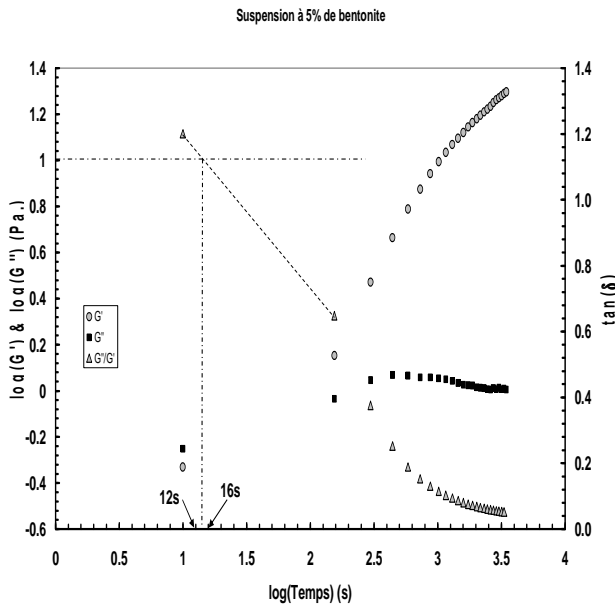


Fig. V.1.19- Suivi cinétique de la suspension de bentonite

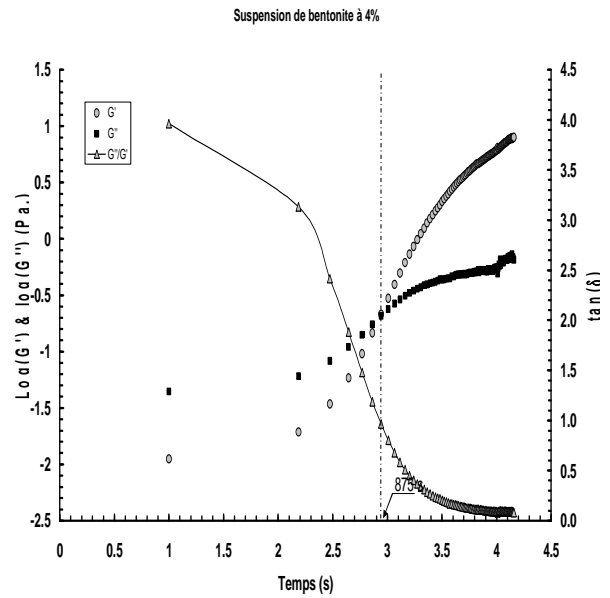


Fig. V.1.20- Suivi cinétique de la suspension de bentonite

1.1.3.1- Analyses et discussions des résultats

i-Les modules

Les suspensions à 6% et 8% de bentonite ont un comportement différent des suspensions à 4 et 5%, elles ne présentent pas de point de croisement.

Pour la suspension à 6%, G'' reste quasiment constant alors que G' augment légèrement sous forme d'une sigmoïde.

Nous constatons que la cinétique de structuration est beaucoup plus significative pour les concentrations faibles. En effet, le rapport entre G' final et G' initial décroît inversement à la concentration de la suspension (il est d'environ 1000 pour 4% et 2 pour 8%). La durée du test de cinétique (4 heures dans notre cas) ne permet pas d'atteindre totalement la stabilité (G' et G'' indépendant du temps).

Le module visqueux demeure instable pour les suspensions les plus concentrées (6 et 8%) pendant le suivi cinétique (04 heures) [Darley et Gray (1988)].

ii-Temps de gel

Il faut souligner que différentes définitions du temps de gélification ont été proposées: l'une d'elle, [Tung et Dynes (1982)], consiste à identifier le temps de gélification au temps où $G' = G''$. Cependant cet instant dépend de la fréquence. Le critère $G' = G''$ qui est couramment utilisé à cause de sa facilité de mise en oeuvre ne possède donc pas de signification intrinsèque. Il fournit néanmoins un ordre de grandeur du temps de gélification. Ainsi les temps de gel de nos suspensions diminuent de façon très

rapide avec la concentration volumique. En effet, pour la concentration de 4%, le temps est 875 s contre celle de la suspension 5% qui est de l'ordre de 12 à 16 secondes.

1.2- Discussions: Structure fractale

1.2.1-Masse volumique des agrégats et dimension fractale

Les objets fractals sont parfois issus de processus d'agrégation de type aléatoire, ils ne présentent qu'une autosimilarité de type statistique. Ils ne sont ni de taille infinie, ni formés d'unités infiniment petites. C'est pourquoi la dimension fractale est définie entre deux limites: la taille a des particules primaires constituant le réseau de la phase solide et la taille des agrégats R formé par l'agrégation des particules primaires. Les unités constitutives de taille a ne sont pas fractales et au delà de R l'objet ne l'est plus.

Pour un objet fractal on calcule la masse M de la structure incluse dans une sphère de rayon l [Mandelbrot (1989)]. Cette masse suit la loi puissance de la forme :

$$M \propto l^{d_f} \quad (V.1.9)$$

d_f la dimension fractale est une valeur non entière. Elle caractérise l'irrégularité de la distribution en masse de la structure. Si d_f est égale à 3, la masse volumique est constante et la masse varie comme le volume; l'objet n'est pas fractal.

La masse volumique est définie comme le rapport de M sur le volume de la sphère de rayon l soit :

$$\rho_s \propto \frac{M}{l^3} = l^{d_f-3} \quad (V.1.10)$$

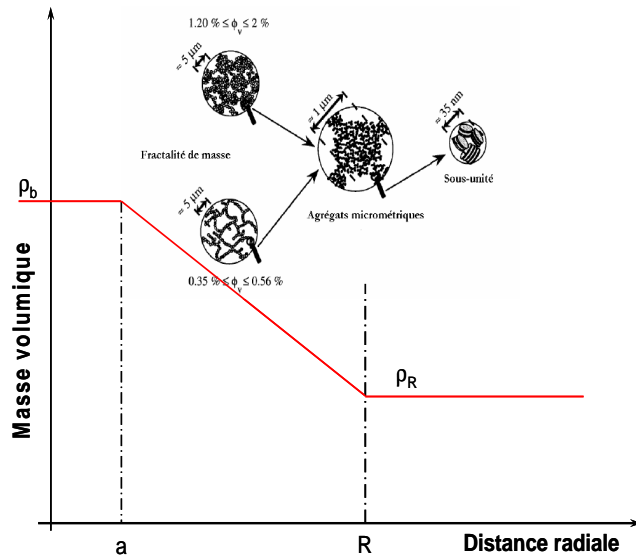


Fig. V.1.21- Variation de la masse volumique dans l'agrégat

Si l'on applique la loi d'échelle entre la taille de l'agrégat R et la taille de la particule a , on obtient :

$$\rho(l) = \rho_b \left(\frac{l}{a} \right)^{d_f-3} \quad (V.1.11)$$

$\rho(l)$ traduit l'évolution de la masse volumique à l'intérieur de l'agrégat pour des longueurs d'échelle comprises entre R et a , ρ_b est la densité des particules.

1.2.2- Concentration volumique en particules dans l'agrégat

Par définition, la concentration volumique est donnée par :

$$\varphi_v(l) = \frac{\rho(l)}{\rho_b} \quad (V.1.12)$$

Pour $l = R$, nous avons

$$\varphi_v(R) = \left(\frac{R}{a} \right)^{d_f-3} = \varphi_v^* \quad (V.1.13)$$

1.2.3- Porosité et diamètre des pores

Par une approche simplifiée, il est possible de mettre en relation la porosité d'un milieu connaissant la masse volumique de l'unité constitutive et la masse volumique à une distance l de la particule.

$$\phi(l) = \left(1 - \frac{\rho(l)}{\rho_b}\right) \quad (\text{V.1.14})$$

Supposons que pour une longueur l , nous ayons un capillaire de diamètre moyen d . Par définition de la porosité nous en déduisons que le diamètre moyen des pores varie de la manière suivante :

$$\frac{d^2(l) \times l}{l^3} \propto \phi \quad (\text{V.1.15})$$

D'où l'expression du diamètre moyen :

$$d^2(l) \propto l^2 \phi = l^2 \left[1 - \left(\frac{l}{a}\right)^{d_f - 3}\right] \quad (\text{V.1.18})$$

Nous savons que la particule est constituée de feuillets superposés entre lesquels il y a un espace (une porosité). Nous allons assimiler ces espaces à des pores de diamètre moyen d_b et ainsi transformer l'équation précédente de la façon suivante:

$$d^2(l) = d_b^2 + l^2 \left[1 - \left(\frac{l}{a}\right)^{d_f - 3}\right] \quad (\text{V.1.17})$$

1.2.4-Module élastique et contrainte seuil

[Alderman et al. \(1991\)](#) ont montré, en travaillant sur une série de suspensions de bentonite que la contrainte seuil et le module élastique suivent des lois puissance de la forme φ_v^x avec x approximativement égale à 3 pour la contrainte seuil et 4 pour le module élastique. [Pignon et al. \(1996\)](#) ont relié l'exposant x à la dimension fractale du réseau de particules. Les analyses des résultats de rhéologie sur les suspensions de bentonite étudiées dans ce travail, montrent que le module élastique G_o des suspensions stabilisées et des contraintes limites σ_l suivent les lois d'échelle suivantes:

$$\sigma_l = 0.92 \times 10^8 \varphi_v^4 \quad (\text{V.1.18})$$

et

$$G_o = 1.54 \times 10^8 \varphi_v^{3.73} \quad (\text{V.1.19})$$

[Piau et al. \(1999\)](#), en utilisant un modèle basé sur la notion d'objets fractals semi-dilués, ont permis d'interpréter la rhéologie d'une suspension. Ce modèle conduit aux résultats suivants :

$$\begin{cases} \sigma_o \sim \varphi_v^{4/(3-d_f)} \\ G_o \sim \varphi_v^{5/(3-d_f)} \end{cases} \quad (\text{V.1.20})$$

d_f étant la dimension fractale de la structure. Dans notre cas, on aura :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{4}{3-d_f} = 3.5 \pm 0.5 \\ \frac{5}{3-d_f} = 3.7 \end{array} \right\} \Rightarrow d_f = 1.74 \pm 0.08 \quad (\text{V.1.21})$$

Pour Pignon *et al.* (1998), cette dimension suggère des agrégats très compact de dimension micrométrique. Ainsi la densité et le module seront aussi contrôlés par cette taille.

Des lois d'échelle ont été proposées par Piau *et al.* (1999), telles que la concentration critique de percolation est donnée par :

$$\varphi_v^* \approx \left(\frac{R}{a} \right)^{d_f - 3} \quad (\text{V.1.22})$$

Où R est la taille de l'agrégat et a la taille de la particule constitutive.

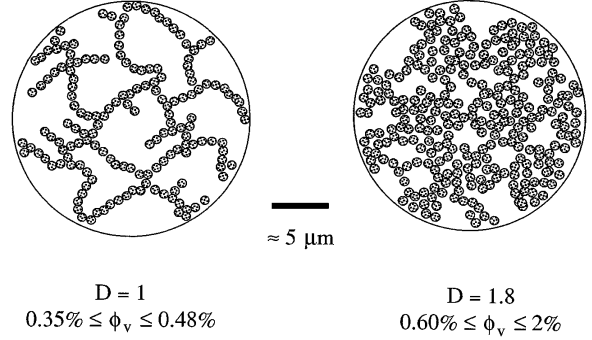


Fig. V.1.22- Structure fractale des agrégats. A gauche, $d_f=1$ et à droite $d_f=1.8$. [Pignon *et al.* (1996)].

Pignon *et al.* (1996) donnent à la contrainte une forme plus explicite:

$$\sigma_0 \approx \beta \frac{kT}{a^3} \left(\frac{R}{a} \right) \varphi_v^{4/(3-d_f)} \quad (\text{V.1.23})$$

$\beta = 1.54 \cdot 10^9$ est un paramètre qui tient compte de la rigidité de la structure, kT l'énergie thermique, a la taille de la particule constitutive et R la rayon de giration de l'agrégat. A partir de cette expression de la contrainte critique, une expression du module élastique a aussi pu être déterminée. L'équation (V.1.20) devient:

$$G_0 \approx \beta \frac{kT}{a^3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \varphi_v^{5/(3-d_f)} \quad (\text{V.1.23bis})$$

1.2.5-Détermination de la taille de l'agrégat

A partir des résultats de nos analyses des mesures rhéologiques, nous pouvons en déduire l'inégalité suivante :

$$0.92 \cdot 10^8 = \beta \frac{kT}{a^3} \left(\frac{R}{a} \right) \quad (\text{V.1.24})$$

Et

$$1.54 \cdot 10^8 = \beta \frac{kT}{a^3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \quad (\text{V.1.25})$$

A partir des relations précédentes il est possible de déterminer la taille de l'agrégat, soit

$$\frac{R}{a} = \frac{1.54}{0.92} = 1.67 \quad (\text{V.1.26})$$

La taille de la particule élémentaire étant de 400 nm, la taille de l'agrégat est de 0.67 μm. Ce qui est conforme aux données de Pignon *et al.*

1.3- Modélisation du module complexe de cisaillement

Plusieurs auteurs [Pignon *et al.* (1996), Carlatos *et al.* (1997), Piau *et al.* (1999), Osuji *et al.* (2008)] pour des systèmes colloïdaux très différents, ont montré que le module de conservation G' reste constant aux basses fréquences dans une expérience dynamique de balayage en fréquence. Ils associent ce résultat à un comportement de « gel ». La figure V.1.23 présente les résultats de Carlatos *et al.* (1997) pour un système formé d'argile d'eau et d'un polymère. Piau *et al.* (1999) ont relié ce module à la dimension fractale de structures formées par les particules colloïdales.

En effet, d'après Winter et Chambon (1986), au point de gel le module complexe de cisaillement, pour une pulsation ω , peut se mettre sous la forme suivante :

$$\begin{cases} G'(\omega) \propto \omega^n \\ G''(\omega) \propto \omega^n \end{cases} \quad (V.1.27)$$

Ces évolutions des modules de perte et de conservation au point de gel traduisent une évolution du module de relaxation en loi de puissance de la forme suivante :

$$G(t) = S t^{-n} \quad (V.1.28)$$

Où n est appelé exposant de relaxation et S est un paramètre appelé amplitude de gel. Les valeurs de n sont comprises entre 0 et 1.

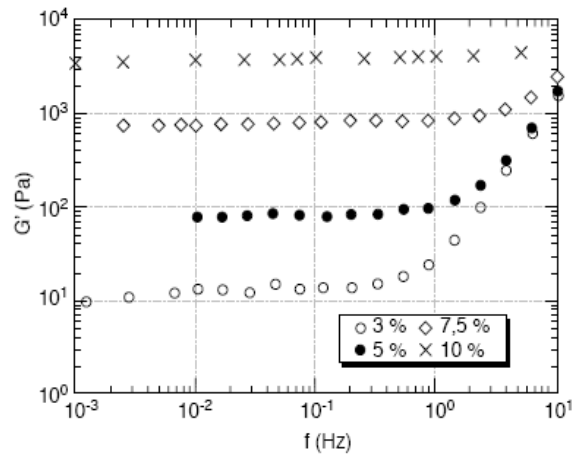


Fig. V.1.23-Variation du module élastique en fonction de la fréquence pour des suspensions d'argile-électrolyte [Carlatos *et al.* (1997)]

Les travaux de Friedrich *et al.* (1988, 1989) ont permis d'étendre la description proposée par Winter. Friedrich *et al.* ont proposé une fonction de relaxation étendue qui permet de décrire l'évolution des propriétés viscoélastiques d'un système au cours de la gélification. Ils proposent :

$$G(t) = S t^{-n} \exp(-t/\tau_0) + G_0 \quad (V.1.29)$$

Le terme exponentiel décrit les phénomènes de relaxation de la phase sol en considérant un liquide de type Maxwell avec un temps de relaxation moyen τ_0 . Ce temps évolue au cours de la gélification. À l'approche de la transition sol-gel, ce temps diverge pour devenir infini. Le terme exponentiel tend alors vers 1 et on retrouve la relation de Winter *et al.*. Après la transition, l'état gel est caractérisé par un module de relaxation d'équilibre G_0 .

D'après l'équation (V.1.29), après le temps de gel, les parties réelle et imaginaire s'écrivent sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= S \Gamma(1-n) \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \omega^n + G_0 \\ G''(\omega) &= S \Gamma(1-n) \sin\left(n \frac{\pi}{2}\right) \omega^n \end{aligned} \quad (V.1.30)$$

Avec Γ la fonction gamma. À partir des équations (V.1.30) on obtient que :

$$\frac{G''(\omega)}{G'(\omega) - G_0} = \tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{V.1.31})$$

Cette dernière équation montre que au dessus du temps de gel le rapport des modules est une constante. Ainsi si on trace G'' en fonction de G' on doit obtenir une droite de pente $\tan(n\pi/2)$ qui ne passe pas par l'origine (ce que nous avons obtenu précédemment).

Concernant l'exposant de relaxation, [Muthumakar \(1989\)](#), propose une relation entre la dimension fractale du gel d_f et cet exposant. En négligeant les effets de volume exclu pour les amas, l'expression de n en fonction de la dimension fractale, dans un espace à 3 dimensions, est la suivante :

$$n = \frac{3}{2} \left(\frac{5 - 2d_f}{5 - d_f} \right) \quad (\text{V.1.31})$$

1.3.1- Application aux suspensions de l'étude

Connaissant d_f (Eq. V.1.21), nous pouvons maintenant calculer le module complexe en fonction du temps pour les différentes suspensions de notre étude. Dans un premier temps nous allons légèrement modifier les équations (V.1.30) car dans notre cas, sur le module de perte apparaît une constante. Les équations (V.1.30) deviennent :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= S \Gamma(1-n) \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) \omega^n + G_0' \\ G''(\omega) &= S \Gamma(1-n) \sin\left(n\frac{\pi}{2}\right) \omega^n + G_0'' \end{aligned} \quad (\text{V.1.32})$$

A partir de ces équations, il est possible de déterminer la tangente et l'équation (V.1.32) devient :

$$\frac{G''(\omega) - G_0''}{G'(\omega) - G_0'} = \tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{V.1.33})$$

D'où l'expression de G'' en fonction de G' :

$$G''(\omega) = \tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) G'(\omega) - G_0' \tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) + G_0'' \quad (\text{V.1.34})$$

Au paragraphe (1.1.1), nous avons exprimé les parties imaginaires en fonction des parties réelles du module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$. Pour toutes les concentrations (4, 5, 6 et 8%) nous avons obtenue une pente unique égale à $\tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) = 0,5$.

De ce résultat, il est possible d'en déduire l'exposant de relaxation qui vaut alors 0,295. Cette valeur est loin de la valeur que l'on peut déduire de la dimension fractale des agrégats. En effet, n peut être déterminé connaissant la dimension fractale des agrégats et en utilisant l'équation (V.1.31). $d_f=1,8$ nous donne $n = 0,656$. Cette apparente incompatibilité nous amène à poser le problème sous une autre forme. Pour nous laisser plus de liberté, nous avons dû exprimer G' et G'' de la façon suivante :

$$G'(\omega) = A \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \omega^n + G'_0$$

$$G''(\omega) = B \sin\left(n \frac{\pi}{2}\right) \omega^n + G''_0 \quad (V.1.35)$$

Table V.1.3- Paramètres du modèle en fonction de la concentration

Concen. massique (%)	A (Pa. s ⁿ)	B (Pa.s ⁿ)	G ₀ ' (Pa)	G ₀ '' (Pa)
4	0.681	0.203	7.48	0.51
5	1.132	0.342	30.90	1.00
6	1.185	0.469	62.30	1.50
8	2.127	0.610	197.17	4.26

Les figures (V.1.24, V.1.25, V.1.26 et V.1.27) montrent une très bonne corrélation entre le modèle, équations V.1.35, et l'expérience. Les valeurs de A, B, G₀' et G₀'' ajustées, sont reportées dans la table V.1.3.

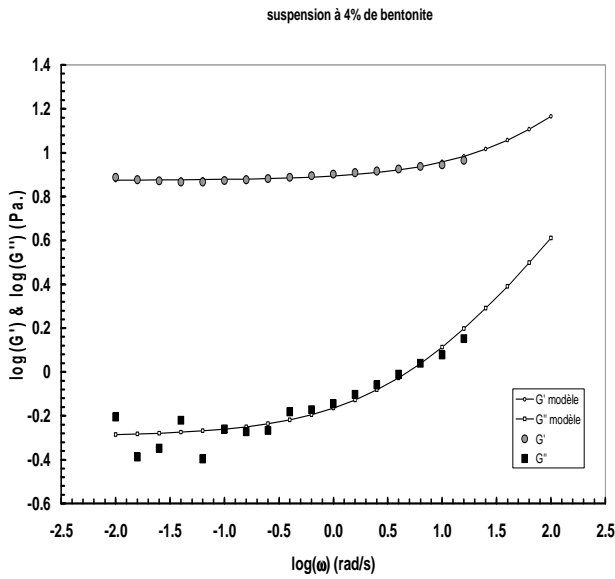


Fig. V.1.24- Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence 23°C

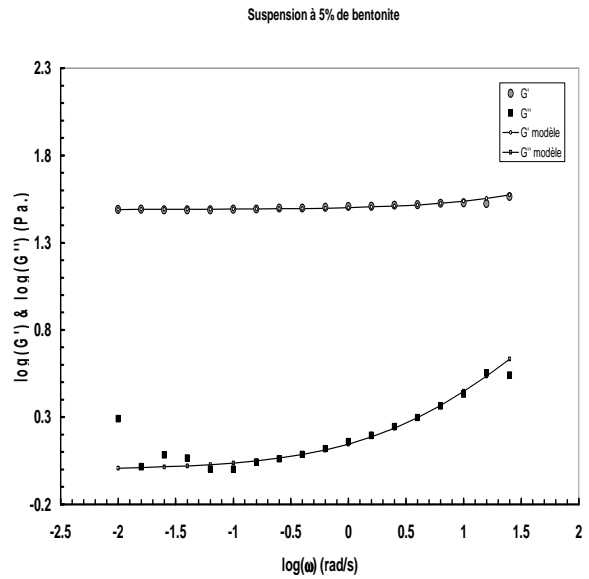


Fig. V.1.25- Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence à 23°C

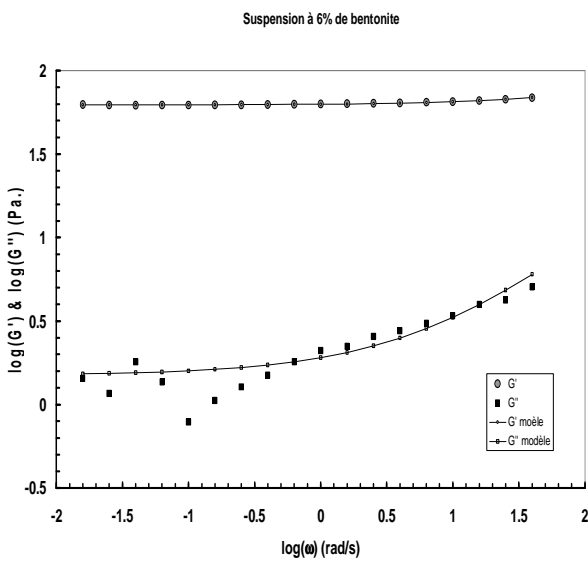


Fig. V.1.26- Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence à 23°C

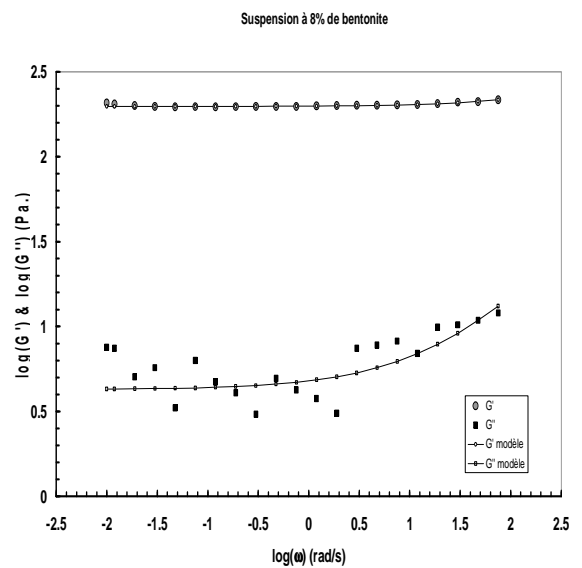


Fig. V.1.27- Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence à 23°C

1.3.2- Force du gel

Les équations (V.1.32 et V.1.35) nous permettent de déterminer la force du gel S . En fonction de A et B qui varie linéairement par la relation suivante :

$$S \cong \frac{A}{\Gamma(1-n)} \quad (\text{V.1.36})$$

1.3.3- Temps caractéristique de relaxation

D'après Izuka et Winter (1992), la force du gel est liée au module de cisaillement et à un temps caractéristique λ_0 , qui correspond au plus petit temps de la distribution en loi puissance; donc le temps de relaxation de la particule d'argile. Connaissant le coefficient de diffusion des particules d'argile ($D = 6 \times 10^{-13}$) et leur taille ($a = 400 \text{ nm}$), il est possible de calculer le temps nécessaire pour qu'elles se déplacent d'une distance moyenne égale à leur taille.

$$\lambda_D = a^2/D \quad (\text{V.1.37})$$

Dans la Table V.1.4, nous avons reporté ces deux temps. D'une part, nous constatons que $\lambda_0 = \lambda_D$. D'autre part, il était normal, par rapport à notre hypothèse, de trouver un temps unique indépendant de la concentration.

Enfin, si le temps caractéristique du gel est de 0,25 s, il est naturel, au niveau de la spectroscopie mécanique (balayage en fréquence), de voir les modules G' et G'' augmenter pour des fréquences supérieures à l'inverse de ce temps.

Table V.1.4 - Variation des temps caractéristiques de relaxation en fonction de la concentration

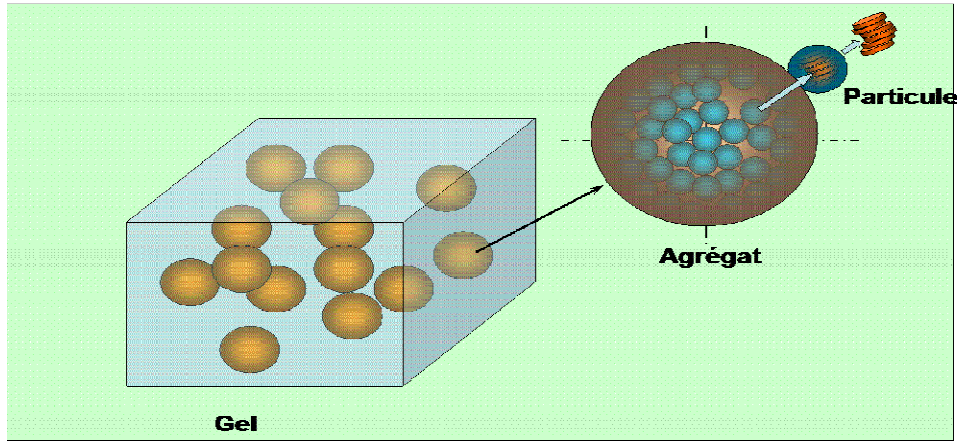
ϕ_v	$S \text{ (Pa.s}^n\text{)}$	S/A	$\lambda_0 \text{ (s)}$	$\lambda_D \text{ (s)}$
0.0128	0.274	0.402	0.250	0.266
0.0162	0.456	0.402	0.250	0.266
0.0196	0.492	0.415	0.262	0.266
0.0265	0.854	0.401	0.249	0.266

1.4- Conclusion

Du point de vue de la rhéométrie, nous avons montré que le module élastique aux basses fréquences et la contrainte seuil varient en fonction de la concentration volumique de bentonite dans l'eau en suivant une loi puissance liée à la dimension fractale du réseau formé par les particules d'argile. L'ensemble des résultats acquis dans cette étude et les connaissances de la littérature sur des systèmes similaires, nous permettent de proposer une interprétation de la structure : les suspensions de Bentonites dans les domaines de fractions volumiques étudiés, forment des gels hétérogènes constitués de zones denses constitutives d'une organisation de type fractale avec une dimension fractale $D=1.8 \pm 0.2$. La taille des agrégats a été évaluée à $0.67 \mu\text{m}$. La modélisation du comportement rhéologique aux petites déformations, a montré que connaissant la dimension fractale d'une suspension de bentonite, il était possible de déterminer son comportement rhéologique en terme de variation du module complexe en fonction de la fréquence.

Ensuite, par diffusion de la lumière (voir chapitre IV.1), nous avons déterminé la taille des particules et leur coefficient de diffusion. Ceci nous a permis d'en déduire le temps de relaxation caractéristique de nos suspensions qui s'avère être indépendant de la concentration et uniquement lié à la diffusion de la particule constitutive.

Pour conclure, nous pouvons schématiser le diagramme suivant :



1.5- Viscoélasticité non linéaire

La concentration en bentonite et les structures adoptées par les feuillets sont les paramètres influençant les propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses de bentonite. Lorsque la concentration est faible, on parle d'un état dispersé. Dans ce cas, la suspension adopte un comportement rhéologique proche du milieu dispersant, c'est-à-dire un comportement de type newtonien [Luckham et Rossi (1999)]. Dans la littérature, et pour des suspensions très diluées, ou des fluides de forage qui contiennent des polymères, le comportement rhéologique peut aussi être décrit par une loi de puissance [fluide d'Ostwald-de Waele Eq. (V.1.38)] [Metzner (1956)].

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (\text{V.1.38})$$

Lorsque l'on ajoute davantage d'argile à la suspension (généralement à des concentrations de bentonite dépassant 3%), on parle de suspensions fortement concentrées [Darley et Gray (1988)]. Dans ce cas, la thèse de la structure tridimensionnelle de type gel est la plus probable [Durán *et al.* (2000)]. Cela est vrai pour des pH élevés où la suspension est qualifiée à "seuil". Ce comportement est dû au fait qu'il faille casser la structure du gel colloïdal avant de passer à l'étape d'écoulement [Luckham et Rossi (1999)]. Traditionnellement, on représente un tel comportement par le modèle de Bingham (1922) [Eq. (V.1.39)]. Mais, d'autres modèles ont été construits pour la description du comportement des suspensions argileuses comme le modèle de Herschel-Bulkley (1926) [Eq. (V.1.40)] ou celui de Casson (1959) [Eq. (V.1.41)].

$$\tau = \tau_c + \eta_p \dot{\gamma} \quad (\text{V.1.39})$$

$$\tau = \tau_c + K \dot{\gamma}^n \quad (\text{V.1.40})$$

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + K\sqrt{\dot{\gamma}} \quad (\text{V.1.41})$$

Speers *et al.* (1988) ont présenté une évaluation des propriétés rhéologiques d'un ensemble de suspensions commerciales de bentonite. Les essais rhéologiques ont été effectués pour des taux de cisaillement de 5,11 à 10,22 s⁻¹ à des concentrations massiques de 1,5 à 7% de bentonite. Les auteurs ont testé la loi de puissance d'Ostwald-de Waele, le modèle de Bingham et le modèle de Casson pour reproduire l'écoulement de leurs suspensions. Ces essais ont permis de classer les paramètres de ces trois modèles en deux groupes. Le premier groupe est propre aux petits cisaillements, les paramètres de base sont : la contrainte seuil (de Bingham ou de Casson) et la consistance de Casson. Le deuxième groupe est propre aux grands cisaillements où la viscosité plastique de Bingham, l'indice d'écoulement et la viscosité de Casson reflètent plus le comportement d'écoulement.

Gareche *et al.* (1997, 2003) ont réalisé une étude comparative entre les modèles classiques et structuraux appliqués à une bentonite naturelle en suspension (fluide de forage). Ces auteurs ont estimé que le fait de considérer la suspension de bentonite comme un fluide plastique n'est qu'une simplification qui, dans certains cas, entraîne des erreurs importantes. D'abord, ils utilisent les modèles de Herschel-Bulkley (1926) et de Casson (1959) pour représenter le comportement de leurs suspensions. Ils montrent que le modèle de Papanastasiou (Eq. V.1.42) [Papanastasiou (1987)], est plus général et qu'il est capable de reproduire les rhéogrammes sur une gamme de vitesses de cisaillement plus étendue.

$$\tau = [1 - \exp(-a\dot{\gamma})] \tau_c + K\dot{\gamma} \quad (\text{V.1.42})$$

La deuxième partie de l'étude de Gareche *et al.* (1997 et 2003) a été consacrée à la modélisation du comportement rhéologique des suspensions de bentonite par les "modèles structuraux": Cross (1965) [Eq. (V.1.43)] et Quemada [Quemada (1977), (1978a) et (1978b), Berthier (1990)], Eq. (II.73). Ce dernier a été développé en se basant sur des considérations théoriques sur les suspensions solide-liquide, notamment la théorie des milieux effectifs. Ce modèle a été élaboré en appliquant le principe de minimum de l'énergie dissipée par la viscosité valable pour les fluides ordinaires et en prenant en compte la formation d'unités structurales. Il permet de décrire le comportement rhéologique de nombreuses suspensions concentrées.

$$\tau = \left[\eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (t_c \dot{\gamma})^p} \right] \dot{\gamma} \quad (\text{V.1.43})$$

On peut en conclure qu'avant d'atteindre la contrainte seuil, le comportement des suspensions de bentonite est considéré comme élastique. Dès que l'écoulement commence, on parle d'un fluide visqueux non newtonien. Cela nous amène à étudier le régime solide et la transition entre ces deux états, objet du chapitre suivant.

1.5.1- Etude en régime stationnaire : Courbes d'écoulements et de viscosités

La littérature mentionne que les résultats disponibles sur de telles suspensions sont souvent très divergents. Ceci peut s'expliquer par les diverses sources de bentonite utilisées (origine, fabrication, etc...), ainsi que les protocoles expérimentaux adaptés.

Habituellement, le comportement rhéologique des suspensions de bentonite est représenté par des modèles phénoménologiques à deux ou trois paramètres (Bingham, Casson et Herschel-Bulkley). Il s'avère que ces modèles ne sont valables que sur un domaine de gradient de vitesse réduit et insuffisant pour la description de leur comportement complexe. On est alors amené à utiliser des modèles structuraux de mise en oeuvre plus complexes faisant intervenir 4 paramètres : les viscosités à gradient de vitesse nul (η_0) et infini (η_{∞}), un temps caractéristique (λ) et un indice de puissance (n).

Dans cette étude, les modèles de Herschel-Bulkley (1926) et Carreau (1968) sont utilisés pour la corrélation de nos résultats expérimentaux et l'analyse des propriétés rhéologiques. L'identification des paramètres est faite par la méthode de régression non linéaire utilisant l'algorithme de Levenberg-Marcquardt (1944, 1963).

- Modèle Herschel-Bulkley : $\tau = \tau_c + K \dot{\gamma}^n$ (V.1.44)

- Modèle de Carreau : $\tau = \left[\eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right)^{\frac{p-1}{2}} \right] \dot{\gamma}$ (V.1.45)

Où τ_c : contrainte seuil d'écoulement [Pa], K : indice de consistance, n : indice d'écoulement, η_{HB} : viscosité au cisaillement infini de Herschel-Bulkley, η_0 : viscosité du fluide au cisaillement nul [Pa.s], η_∞ : viscosité du fluide au cisaillement infini [Pa.s], λ : temps caractéristiques [s], p : paramètre caractéristique du fluide, τ : contrainte de cisaillement [Pa] et $\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement [1/s]

Le modèle de Carreau permet de bien ajuster les résultats expérimentaux sur une large gamme de taux de cisaillement, avec une erreur moyenne de l'ordre de 3%. Par contre le modèle de Herschel Bulkley semble lui être valable tout particulièrement pour les taux de cisaillement élevés.

Les figures V.1.28, V.1.29 et V.1.30 représentent les courbes d'écoulement et l'évolution de la déformation en fonction de la contrainte de cisaillement pour les suspensions de bentonite seules à différentes concentrations. Nous remarquons une augmentation de la viscosité apparente du fluide et de la contrainte seuil d'écoulement τ_c (τ_c est déterminé par la projection du premier point d'inflexion de chaque courbe de la fig. V.1.30 sur l'axe des abscisses) qui s'accroît avec l'augmentation de la concentration en bentonite. Le comportement rhéologique de ces suspensions est donc newtonien pour la concentration 2% et rhéofluidifiant à contrainte seuil au delà de cette dernière.

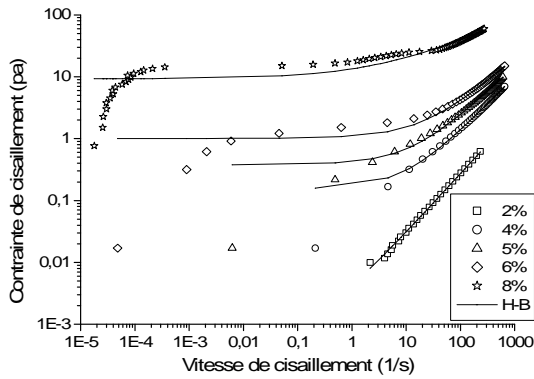


Fig. V.1.28- Ajustement de la courbe d'écoulement des suspensions de bentonite par le modèle Herschel-Bulkley

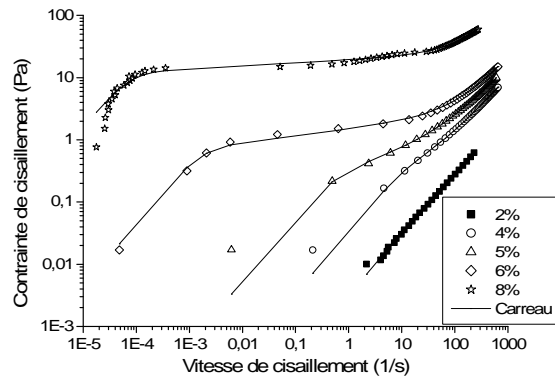


Fig. V.1.29- Ajustement de la courbe d'écoulement des suspensions de bentonite par le modèle Carreau

L'étude rhéologique menée sur les suspensions de bentonite de concentrations supérieures à 2% permet de mettre en évidence plusieurs traits caractéristiques des écoulements. Durant la phase de montée en contrainte, l'écoulement peut être décomposé en 3 états dans une échelle linéaire (fig. V.1.31).

Etat 1: Quand la contrainte de cisaillement est inférieure au "seuil d'écoulement apparent", les suspensions de bentonite ont un comportement de type solide. Il n'y a pas d'écoulement. Le seuil d'écoulement dépend de la concentration massique en bentonite. L'existence du seuil d'écoulement est associée à l'existence des forces de Van der Waals, qui favorisent la formation de floques ou d'agrégats de particules et qui provoquent une résistance à l'écoulement [Guzik, *et al.* (1994)].

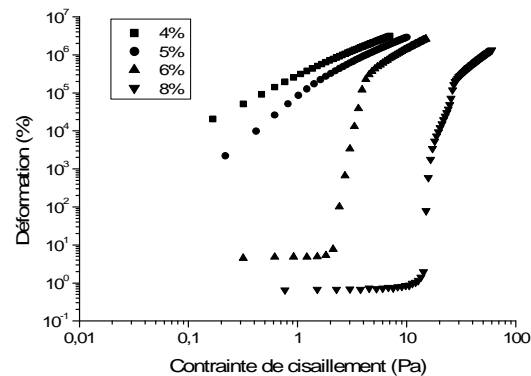


Fig. V.1.30- Evolution de la déformation en fonction de la contrainte cisaillement des suspensions de bentonite

Etat 2 : Pendant cette phase, les liaisons ioniques et électrostatiques entre les particules et les agrégats de particules se brisent progressivement. Les oscillations observées en début des courbes, traduisent le passage par des positions d'équilibre successives. Gûven (1992) décrit ce phénomène par une succession de ruptures et de reformation de liaison sous l'effet de la contrainte de cisaillement. Des transferts d'énergie peuvent s'effectuer durant la rupture et la reconstitution des liaisons. Lorsqu'elles se brisent, le gradient de vitesse augmente et la viscosité diminue. Inversement, lorsqu'elles se reforment, le gradient de vitesse diminue et la viscosité augmente. De plus, à faible gradient, l'arrangement des particules est favorisé par le mouvement brownien [Gûven et Pollastro (1992)], c'est à dire une diffusion des éléments en suspension d'une zone de forte concentration vers une zone de faible concentration.

Etat 3: Quand la contrainte de cisaillement est suffisante pour maintenir un écoulement, le gradient de vitesse augmente brusquement. Le matériau se fluidifie rapidement. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la concentration est élevée. Les agrégats, pendant la première phase; ont été pratiquement tous détruits et les particules s'orientent selon les lignes de courant.

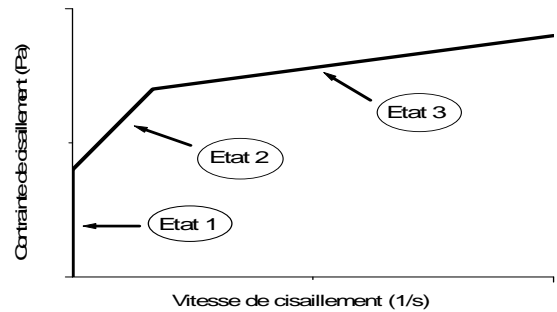


Fig. V.1.31- Décomposition schématique de l'écoulement en charge

L'examen du réseau de courbes des figures V.1.32a, V.1.32b, V.1.33a et V.1.33b montre que les paramètres (τ_c , K , η_{HB} , η_o , η_∞ et λ) augmentent avec la concentration de bentonite en loi de puissance, caractéristiques des systèmes concentrés. Par contre, les indices n et p diminuent (fig. V.1.32b et V.1.33b), ce qui caractérise bien la rhéofluidification de ces suspensions.

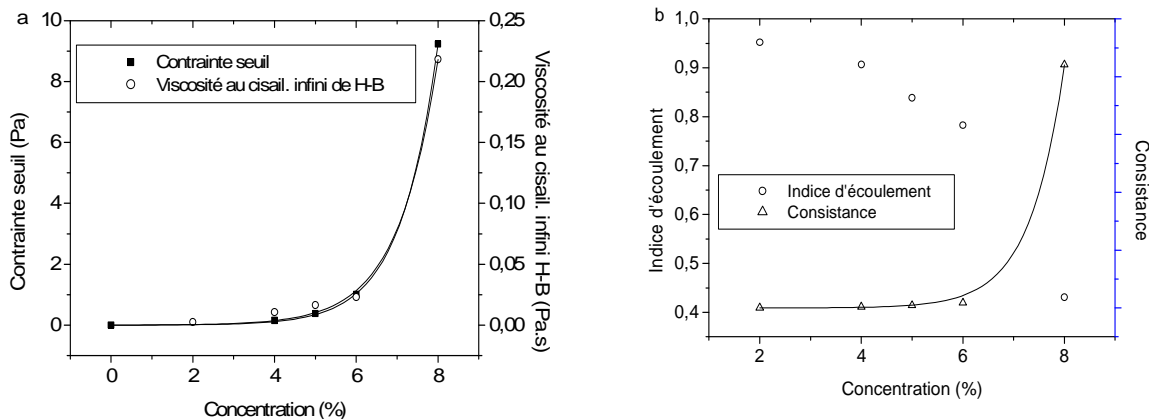


Fig. V.1.32- Evolution des paramètres rhéologiques du modèle Herschel-Bulkley en fonction de la concentration en bentonite. a) contrainte seuil et viscosité au cisaillement infini de H-B. b) indice d'écoulement et consistance

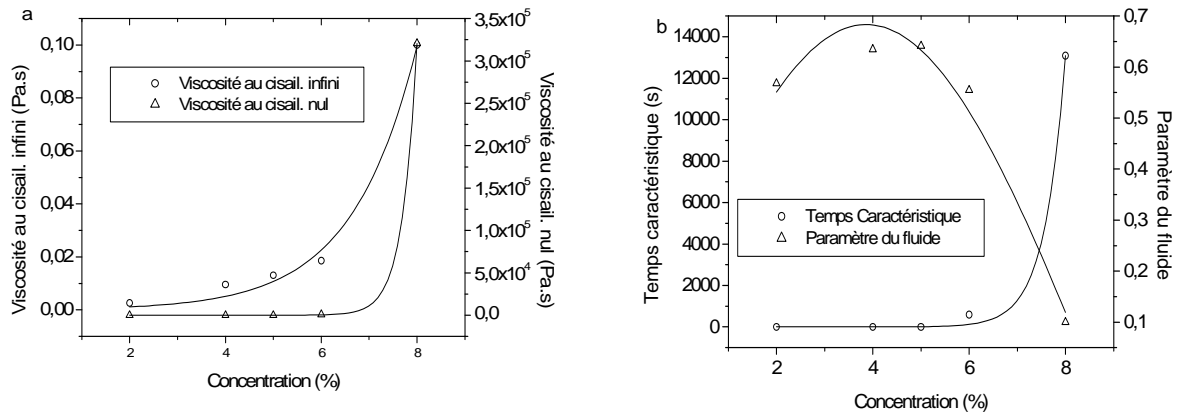


Figure V.1.33- Evolution des paramètres rhéologiques du modèle du Carreau en fonction de la concentration en bentonite. a) viscosités au cisaillement nul et infini. b) temps caractéristique et paramètre du fluide

L'augmentation de la viscosité peut s'expliquer par la structure cristalline du groupe minéral auquel appartient la montmorillonite. Dans l'eau, les particules de bentonite qui ont une forte affinité pour le milieu dans lequel elles sont dispersées, forment des suspensions possédant une structure en château de cartes [Van olphen (1964)]. Elles sont constituées de minéraux dont la forme est généralement aplatie. Ces matériaux sont des silicates d'aluminium dont la composition cristalline est un empilement de feuillets. Le phénomène de gonflement, qui se traduit par une modification des caractéristiques rhéologiques de la suspension, se produit par la pénétration de l'eau entre les feuillets qui provoque leur écartement [(Bekkour *et al.* (2001)].

L'existence de la contrainte seuil d'écoulement qui est reliée directement à l'énergie attractive interparticulaire gouvernant la cohésion du système, n'est significative qu'au-delà d'une concentration de 2% en bentonite. Des résultats similaires ont été obtenus par Darley et Gray (1988) sur des montmorillonites sodiques supérieures à 3% par Berthier et Flaud (1990) sur des fractions massiques en bentonite supérieures à 2%. Cette hypothèse est notamment confirmée d'une part, par l'évolution des temps caractéristiques λ , passant de la valeur $3,61 \cdot 10^{-2}$ s ($\eta_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ Pa.s) pour une suspension 2% jusqu'à la valeur de $1,31 \cdot 10^4$ s ($\eta_0 = 3,21 \cdot 10^5$ Pa.s) pour une suspension de 8% et d'autre part, par l'évolution de la consistance K.

1.5.2- Etude en régime non stationnaire

Nous allons ici nous intéresser aux problèmes liés au régime solide qui intervient au redémarrage de l'écoulement des fluides après un temps de repos. On étudiera donc dans ce paragraphe le régime solide du matériau en s'appuyant sur le protocole de mesures normalisées de gel.

1.5.2.1- Régime solide

L'une des problématiques apparentées aux forages complexes est la prédiction de la pression nécessaire au redémarrage du fluide forage dans le puits. Effectivement, en fonction du temps d'arrêt de circulation (temps de repos), la pression ou contrainte seuil nécessaire pour permettre l'écoulement du fluide augmente sensiblement. Après un long temps de repos, pour des raisons de maintenance par exemple, il est dans certains cas impossible de remettre en circulation le fluide si les pompes à boues ont été mal dimensionnées au départ. Ici nous allons nous intéresser à l'évolution de la contrainte de redémarrage dans le cas de notre boue de forage après différents temps de repos. De ce fait, nous étudions les propriétés mécaniques créées pendant ce temps de repos. Puis nous verrons comment à partir d'un modèle de fluide à seuil thixotrope, nous pourrions prédire l'élévation du niveau du seuil apparent conduisant au redémarrage de ces fluides complexes.

1.5.2.2- Evolution de la contrainte de démarrage après un temps de repos

Nous réalisons des mesure de gel, c'est-à-dire des mesures nous donnant la contrainte maximum atteinte pour un cisaillement imposé de 5 s^{-1} au moyen de rhéomètre à déformation imposée ARES équipé de cylindres concentriques.

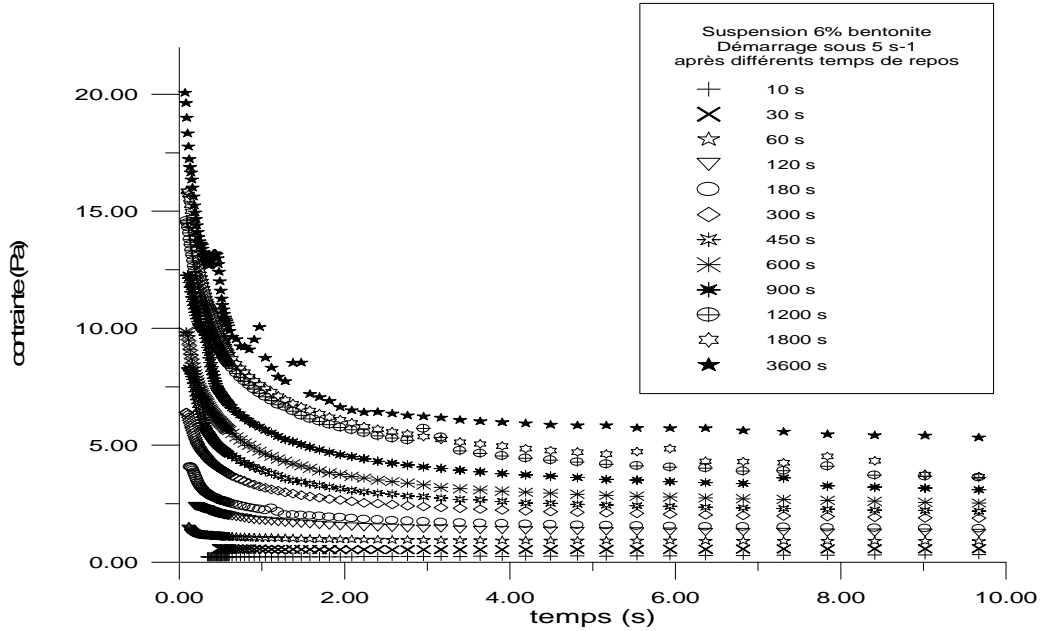


Fig. V.1.34- Mesure de « gel » à différents temps de repos pour un cisaillement de 5 s^{-1}

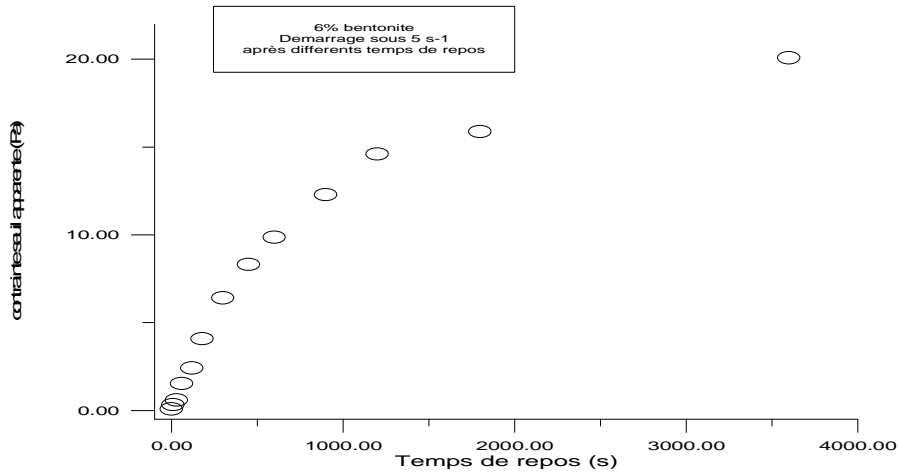


Fig. V.1.35- Evolution de la contrainte seuil apparente avec le temps de repos

1.5.2.3- Modélisation

Sur le lieu de forage, la thixotropie est évaluée en regardant l'élévation de la contrainte seuil suivant les mesures normalisées avec et sans temps de repos. Cette méthode ne prend pas en compte les différents aspects des fluides thixotropes comme la cinétique de structuration mais seulement les

modifications mécaniques à l'issue d'un repos de 10 minutes « gel 10 ». Nous proposons dans cette partie une description plus complète des propriétés thixotropes du fluide forage étudié. La méthode suivante est basée sur le même type de mesures simples, mais l'utilisation d'un modèle thixotrope nous permet ici de prendre en compte la cinétique de structuration sur des temps beaucoup plus longs et d'une manière beaucoup plus juste.

Nous avons vu que l'évolution du seuil apparent d'écoulement était une fonction de la structuration du fluide au repos et que le cisaillement imposé permettait de casser la structure créée, tendant à faire couler le fluide initialement à différents niveaux de structure vers un état fluide similaire.

Le modèle phénoménologique que nous allons utiliser dans la suite est celui développé dans un premier temps d'un point de vue théorique par Coussot *et al.* (2002b) puis d'un point de vue pratique par Roussel *et al.* (2004). Ce modèle phénoménologique décrit simplement l'évolution de la viscosité en y incluant comme dans d'autres cas un paramètre de structure $\lambda(t)$, dont la cinétique est dominée par la compétition entre la structuration du matériau au repos et la déstructuration de ce dernier sous cisaillement. Cette compétition est alors formulée très simplement. Ce modèle a contrairement aux autres modèles décrits plus haut [Mas and Magnin (1997)], la capacité de pouvoir représenter au moins qualitativement les phénomènes intervenant aux faibles cisaillements.

a- Contrainte seuil apparente

Le modèle de Coussot ne décrit pas intrinsèquement l'arrêt de l'écoulement ou son démarrage et ne peut prédire la transition solide/liquide pour un matériau initialement au repos. Ce pendant, pour résoudre notre problème, nous considérons que le matériau est initialement au repos dans un état structurel λ_0 et nous imposons une contrainte constante τ . Le modèle prédit que quand τ est inférieur à une valeur critique (τ_c), λ augmente avec le temps et tend vers l'infini et donc la viscosité tend vers l'infini. On considère que l'écoulement apparent du matériau s'arrête. Ici le terme de structuration domine la compétition. Lorsque τ est plus grand que τ_c , le matériau s'écoule en régime permanent. On retrouve alors bien un comportement similaire observé lors de nos mesures de « gels ». Nous pouvons écrire la contrainte seuil à partir du système d'équation (V.1.46).

$$\begin{cases} \eta = \eta_0 (1 + \lambda^n) \\ \frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{\theta} - \alpha \lambda \dot{\gamma} \end{cases} \quad (\text{V.1.46})$$

η_0 : viscosité du fluide à l'état déstructuré ($\lambda=0$), n : paramètre contrôle la viscosité globale du fluide, θ : temps caractéristique et α : un terme contrôlant la déstructuration.

L'équation V.1.46, est une équation cinétique qui fait intervenir un terme de structuration au repos contrôlé par le paramètre θ , représentant un temps caractéristique de structuration au repos, et un terme de déstructuration sous cisaillement contrôlé par le paramètre adimensionnel α . Elle montre donc une compétition entre le terme de structuration au repos et celui de déstructuration sous cisaillement.

L'un des avantages de ce modèle est qu'il ne fait pas intervenir de manière explicite la contrainte seuil du matériau et donc les problèmes de discontinuité, engendrés par la transition solide / liquide présents dans d'autres modèles. Cependant, lorsquedans une partie du matériau, le paramètre de structure tend vers l'infini, la viscosité diverge ce qui correspond alors à un arrêt du matériau. Ce modèle extrêmement simple est donc capable de décrire des écoulements apparemment similaires aux modèles faisant intervenir une contrainte seuil explicite.

Sachant que la contrainte seuil apparaît à l'état initial :

$$\begin{cases} \eta = \eta_0 \\ \frac{1}{\theta} = \alpha \lambda \dot{\gamma} \end{cases} \quad (\text{V.1.47})$$

Des équations précédentes, on peut tirer :
$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\alpha \lambda_0 \theta} \quad \text{et} \quad \eta_0 = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (\text{V.1.48})$$

Nous pouvons écrire la contrainte seuil à partir du système d'équation (V.1.46) :

$$\tau_0(\lambda) = \frac{\eta_0(1 + \lambda_0^n)}{\alpha \lambda_0 \theta} \approx \frac{\eta_0}{\alpha \theta} \lambda^{n-1} \quad (\text{V.1.49})$$

Considérons maintenant notre expérience de mesure de gel. Le matériau a donc été précisailé à un fort cisaillement puis laissé au repos durant un temps Δt . A la fin du précisaillement, le paramètre de structure λ est très faible ($\lambda_i \ll 1$). Alors le matériau se restructure comme l'indique le système d'équation (V.1.46) avec $\dot{\gamma}=0$. Nous avons donc à la fin de la période de repos $\lambda = \lambda_i + \Delta t/\theta$ qui peut être simplifié par $\Delta t/\theta$ tant que $\Delta t > 0$. Nous déduisons alors l'expression de la contrainte seuil apparente après un fort précisaillement et un temps de repos Δt :

$$\tau_0(\Delta t) \approx \frac{\eta_0}{\alpha \theta} \left(\frac{\Delta t}{\theta} \right)^{n-1} \quad (\text{V.1.50})$$

b- Détermination expérimentale des paramètres

Nous venons de définir l'expression de la contrainte seuil apparente dans nos conditions expérimentales, nous cherchons maintenant à déterminer les paramètres du modèle thixotrope à partir d'une expérience simple réalisable sur chantier. Nous reprenons alors la méthodologie des mesures A.P.I. de gel. Ces dernières se limitent à une mesure des propriétés initiales, le « gel₀ » réalisée pour un temps de repos $\Delta t_0=10$ s, et à laquelle correspond la valeur de contrainte seuil apparente τ_0 , et à une mesure à $\Delta t_1=600$ s donnant τ_1 et correspondant à la mesure normalisée « gel₁₀ ». A partir des mesures sur chantier, il est également possible d'obtenir la valeur de contrainte d'équilibre τ_∞ obtenue dans l'état stationnaire représenté sur la figure V.1.34 par la valeur du plateau aux temps longs. A l'état stationnaire le fluide soumis à un gradient de vitesse $\dot{\gamma}_s$ a un paramètre de structure atteignant la valeur $\lambda_s = 1/\alpha\theta \dot{\gamma}_s$ et d'après le système d'équation (V.1.46) la contrainte s'écrit :

$$\tau_s = \eta_0 \left[1 + \left(\frac{1}{\alpha \theta \dot{\gamma}_s} \right)^n \right] \dot{\gamma}_s \quad (\text{V.1.51})$$

A partir de l'équation (V.1.51), nous pouvons déterminer la valeur du paramètre n en faisant le rapport entre la valeur τ_1 et τ_0 de $\tau_0(\Delta t)$ prises aux différents temps de repos Δt_1 et Δt_0 respectivement :

$$n = 1 + \frac{\ln(\tau_1 / \tau_0)}{\ln(\Delta t_1 / \Delta t_0)} \quad (\text{V.1.52})$$

A partir des courbes de la figure V.1.34 menant vers l'écoulement permanent à l'équilibre, nous avançons que la contrainte atteint approximativement la valeur $(\tau_c + \tau_\infty)/2$ au temps $\Delta_{1/2} = \ln 2/\alpha\dot{\gamma}$, à partir duquel nous déterminons le second paramètre :

$$\alpha = \frac{\ln 2}{\dot{\gamma} \Delta_{1/2}} \quad (\text{V.1.53})$$

Maintenant, en utilisant l'équation pour θ déterminée à partir de l'équation (V.1.50) dans l'expression du régime permanent (V.1.51) nous avons :

$$\eta_0 = \frac{\tau_\infty}{\gamma} - \left(\frac{1}{\alpha \gamma} \right)^n \frac{\alpha \tau_1}{\Delta t_1^{n-1}} \quad (V.1.54)$$

et
$$\theta = \left(\frac{\eta_0}{\alpha \tau_1} \right)^{1/n} \Delta t^{1-1/n} \quad (V.1.55)$$

A partir des expériences représentées sur les figures V.1.34 et V.1.35, nous déterminons les valeurs nécessaires au calcul des paramètres du modèle : on trouve $\tau_0 = 0.32$ Pa et $\tau_1 = 9.85$ Pa, on détermine le temps $\Delta t_{1/2} = 0.5$ s. Nous pouvons maintenant calculer les paramètres du modèle d'après les équations V.1.52 à V.1.55 et on trouve (voir table V.1.5):

Table V.1.5- Estimation des paramètres du modèle

n	α	η_0 (Pa.s)	θ (s)
1.837	0.277	0.486	7.228

c- Validation du modèle

Nous appliquons maintenant le modèle sur les données expérimentales en utilisant l'équation (V.1.50) et les paramètres calculés plus haut.

Nous pouvons voir sur la figure V.1.36, le très bon accord entre le modèle thixotrope et les données expérimentales. Il faut cependant remarquer que les expériences ont été réalisées avec un rhéomètre de laboratoire évolué, mesurant avec précision le pic de contrainte.

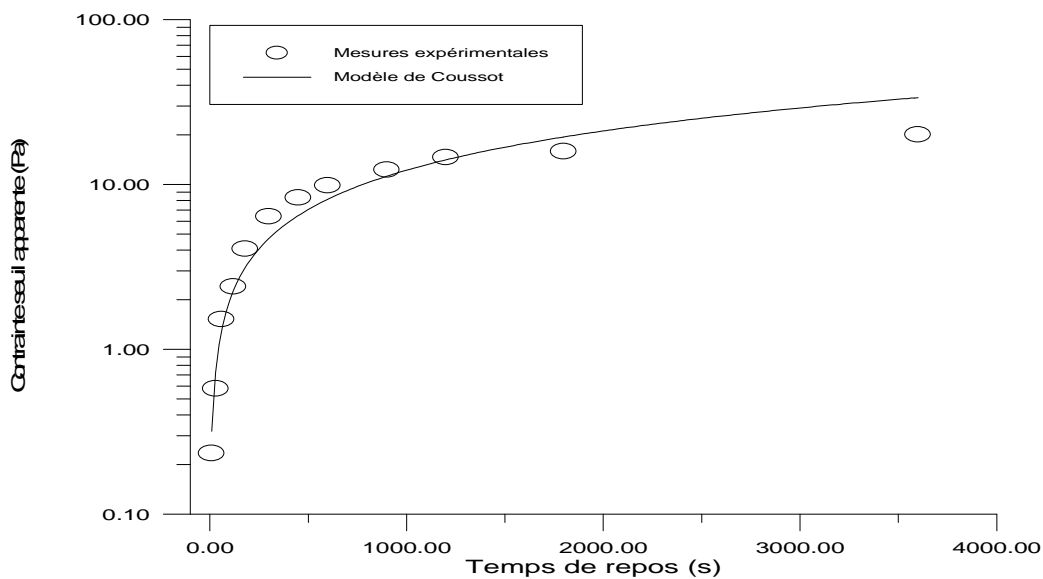


Fig. V.1.36- Prédiction et validation du modèle en terme d'évolution de la contrainte seuil apparente en fonction du temps de repos.

d- Application : cas au redémarrage du fluide dans une conduite

Nous considérons maintenant un fluide de forage thixotrope circulant rapidement à travers l'annulaire d'une conduite concentrique de longueur ΔL et de rayon intérieur R_{int} et externe R_{ext} . Nous prendrons dans la suite pour simplifier un rayon équivalent R correspondant au cas d'une conduite simple et fonction des caractéristiques rhéologiques de la boue de forage considérée. La boue de forage circulant rapidement à un haut gradient de vitesse, suffisamment longtemps, nous admettons que le fluide est complètement déstructuré et donc que son paramètre de structure est proche de zéro. Nous supposons un arrêt de circulation puis une période de repos Δt . La circulation du fluide est relancée et comme dans nos expériences rhéométriques, la pression dans l'annulaire augmente rapidement avant d'atteindre un maximum à ΔP et de diminuer ensuite vers un état d'équilibre. La valeur de ΔP peut être prédite comme nous l'avons fait précédemment pour les caractéristiques rhéologiques.

A partir de l'équation d'équilibre dans la conduite, en supposant une vitesse uniforme sur ΔL et en négligeant les effets dus à la gravité et la pression hydrostatique, on a :

$$\Delta P \pi R^2 - 2 \pi R \Delta L \tau_w = 0$$

Et donc :

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{\Delta L 2} \quad (\text{V.1.56})$$

Après un temps de repos, la contrainte seuil apparente de la boue est donnée par l'équation (V.1.50), et nous en déduisons la valeur maximum de pression après un temps de repos et au moment du redémarrage :

$$\Delta P = \frac{2\eta_0}{\alpha\theta R} \left(\frac{\Delta t}{\theta} \right)^{n-1} \Delta L \quad (\text{V.1.57})$$

Cette valeur peut être comparée à la valeur en écoulement permanent pour un débit donné Q , dans ce cas, en considérant qu'il n'y a pas de glissement à la paroi, le gradient de vitesse newtonien à la paroi est donnée par :

$$\gamma = \frac{8v}{2R} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (\text{V.1.58})$$

Et le gradient de vitesse à la paroi est donné par l'équation (V.1.51), nous obtenons cette fois la pression atteinte en régime permanent :

$$\frac{\Delta P_s}{\Delta L} = \frac{8\eta_0 Q}{\pi R^4} \left[1 + \left(\frac{\pi R^3}{4\alpha\theta Q} \right)^n \right] \quad (\text{V.1.59})$$

Nous pouvons maintenant calculer pour exemple la pression nécessaire au redémarrage et la pression en régime stationnaire pour différents temps de repos. Nous considérons un rayon équivalent R de $22.5 \cdot 10^{-2}$ m et un débit de $1.5 \cdot 10^3$ L/min.

Table V.1.6- Résultats de la simulation d'écoulement

Temps de repos (heure)	Pression de redémarrage (Pa/m)	Pression nécessaire au régime stationnaire (Pa/m)
0.5	217	12
1	387	12
12	3104	12
24	5545	12

Cette estimation grossière montre comment les propriétés de vieillissement de la boue (thixotropie) modifient la pression de redémarrage nécessaire. En effet, nous voyons que cette dernière se multiplie presque 10 fois en 12 heures de repos. Ceci n'est pas prédit par les calculs approximatifs réalisés à partir des mesures de gel_0 et gel_{10} actuellement en place car les phénomènes transitoires ne sont pas pris en compte et le pic de pression initial n'est pas considéré dans les calculs hydrauliques.

2- Les solutions aqueuses de polyéthylène oxyde (PEO)

Le respect de l'environnement et le développement durable font que les polymères hydrosolubles prennent une grande importance pour restreindre l'utilisation des solvants organiques. Ces polymères modifiés chimiquement par ajout d'un groupe hydrophobe (polymères associatifs) ou associés à des particules de latex ou d'argile permettent d'obtenir des solutions avec des propriétés rhéologiques très intéressantes dans de nombreux domaines comme l'encapsulation, la stabilisation des suspensions colloïdales. Ces propriétés épaississantes ou filmogènes, les rendent particulièrement intéressantes dans les domaines de la cosmétologie, la formulation de peinture aqueuse ou les boues de forage.

Le but de ce travail est d'étudier le comportement rhéologique des mélanges eau-bentonite-PEO ; pour ce faire une bonne compréhension du comportement du PEO dans l'eau est indispensable.

Pour notre étude nous avons simplement choisi de mélanger de l'eau déminéralisée avec les polyéthylènes oxyde de différents poids moléculaires et concentrations. Le non contrôle du pH par ajout de sel nous l'assument pour étudier l'effet environnemental sur le vieillissement des solutions.

2.1-Dilution des chaînes de POE dans l'eau

Lorsque l'on dissout un polymère dans un solvant, les propriétés rhéologiques de ces solutions, et plus particulièrement la viscosité, dépendent de la concentration du polymère (soluté) dans le solvant, de la longueur de la chaîne polymère et des interactions polymère/solvant. Pour cela, il existe différents régimes de concentration :

2.1.1-le régime dilué

Dans ce régime les molécules sont isolées les unes des autres. Il n'y a pas d'interaction chaîne/chaîne. Dans ce cas la viscosité de la solution est contrôlée par la loi de Stokes, elle dépend de la viscosité du solvant et de la taille de la macromolécule via son rayon hydrodynamique R_h . Ce rayon dépend des interactions entre le polymère et le solvant. Il existe plusieurs cas possibles que l'on peut ranger selon trois situations suivant que le solvant est un bon solvant pour le polymère, un solvant θ ou un mauvais solvant. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin.

2.1.2-le régime semi-dilué

Dans le régime semi-dilué les molécules commencent à s'interpénétrer elles ne sont plus indépendantes les unes des autres. La transition entre le régime dilué et semi dilué est caractérisé par une concentration C^* .

2.1.3-le régime concentré

Au delà d'une concentration C^{**} les molécules sont fortement enchevêtrées et le solvant intervient dans la structure en gonflant le réseau d'enchevêtrement

2.2-Masse volumique

La masse volumique du PEO varie avec la masse du polymère et sa concentration dans l'eau.

2.2.1-Variation de la densité avec la concentration

Eliassi *et al.* (1998) ont mesuré la variation de la masse volumique avec la concentration d'un POE 6 10³g/mol. dans l'eau à différentes température. A 300°K, ils obtiennent les résultats présentés sur la figure V.2.1. Nous pouvons constater que la variation de la masse volumique en fonction de la concentration s'écarte légèrement d'une droite. Ce qui signifie qu'il y a des interactions entre les chaînes polymères et le solvant : l'eau. Pour avoir une idée de ces interactions nous pourrions traiter les données de la masse volumique en faisant apparaître un volume d'excès qui nous renseignera sur le type des interactions. Pour cela posons la masse volumique de la solution sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{M_s + \theta M_p}{V_s + \theta V_p + \varepsilon} \quad (\text{V.2.1})$$

Où θ est la température, la masse volumique du solvant $\rho_s = M_s / V_s$ avec M_s la masse de solvant occupant le volume V_s . Et la masse volumique du polymère $\rho_p = M_p / V_p$ avec M_p la masse de polymère occupant le volume V_p . ε dépend de l'interaction solvant/polymère. Si ε est positif, cela signifie qu'il à création d'un volume supplémentaire dans le milieu ce qui peut-être la réponse à une répulsion ou un arrangement particulier. Si ε est négatif, cela signifie qu'il y a diminution du volume globale dû à des forces attractives qui condense le milieu.

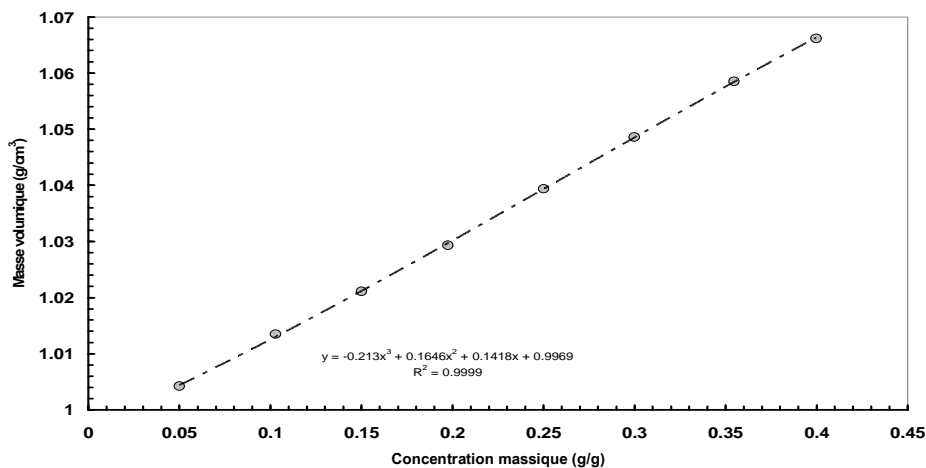


Fig.V.2.1- Variation de la masse volumique du PEG en fonction de la concentration massique de polymère dans l'eau à 300,15°K

Le traitement des données nous donne un ε qui diminue avec la concentration. Nous pouvons voir deux domaines de concentrations. Pour des concentrations inférieures à 5% le volume d'excès est positif signifiant des interactions répulsives et pour des concentrations supérieures à 5% le volume d'excès est négatif signifiant des interactions attractives.

Une lecture plus fine peut être faite en lisant les coefficients du polynôme du 2^{ème} ordre d'ajustement des données de variation de ε en fonction de la concentration ϕ :

$$\varepsilon = 0.0053 - 0.0952\phi - 0.063\phi^2 \quad (\text{V.2.2})$$

- Le préfacteur de la concentration (-0,0952) est proportionnel aux interactions entre le solvant (l'eau) et le polymère. Cette interaction est attractive montrant les interactions hydrogènes entre l'oxygène du polymère et l'hydrogène de l'eau.

- Le préfacteur de la concentration au carré (-0,063) est proportionnel aux interactions polymère/polymère. Cette interaction est elle aussi négative montrant les interactions entre les unités éthylènes qui se regroupent entre elles à cause de leur hydrophobicité. Ces interactions sont à l'origine de la création de cluster et de la structuration du système PEO/Eau. En effet, pour Hammouda *et al.* (2002), les clusters se forment pour des concentrations autour des 4% en fraction volumique. Sachant que la concentration volumique (φ_v) et la concentration massique (φ_m) sont reliées par la relation simple suivante :

$$\varphi_v = \frac{\rho_s}{\rho_p} \varphi_m \quad (V.2.3)$$

Avec

$$\rho_s = 1000 \text{ kg} / \text{m}^3$$

Et $\rho_p = 1173.4 \text{ kg} / \text{m}^3$.

Nous obtenons $\varphi_v = 0.85\varphi_m$. D'où une concentration massique d'apparition des clusters de 5%. Cette concentration correspond à la transition notée sur le volume d'excès.

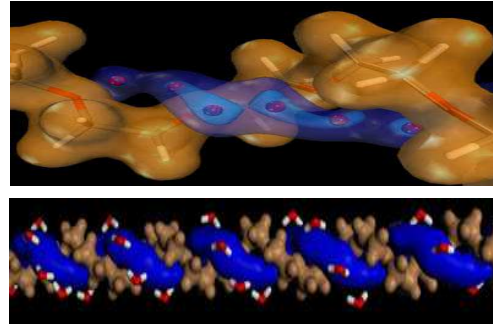


Fig. V.2.2- Topology of the total electrostatic potential for the Water-PEO system, predicting a coil of water molecules hydrogen bonded around the polymer. Blue and brown contours denote the negative and positive zones of the potential. The potential minima on the oxygen atoms (critical points) are shown as red spheres [Ary *et al.* (2003)].

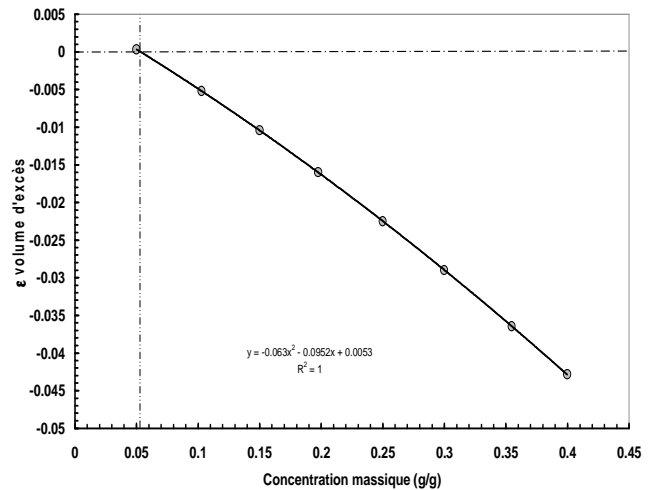


Fig. V.2.3- Variation du volume d'excès en fonction de la concentration à 300°C d'après Eliassi *et al.* (1998)

2.2.2-Variation de la masse volumique avec la masse moléculaire

Les données de Zoller *et Walsh* (1995) et celles de Eliassi *et al.* (1998), nous ont permis de déterminer l'évolution de masse volumique du PEO en fonction de la masse. Nous obtenons une courbe classique (voir figure V.2.4), une augmentation de la masse volumique avec la masse moléculaire et à partir d'une masse de 18500 g/mol., la masse volumique se stabilise à 1.21 g/cm³. A partir de ces résultats nous avons établi les masses volumiques des produits que nous avons sélectionné.

La masse volumique est donnée par :

$$\rho = \rho_s (1 + 0.1866C_w) \quad (V.2.4)$$

Où C_w est la concentration massique en polymère

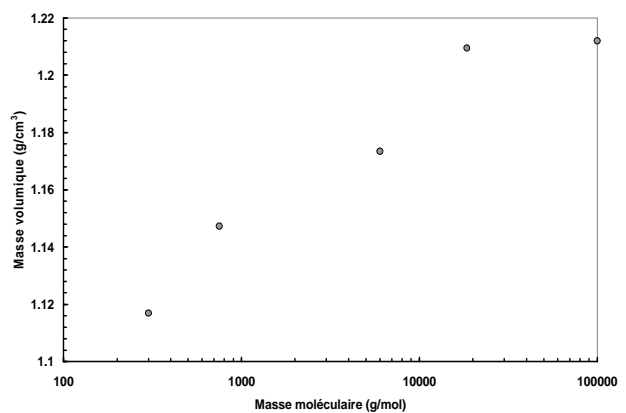


Fig. V.2.4- Variation de la masse volumique en fonction de la masse moléculaire à 300°K

2.2.3-Viscosité des solutions

Les propriétés des solutions dépendent de la quantité et de la typologie des matériaux mélangés. Dans le cas particulier des solutions de polymère ou le solvant est constitué de petites molécules, on utilise la loi d'Einstein pour expliquer l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en polymère (le soluté).

$$\frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2.5\varphi \quad (\text{V.2.5})$$

Avec η la viscosité du mélange, η_s la viscosité du solvant et φ la fraction volumique de soluté dans le mélange.

La viscosité spécifique est l'accroissement relatif de la viscosité du mélange par rapport à la viscosité du solvant. Dans le cas où le soluté est formé de sphères de rayon r , de masse m et de concentration massique C_w , la relation d'Einstein devient :

$$\eta_{sp} = \frac{10\pi r^3}{3m} C_w \quad (\text{V.2.6})$$

Cette équation prévoit une évolution linéaire de la viscosité spécifique avec la concentration massique en soluté. Pour les solutions de polymère, la dépendance de la viscosité spécifique avec la masse est plus compliquée. En effet les dimensions moléculaires ne sont pas toujours très grandes par rapport à celle du solvant. D'autre part, les dimensions des sphères dépendent des interactions entre le polymère et le solvant. Pour caractériser la variation de la viscosité en fonction de la concentration en polymère, on définit la viscosité intrinsèque :

$$[\eta] = \lim_{C_w \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C_w} \quad (\text{V.2.7})$$

Pour les concentrations très diluées, les macromolécules sont isolées les unes des autres, permettant ainsi d'écranter les interactions de type polymère/polymère. La viscosité intrinsèque caractérise alors les interactions entre polymère/solvant et plus particulièrement les dimensions moléculaires en interaction avec le solvant. Comme nous le disions plus haut, en solution les polymères adoptent une conformation sphérique « sphère statistique » dont le rayon ou rayon de giration R_g dépendant des interactions monomère/solvant.

En reprenant l'équation ci-dessus, nous pouvons mettre la viscosité intrinsèque sous la forme suivante :

$$[\eta] = K \frac{R_g^3}{M} \quad (\text{V.2.8})$$

Où K une constante et M la masse moléculaire du polymère ($M = N_0 M_0$, avec N_0 est le nombre de monomère et M_0 est la masse du monomère).

Nous rappelons que dans le cas d'une sphère statistique, $R_g^2 = \frac{1}{6} N_0 b^2$

Avec $b = (j C_\infty l_0)^{1/2}$ où chaque monomère possède en moyenne j liaisons de covalence (C_i-C_j) de longueur l_0 , et C_∞ rapport de Flory.

L'équation précédente devient :

$$[\eta] = K \frac{N_0^{3/2} b^3}{6^{3/2} M_0 N_0} = \frac{K b^3}{6^{3/2} M_0} N_0^{1/2} = k' M^{1/2} \quad (\text{V.2.9})$$

Cette relation n'est vraie que dans le cas où le solvant est un solvant Θ . Dans la pratique, on utilise une loi empirique plus générale qui est la loi de Marc – Houwink, qui s'écrit sous la forme suivante :

$$[\eta] = k' M^\alpha \quad (\text{V.2.10})$$

Avec k' et α sont deux paramètres qui dépendent du couple solvant polymère.

Enfin, il est possible de relier cette dernière équation au rayon de giration par la relation de Flory :

$$[\eta] = 6^{3/2} \Phi R_g^3 / M \quad (\text{V.2.11})$$

Avec $\Phi = 2.5 \times 10^{23}$ une constante universelle (sans dimension) : la constante de Flory, R_g le rayon de giration de la macromolécule en cm.

2.2.3.1-Application dans le cas de PEO dans l'eau

Nous avons montré dans le chapitre (III.2) que le rayon de giration était donné par : $R_g = 0.163 M_w^{0.60}$ (R_g en Å) soit $R_g = 0.163 \times 10^{-8} M_w^{0.60}$ (R_g en cm). Portons cette relation dans celle de Flory pour obtenir la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse moléculaire M_w . Nous obtenons :

$$[\eta] = 0.0159 M_w^{0.8} \quad (\text{ml/g}) \quad (\text{V.2.12})$$

A l'inverse en partant de la viscosité intrinsèque on peut calculer le rayon de giration, on obtient :

$$R_g = 0.227 \times 10^{-8} M_w^{0.56} \quad (\text{en cm}) \quad (\text{V.2.13})$$

A comparer avec les données de Flory : $R_g = 0.264 \times 10^{-8} M_w^{0.525}$ (V.2.14)

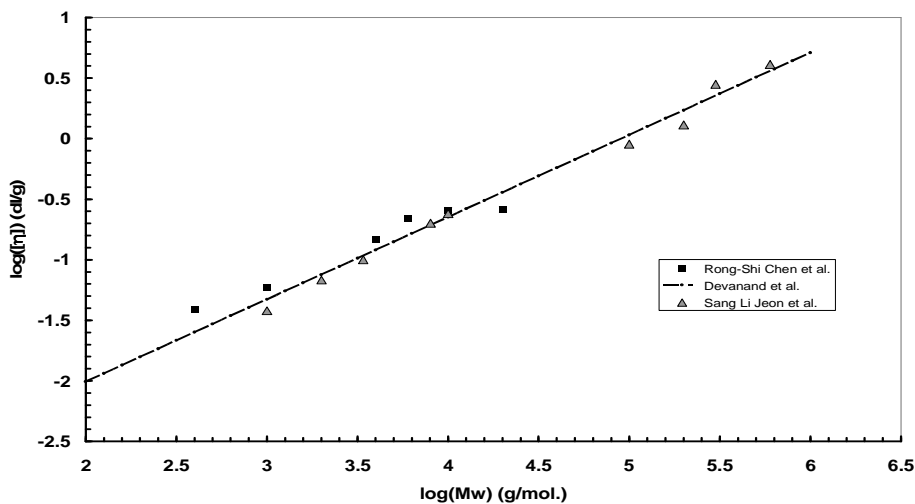


Fig. V.2.5- Variation de la viscosité intrinsèque des PEO à 25°C

La figure ci-dessus montre, par confrontation des données de trois auteurs, l'unicité de la variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse M_w . Nous pouvons retenir la relation de [Devanand and Selser \(1991\)](#), soit :

$$[\eta] = 4.33 \times 10^{-4} M_w^{0.679} \quad (\text{dl/g}) \quad (\text{V.2.15})$$

Nous pouvons en extraire le rayon de giration de la molécule

$$\frac{M[\eta]}{6^{3/2}\Phi} = Rg^3 = 1.178 \times 10^{-28} M_w^{1.679} \Rightarrow Rg = 4.9 \times 10^{-10} M_w^{0.56}$$

$$R_g = 0.163 M_w^{0.60} (\text{Å}) \quad (\text{V.2.16})$$

En résumé, nous pouvons retenir le rayon de giration donnée par Flory et la viscosité intrinsèque donnée par Dovanand *et al.*.

2.2.3.2- La concentration critique C*

Maintenant que nous avons déterminé la viscosité intrinsèque, nous pouvons nous focaliser sur la concentration critique. La concentration critique est telle que chaque molécule occupe seule la sphère formée par son contour, soit une concentration de :

$$C^* = \frac{M}{N_A R_0^3} = \frac{M}{N_A 6^{3/2} Rg^3} \quad (\text{V.2.17})$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro.

Pour les masses PEO $6 \cdot 10^3$ g/mol. et PEO $2 \cdot 10^5$ g/mol., nous obtenons respectivement les concentrations c^* de 4% et 0.5% (g/g).

2.2.4-Détermination du paramètre k_H

Avec les données de Sang li *et al.* (1994), nous avons pu déterminer la constante k_H des PEO sélectionnés. Ainsi, nous avons obtenu pour le PEO-6000 un $k_H = 1,06$ et pour le PEO-200000 un $k_H = 0,44$. Maintenant nous pouvons calculer la variation de la viscosité en fonction de la concentration de PEO à 20°C. Par rapport aux données de la littérature, la viscosité varie suivant la relation suivante :

$$\eta = \eta_s [1 + [\eta]C + k_H [\eta]^2 C^2] \quad (\text{V.2.18})$$

Avec la viscosité de l'eau de 1.002 mPa.s

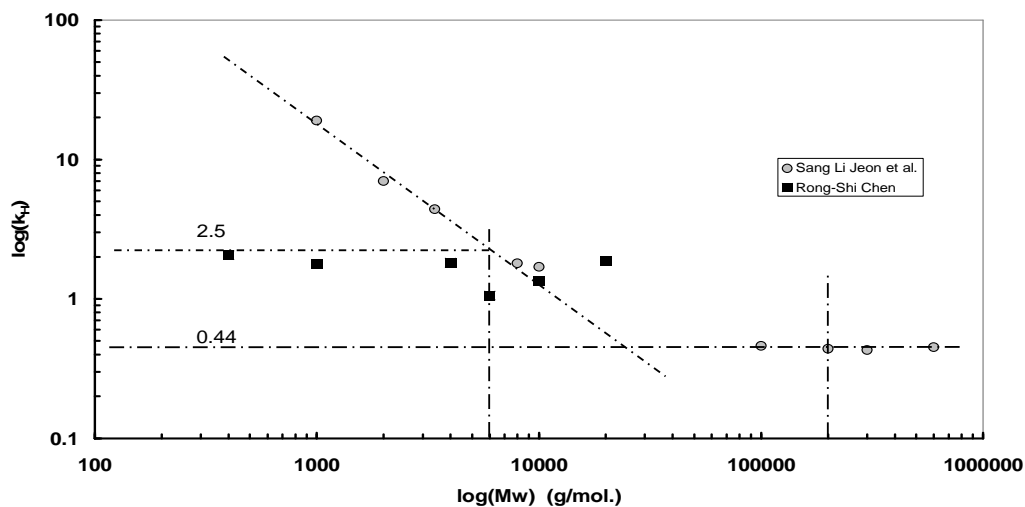


Fig. V.2.6- Variation de k_H en fonction de la taille de la macromolécule de PEO

2.3- Détermination de la distribution en poids moléculaire par GPC

Parmi les caractéristiques des matériaux, les notions de poids moléculaire et de distribution en poids moléculaire sont uniques aux polymères. Beaucoup de propriétés physiques, mécaniques et rhéologiques dépendent de ces quantités. A titre d'exemple, on peut citer les propriétés suivantes dont les caractéristiques augmentent avec le poids moléculaire :

- Température de transition vitreuse (mobilité des bouts de chaînes)
- Flocculation par des polymères hydrosolubles (effets cumulatifs et coopératifs)
- Résistance mécanique: module d'élasticité, résistance à la traction et à l'impact, allongement à la rupture (enchevêtrements)
- Résistance à la fatigue, indice de fluage, viscosité à l'état fondu (désenchevêtrement par reptation).

Vu son influence prépondérante sur les propriétés finales et de mise en oeuvre, l'on peut dire à juste titre que la longueur des chaînes moléculaires est le deuxième paramètre important, après leur structure chimique. Il est évident que la détermination de la distribution en poids moléculaire d'un polymère représente une importance technique et académique considérable. La méthode la plus simple pour déterminer la distribution en poids moléculaire est la Chromatographie à perméation de gel (GPC).

Dans cette optique, des essais de GPC ont été réalisés sur nos solutions de PEO à 5% de poids moléculaire 6.10^3 et 2.10^5 g/mol. à différents âges. Pour vérifier d'une part, s'il n'y a pas de dégradation du matériau dans le temps et d'autre part, confirmer le poids moléculaire de nos polymères choisis.

Les résultats sont regroupés dans la figure V.2.5 et la table V.2.1.

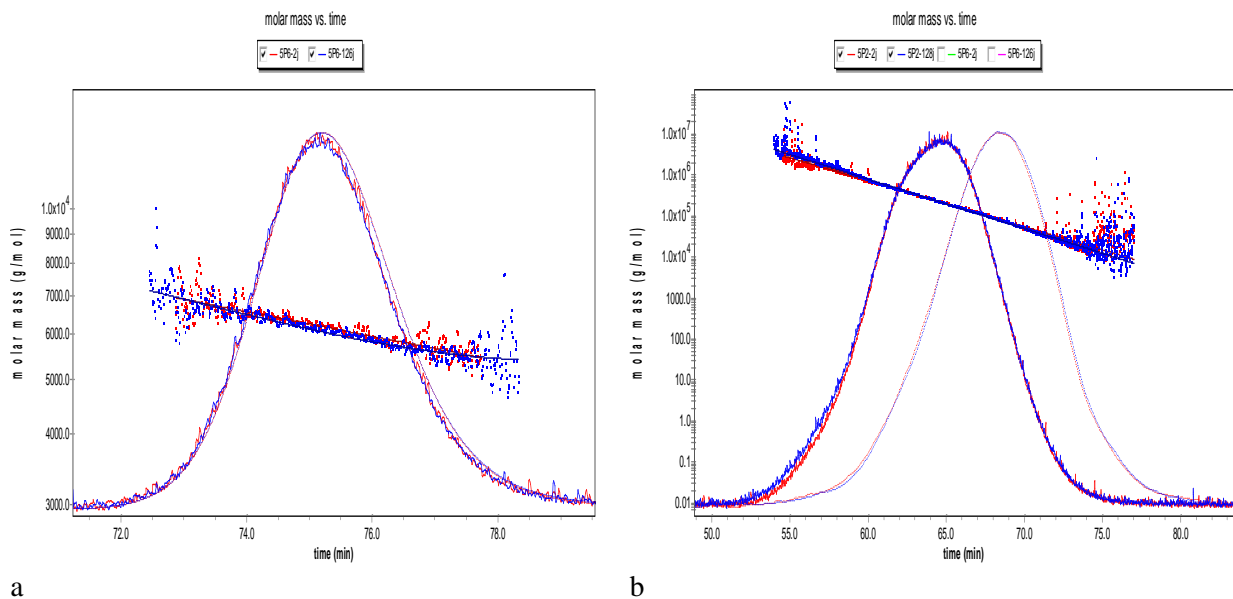


Fig. V.2.7- Distribution en poids moléculaire par GPC. (a) PEO-6000, (b) PEO-200000

Table V.2.1– Caractéristiques des polymères utilisés par GPC

Age	M_w (g/mol.)	I_p	R_g (nm)
2 jours	$6.17 \cdot 10^3$	< 1.1	-
126 jours	$6.17 \cdot 10^3$	< 1.1	-
2 jours	$1.63 \cdot 10^5$	2.70	47.2
128 jours	$1.61 \cdot 10^5$	3.01	48.8

2.4-Comprtement rhéologique des solutions de PEO

2.4.1- Mesures expérimentales de la viscosité

Les mesures de viscosité ont été réalisées sur deux rhéomètres rotatifs à contrainte imposée: le Rheomat 30 et le Bohlin C-VOR-150. Nous avons opté pour une géométrie de cylindres concentriques ou Couette.

2.4.1.1- Solutions de PEO-6000

Nous pouvons constater que pour les quatre concentrations la contrainte de cisaillement varie quasi linéairement avec le taux de cisaillement. Ce qui pourrait signifier que le comportement de l'ensemble des solutions de PEO de masse $6 \cdot 10^3$ g/mol. est newtonien.

La confrontation des mesures obtenues avec un rhéomètre rotatif Bolin et celles obtenues avec le Rheomat 30 nous ont permis de montrer que le comportement des solutions de PEO $6 \cdot 10^3$ g/mol. est newtonien. Les viscosités seront déterminées pour les forts taux de cisaillement, lorsque la viscosité se stabilise. Les viscosités en fonction de la concentration massique sont reportées dans la table V.2.2.

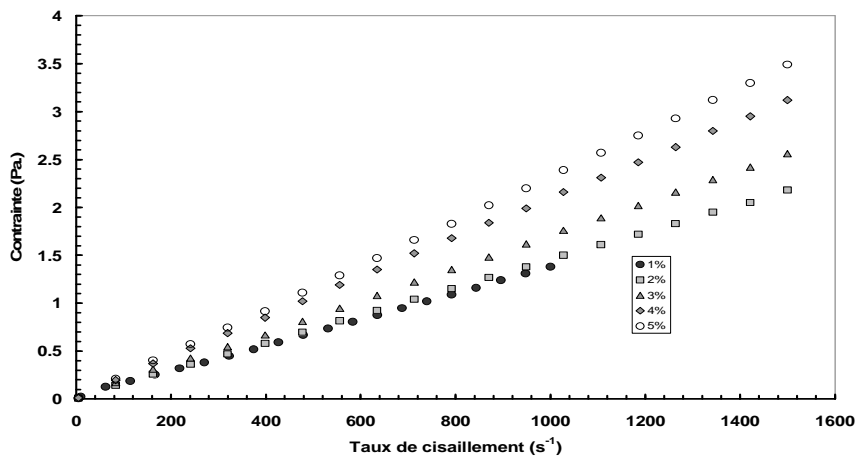


Fig. V.2.8-Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour des solutions de PEO 6000 g/mol. dans l'eau à 20°C.

Table V.2.2- Viscosité limite des solutions de POE-6000 dans l'eau en fonction de la concentration massique en polymère

Concentration massique (%)	1	2	3	4
Viscosité newtonienne (mPa.s)	1,38	1,45	1,71	2,08

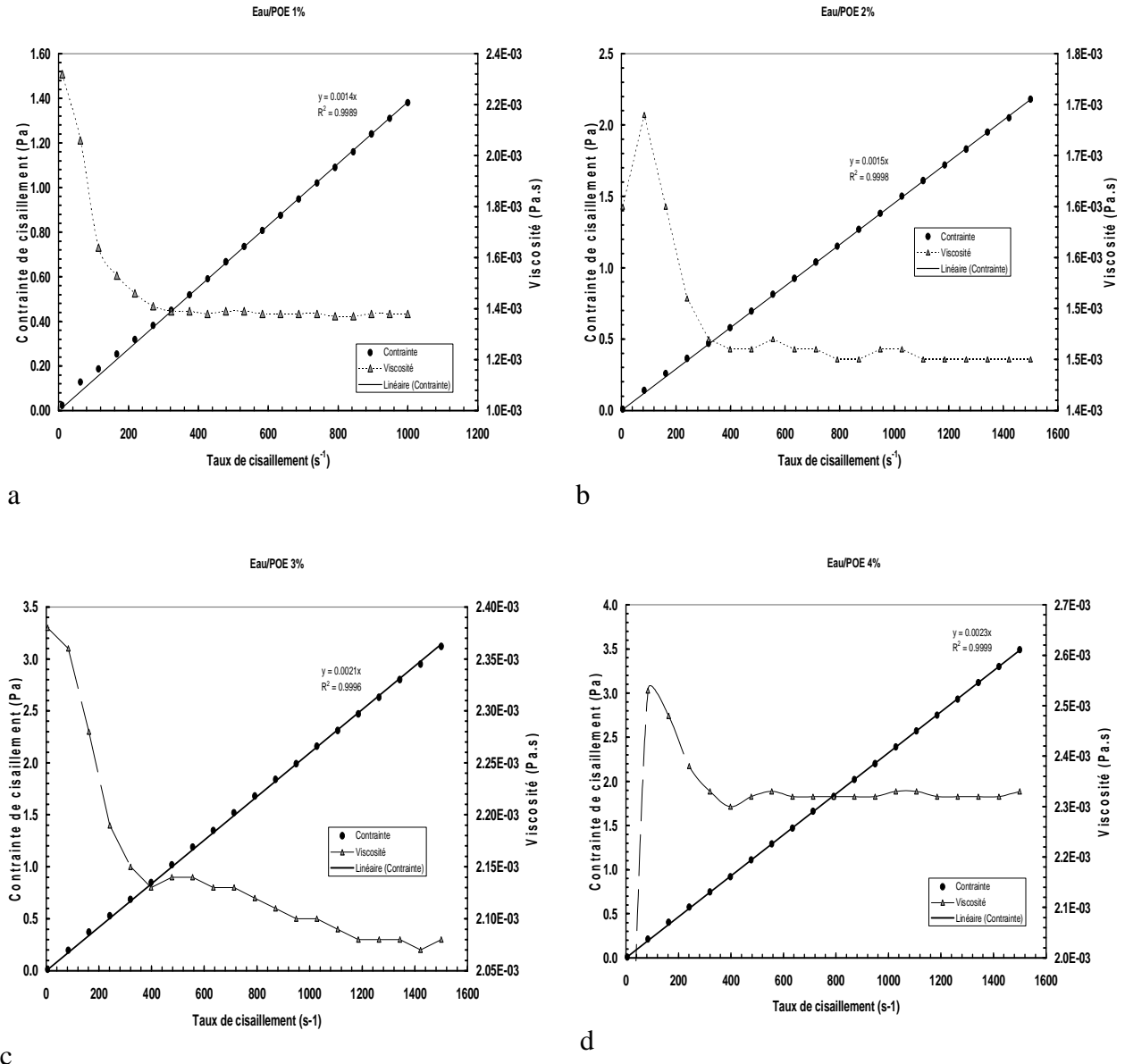


Fig. V.2.9-Variation de la contrainte de cisaillement et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement d'une solution de PEO dans l'eau à. a) 1% , b) 2% , c) 3% , d) 4%

2.4.1.2-Solutions de PEO-200000

Contrairement aux solutions de PEO-6000 g/mol., nous avons constaté que le comportement rhéologique des solutions de PEO-200000 g/mol. est rhéofluidifiant. Pour illustrer cela, nous avons représenté la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour la solution PEO-200000 g/mol. à 3% dans l'eau.

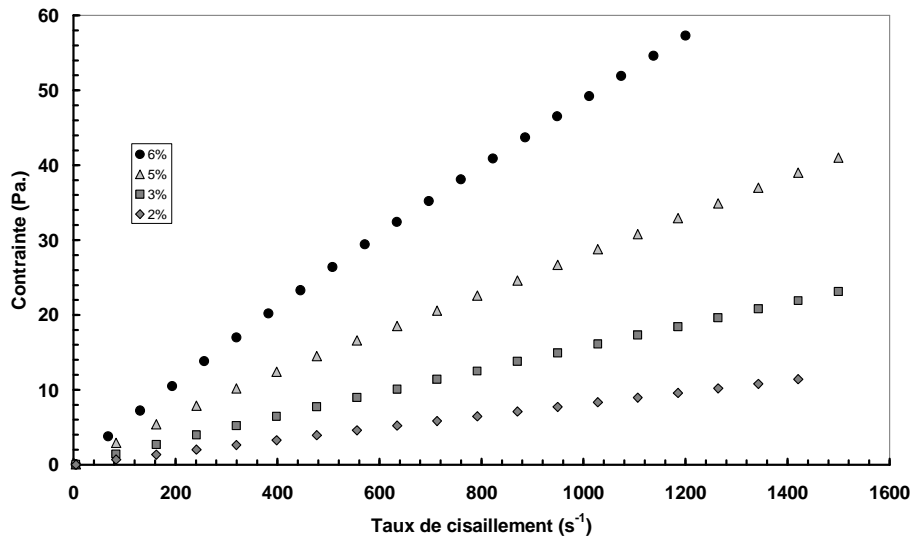


Fig. V.2.10-Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à 20°C pour différentes concentrations de PEO-200000 g/mol. dans l'eau.

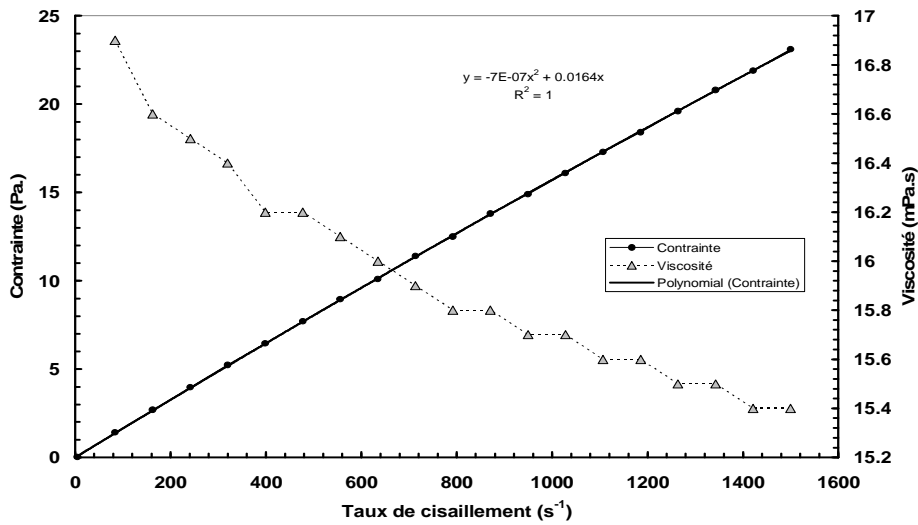


Fig. V.2.11- Variation de la contrainte de cisaillement et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour une solution à 3% de PEO 200000g/mol. dans l'eau à 20°C.

A partir de l'ajustement de la variation de la contrainte en fonction du taux de cisaillement par un polynôme du deuxième degré, il est possible très simplement de déterminer la viscosité limite de cette solution. Nous avons ainsi déterminé les viscosités de toutes les solutions étudiées.

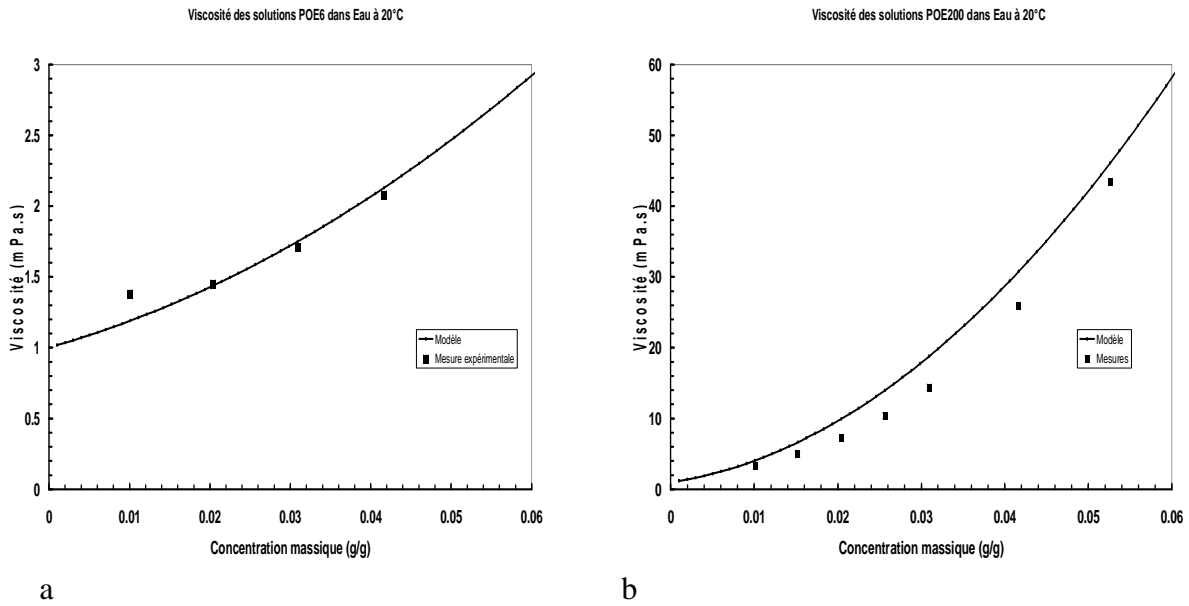


Fig. V.2.12-Variation de la viscosité des solutions dans l'eau à 20°C. a) PEO-6000, b) PEO-200000

Pour conclure, les figures ci-dessus montrent un très bon accord entre les mesures réalisées et les valeurs calculées à partir des données de la littérature; ceci valide notre protocole expérimental et nos résultats expérimentaux. De plus, les expressions théoriques de la viscosité et de la masse volumique des solutions nous permettront de déterminer quelque soit les mélanges les propriétés du binaire PEO-Eau.

Par ailleurs, nous savons que pour le PEO 6000 g/mol., au dessus de 4%, on entre dans le régime semi-dilué. Dans ce régime, les molécules se touchent sans pour autant y avoir des enchevêtrements. Pour déterminer le comportement rhéologique, nous avons réalisé un balayage en fréquences sur la solution S6(5) représentant 5% de concentration massique.

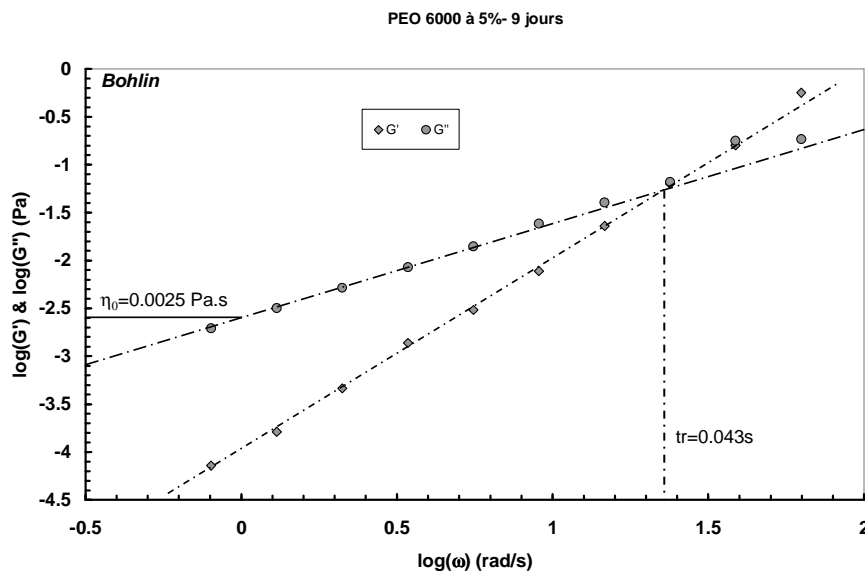


Fig. V.2.13- Balayage en fréquence d'une solution de 5% PEO 6000 g/mol. dans l'eau à 20°C. Mesures réalisées sur un Bohlin « low shear ».

La figure V.2.13 présente un comportement d'une solution de polymères enchevêtrés avec un point de croisement. Or nous savons qu'il n'y a pas d'enchevêtrement. Alors d'où vient le réseau. Pour Willauer *et al.*(2002), les solutions de PEO dans l'eau présente un large domaine de miscibilité allant des concentrations faibles à des concentrations fortes. Dans ces solutions il peut y avoir ségrégation entre le polymère et l'eau avec des zones riches en polymère et d'autres riches en eau. Cette ségrégation est contrôlée par les groupes antagonistes que sont les éthylènes (CH_2CH_2) hydrophobes et non polaires et les groupes éthers hydrophiles et polaires qui créent des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. L'hydratation/ déshydratation de ces groupes est à l'origine des observations faite sur le comportement de ces solutions. Ainsi de cette manière, il se crée un réseau supramoléculaire.

2.5- Effet du pH sur le comportement rhéologique des solutions de PEO

Pour compléter l'étude rhéologique, nous avons jugé utile d'étudier le pH des solutions de PEO dans le temps à la température ambiante $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Pour mesurer le pH de nos solutions, nous avons utilisé un phmètre de type 691 metrohm avec agitateur. La précision de cet appareil est donnée de 0.01/unité de pH.

2.5.1- Résultats et discussions

Avant tout, nous avons mesuré le pH de l'eau déminéralisée qui est de 5,63. Comme nous en avons discuté plus haut, cette valeur est due à la dissolution CO_2 dans l'eau. Ensuite, nous avons mesuré le pH de toutes nos solutions en fonction du temps sur plusieurs jours. Les résultats de ces mesures sont discutés dans la suite.

2.5.1.1- Effet du temps

La première étape de cette étude, a été de mesurer la variation du pH dans le temps pour étudier la stabilité de la solution. La figure V.2.14, montre clairement que pour toutes les concentrations à base de PEO-6000 le pH augmente avec le temps de maturation des solutions. Elle montre aussi un effet de la concentration sur le niveau de pH initial. L'augmentation de la concentration abaisse le pH initial de la solution considérée. Cette baisse de pH présente un palier à 1% de PEO. Pour expliquer cette observation nous pourrions revenir sur la dissolution du CO_2 dans l'eau. Il est bien connu que la dissolution du CO_2 dans l'eau est instable et réversible. Si nous prenons cela comme hypothèse, nous pourrions dire que le PEO, en interagissant avec l'eau déstabilise le mélange eau- CO_2 et entraîne l'émission du CO_2 dans l'eau faisant remonter ainsi le pH. Si cette idée est attractive, elle n'en est pas moins bien fragile, car les mélanges avec le PEO- 200000 montrent un tout autre visage.

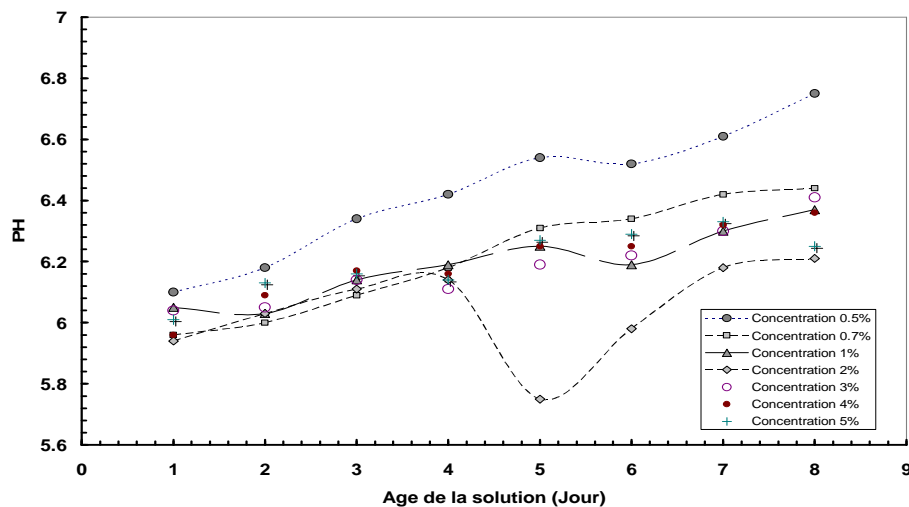


Fig. V.2.14-Variation du pH des solutions de PEO 6000 dans l'eau en fonction du temps pour toutes les concentrations de PEO.

En effet, comme le montre la figure V.2.15, les solutions de POE-200000 dans l'eau ont un pH qui diminue lorsque l'âge des solutions augmente, en total opposition avec les résultats précédents. Ce qui signifierait qu'il pourrait y avoir interaction entre les groupes éthers de la chaîne de PEO et l'acide carbonique, ce qui augmenterait la capacité de dissolution du CO₂ dans l'eau. Mais là encore, nous n'avons pas le mécanisme. Nous pouvons aussi noter que toutes les solutions voient leur pH diminuer avec le temps de la même manière en suivant une loi quasi linéaire de pente $\frac{\partial PH}{\partial t} = -0.0436$ (avec le temps en jour). Ce qui signifie que la variation de pH est due à un mécanisme unique.

De cette première partie nous pouvons retenir que :

- Pour l'ensemble de nos solutions les variations de pH avec le temps sont faibles.
- Le pH de toutes les solutions dont la concentration est inférieure à la concentration critique C* est inférieur à 7. Donc toutes ces solutions sont acides.
- D'une façon générale, nous pouvons constater que les solutions de PEO aboutissent au bout de 2 jours à une stabilisation de leur pH ; basique pour les solutions PEO-200000 et acide pour le PEO-6000.

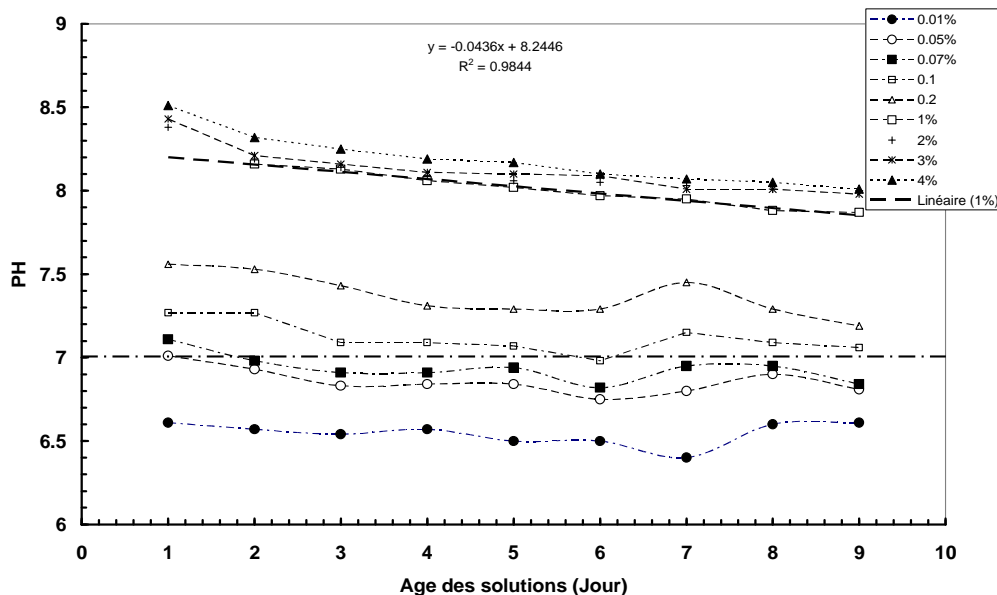


Fig. V.2.15- Variation du pH des solutions de PEO-200000 dans l'eau en fonction du temps.

Pour conclure, nous étudierons par la suite, des solutions de PEO qui auront vieilli au moins deux jours.

2.5.1.2-Effet de la concentration

La figure V.2.16 montre que pour les solutions de PEO-6000 dans l'eau la concentration de polymère ne joue pas un rôle très important voir même nul. Le seul effet que l'on a déjà remarqué est celui du temps. Donc l'interaction polymère solvant n'a pas d'incidence remarquable sur le pH.

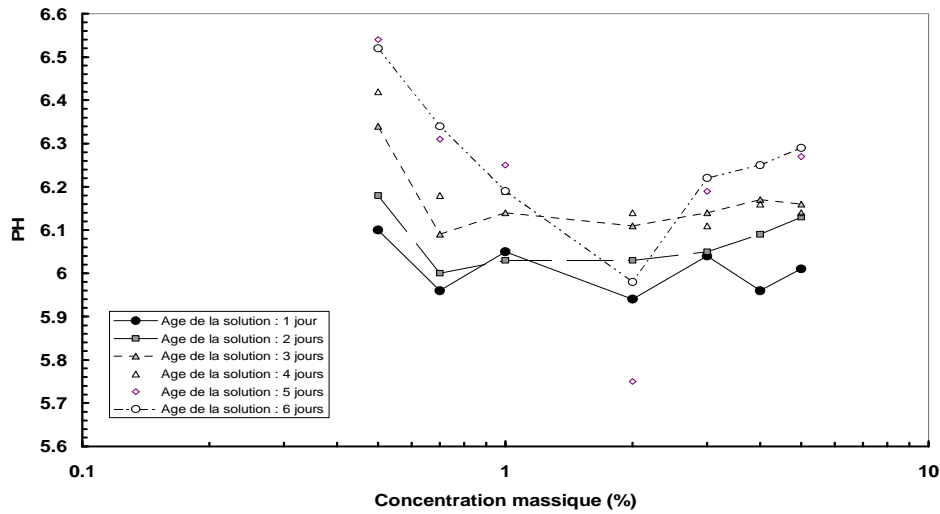


Fig. V.2.16-Variation du PH en fonction de la concentration pour des solutions de PEO-6000 de différents âges.

La figure V.2.17 montre un effet très important de la concentration en PEO sur le pH. En effet, ce dernier augmente de façon exponentielle avec la concentration jusqu'à 1%. Cela démontre une interaction forte entre le PEO et la solution. Au dessus d'une concentration de 1% le pH est indépendant de la concentration. Il y a donc une concentration critique.

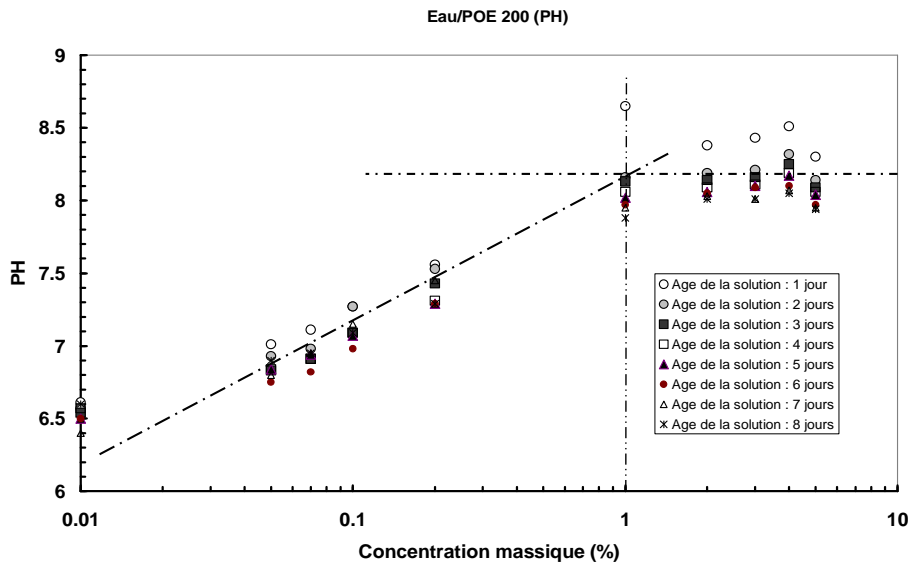


Fig. V.2.17-Variation du pH en fonction de la concentration pour des solutions de PEO-200000 de différents âges.

Pour conclure, cette étude vient de montrer, qu'il n'y avait pas d'effet très important de l'âge des solutions sur l'évolution du pH. Dans le cadre de notre étude pour les concentrations inférieures à la concentration critique (dans le régime diluée) toutes les solutions sont acides. Il faut noter tout de même que les solutions de PEO-6000 et PEO-200000 ont un comportement opposé en terme de pH.

2.5.1.3-Effet du vieillissement sur le comportement rhéologique

Maintenant que nous savons que le pH varie dans le temps, nous avons décidé d'étudier l'effet de temps et du pH sur les propriétés rhéologiques. Pour cela des échantillons de solutions de polymères ont été caractérisés rhéologiquement (courbes d'écoulement) à différents âges. Nous constatons ainsi sur les figures ci-dessous, que leurs propriétés rhéologiques sont indépendantes du temps.

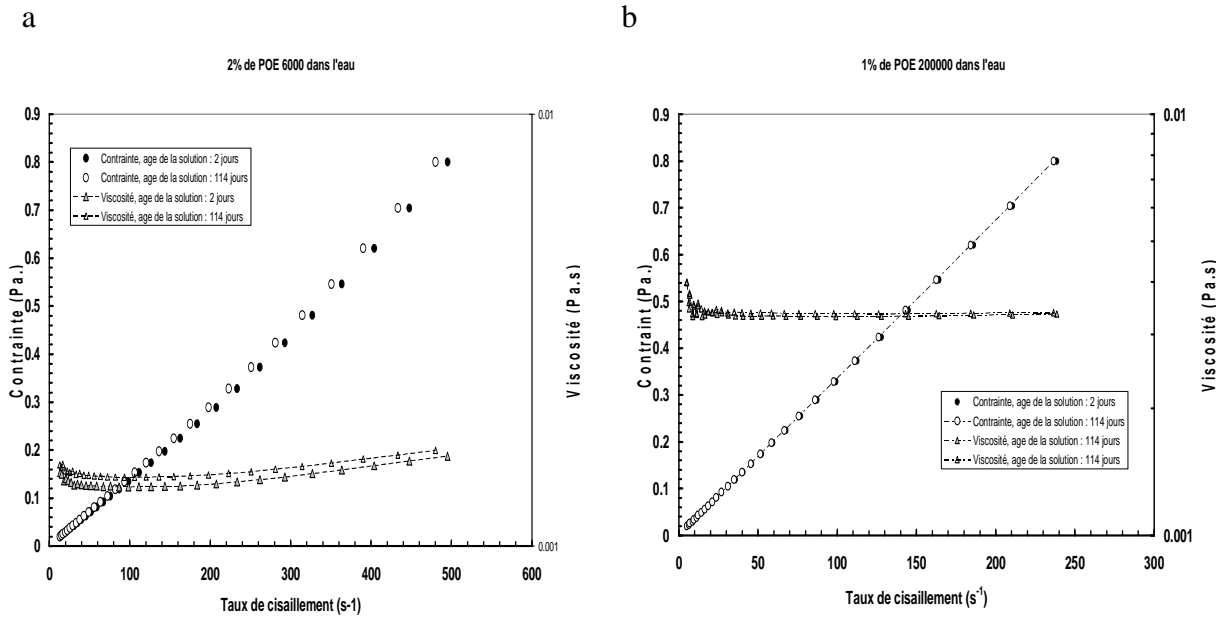


Fig. V.2.18-Variation de la contrainte et de la viscosité de solution de PEO en fonction du taux de cisaillement à 20°C. a) 2% PEO-6000, b) 1% PEO-200000

3- Les suspensions de mélanges bentonite-PEO

Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur les mélanges ternaires eau-argile-polymère en s'intéressant particulièrement à l'influence du PEO de poids moléculaire 6000 g/mol. et 200000 g/mol. sur la rhéologie des suspensions de bentonite avec pour objectif de comprendre le lien de la structure de ces suspensions de mélanges via la contrainte seuil, la viscosité et les modules viscoélastiques.

Dans les boues de forage à base d'eau (solutions aqueuses d'argiles et de polymères) [Cartalos *et al.* (1997), Coussot *et al.* (2004)], l'argile est un produit texturant et viscosifiant qui est associée à des polymères pour permettre au fluide de forage de remplir les fonctions principales multiples : transporter les déblais rocheux en surface, maintenir une pression au droit de la formation rocheuse, lubrifier et refroidir l'outil; pour assurer le bon déroulement des opérations de forage. L'influence des interactions sur les propriétés rhéologiques a largement été étudiée dans des systèmes comme les fluides de forage ou fluides modèles [Ogata *et al.* (1997), Benna *et al.* (1999), Rossi *et al.* (2003a), Almedar *et al.* (2005b), Manoratne *et al.* (2006)].

En effet, les nanoparticules constituant principalement les suspensions considérées, 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'amélioration des propriétés de ces argiles par ajout d'additifs (polymères) [Shen *et al.* (2002, 2003), Gareche *et al.* (2011b, 2012b)], en vu d'adapter la composition du fluide aux conditions de forage et réussir l'opération elle même.

Pour ce faire, nous allons caractériser nos suspensions de mélange bentonite-PEO en écoulement (cisaillement simple) puis au repos (régime oscillatoire).

3.1-Etude en cisaillement simple

Le comportement rhéologique de la suspension de bentonite de base (6%), en présence du PEO de concentrations variables demeure pratiquement rhéofluidifiant à contrainte seuil d'écoulement (voir fig. V.3.1 et V.3.2). Toutefois, le PEO-6000 entraîne à la foi, la diminution de la viscosité apparente et la contrainte seuil d'écoulement du mélange voire même la disparition de cette dernière pour les concentrations élevées en polymère (voir fig. V.3.3).

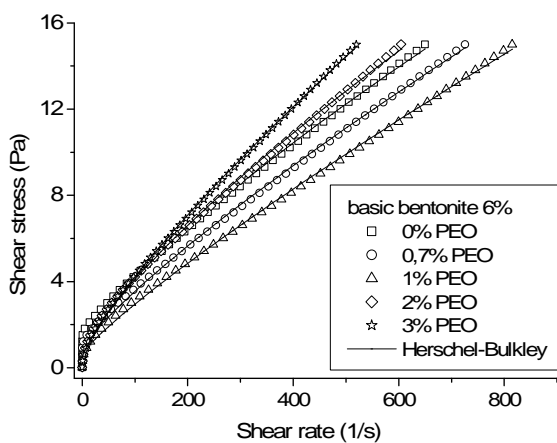


Fig. V.3.1- Prédiction de la courbe d'écoulement des suspensions de mélange bentonite-PEO par le modèle Herschel-Bulkley

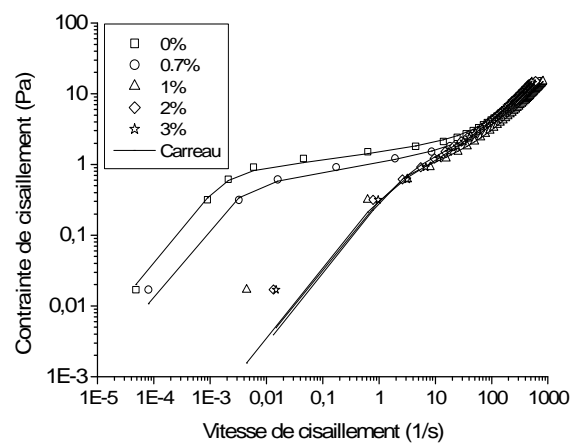


Fig. V.3.2 Prédiction de la courbe d'écoulement des suspensions de mélange bentonite-PEO par le modèle Carreau

L'ajout du PEO 6000 g/mol. dans les suspensions de bentonite permet le recouvrement progressif des particules de bentonite réduisant ainsi les interactions particule-particule et favorisant les interactions particule-additif [Rossi *et al.* (2003a)]. Les figures V.3.4a, V.3.4b, V.3.5a et V.3.5b illustrent l'évolution des paramètres des modèles rhéologiques en fonction de la concentration massique en PEO. Une légère réduction de la contrainte seuil (τ_c) et la viscosité au cisaillement nul (η_0) sont observées, accompagnées d'une baisse significative de la viscosité au cisaillement infini (μ_{HB} et μ_∞), quand la quantité de polymère sur la surface augmente. Au-delà d'une concentration polymérique de 1% en PEO, τ_c et η_0 sont essentiellement constantes alors que η_{HB} et η_∞ augmentent de façon significative. Ce dernier effet est dû à l'augmentation de la phase continue de la viscosité par la présence du polymère.

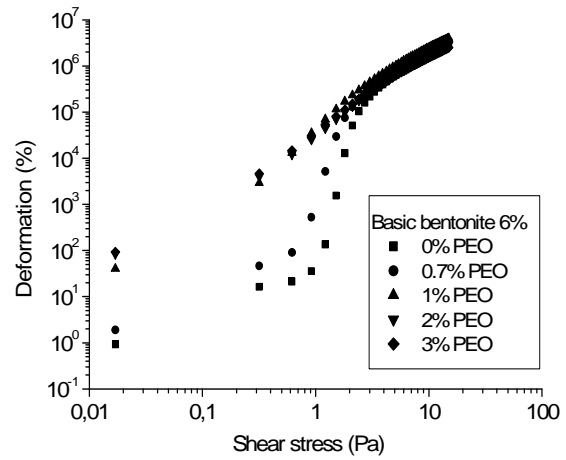


Fig. V.3.3 – Evolution de la contrainte seuil d'écoulement pour la suspension de mélange bentonite-PEO-6000.

Des observations similaires ont été rapportées par Rossi *et al.* (2002 et 2003b) sur des suspensions de Na⁺ montmorillonite (5%) en présence de polymère non ionique (PEO-4000). Les mêmes observations sont faites sur la consistance (K) qui évolue pratiquement dans le même sens que la viscosité au cisaillement infini (η_{HB}) et l'indice d'écoulement (n) qui évolue inversement à cette dernière. Le temps caractéristique λ représentant le rapport entre le taux de défloculation induit par le cisaillement et le mouvement brownien, décroît avec l'augmentation de la concentration en PEO. Cela signifie, que la présence du PEO-6000 fait diminuer l'interaction entre les particules d'argile (plus rigide) au profit des interactions particules-additif (moins rigide) qui explique bien la chute de τ_c et η_0 .

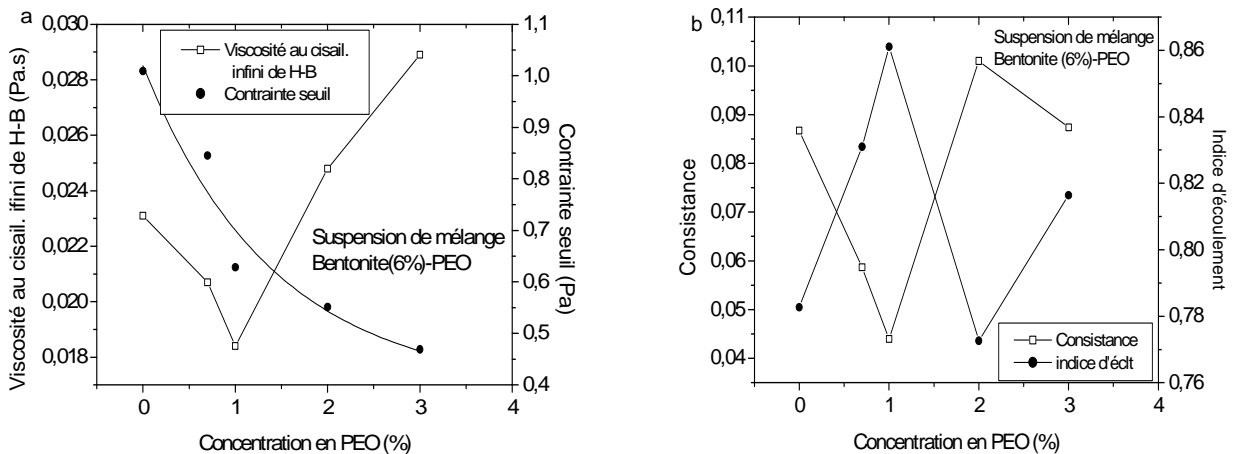


Fig. V.3.4- Evolution des paramètres rhéologiques du modèle Herschel-Bulkley en fonction de la concentration en PEO 6000. a) contrainte seuil et viscosité au cisaillement infini de H-B. b) indice d'écoulement et consistance

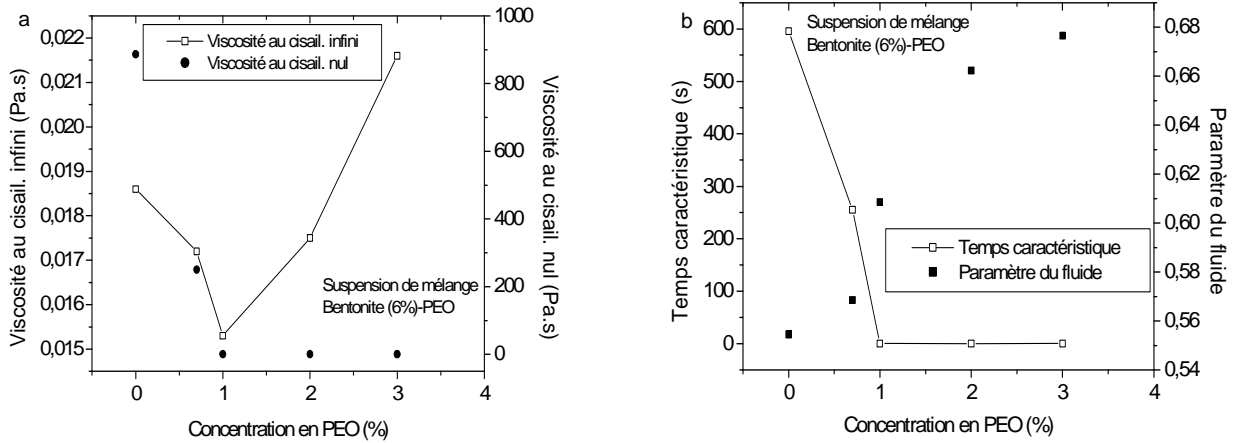


Fig. V.3.5- Evolution des paramètres rhéologiques du modèle du Carreau en fonction de la concentration en PEO 6000. a) viscosités au cisaillement nul et infini. b) temps caractéristique et paramètre du fluide

Comme nous pouvons le constater (fig. V.3.6a et V.3.6b), l'ensemble des suspensions de bentonite en présence du PEO-200000 a un comportement rhéofluidifiant avec une contrainte seuil d'écoulement. Nous remarquons aussi que l'ajout de ce polymère, même à très faibles concentrations réduit, de façon générale, la viscosité des suspensions. Ce qui dénote le caractère flocculant du PEO 200000.

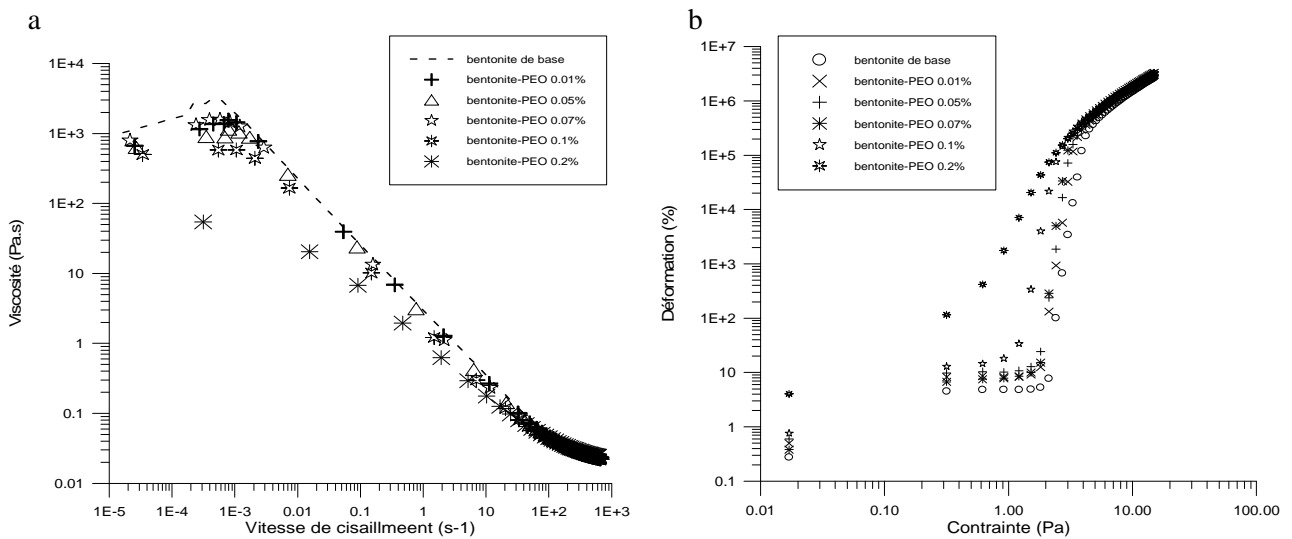


Fig. V.3.6- Effet du PEO-200000 sur la viscosité dynamique et la contrainte seuil de la suspension de bentonite de base 6%

3.2 Etude en régime oscillatoire

Afin de faire le lien entre la structure de la suspension et son comportement rhéologique, nous avons réalisé des essais de balayage en fréquence et en fonction du temps de nos suspensions de mélange (bentonite-PEO).

3.2.1- Balayage en fréquence

Après quatre heures de repos sous la géométrie, pour que les suspensions puissent atteindre leur état d'équilibre, des essais de balayage en fréquence ont révélé que les modules de conservation G' sont supérieurs aux modules de perte G'' pour toutes les concentrations, comme pour tout comportement de solide viscoélastique (fig. V.3.7). Toutefois, les modules G' et G'' des mélanges restent toujours inférieurs à ceux de la suspension de base (6% bentonite). Ce qui explique l'effet réducteur du PEO sur ces modules. Par ailleurs, nous constatons que le module de conservation est indépendant de la fréquence alors que le module de perte augmente à hautes et à basses fréquences. Ce comportement se retrouve sur de nombreux systèmes agrégés qui percolent.

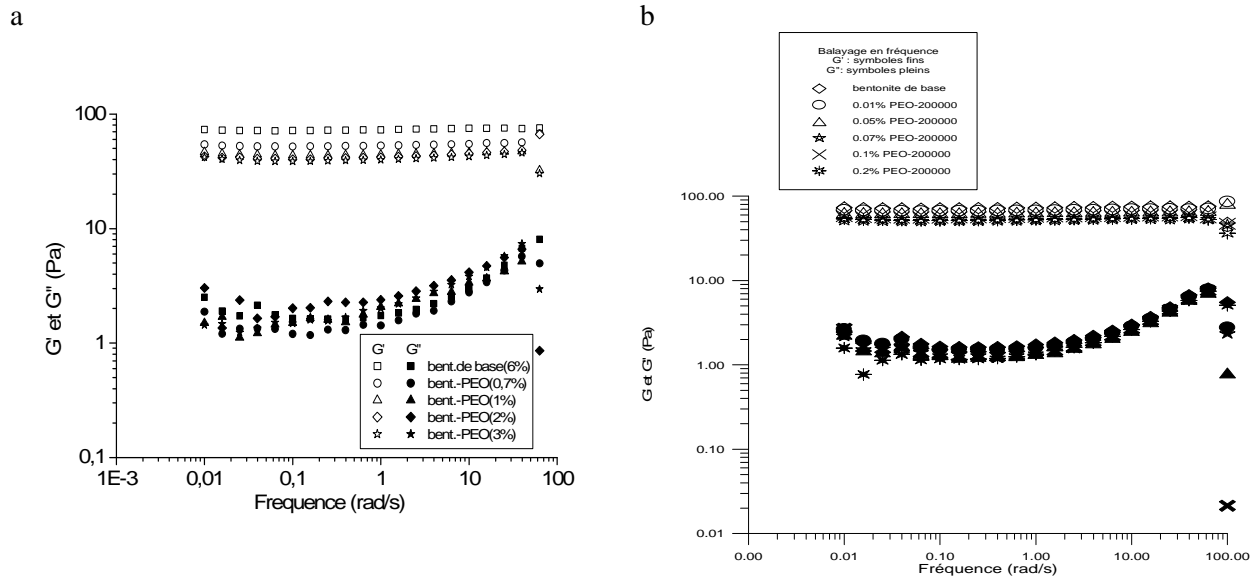
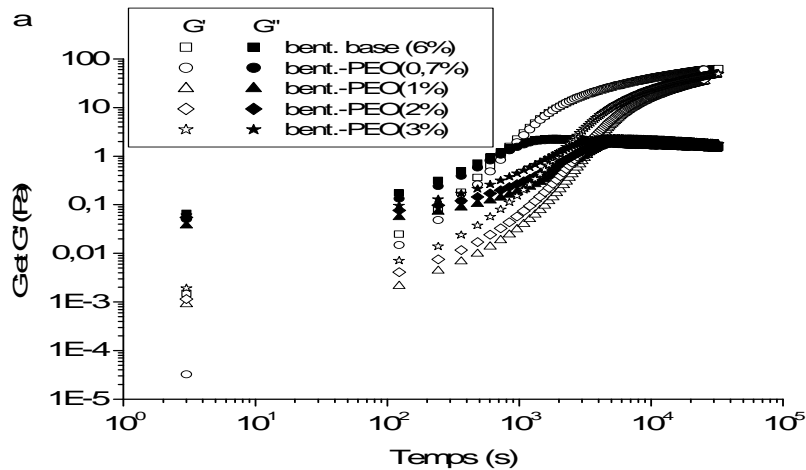


Fig. V.3.7- Evolution des modules viscoélastiques en fonction de la fréquence pour les suspensions de mélange bentonite-PEO(a) PEO-6000, (b) PEO 200000.

3.2.2- Suivi cinétique

Nous avons aussi effectué des essais de balayage en fonction du temps, afin d'étudier l'influence de la concentration en PEO sur les cinétiques de gélification de nos suspensions de mélange. Des mesures de l'évolution temporelle des modules viscoélastiques G' et G'' ($\omega=1$ rad/s) pour des déformations très faibles ont été enregistrées durant huit heures en moyenne (fig. V.3.8). On constate que le système le plus dilué gélifie le moins vite. Le temps de gel a été déterminé pour chaque système correspondant à l'instant où $G' = G''$ [Tung *et al.* (1982)].



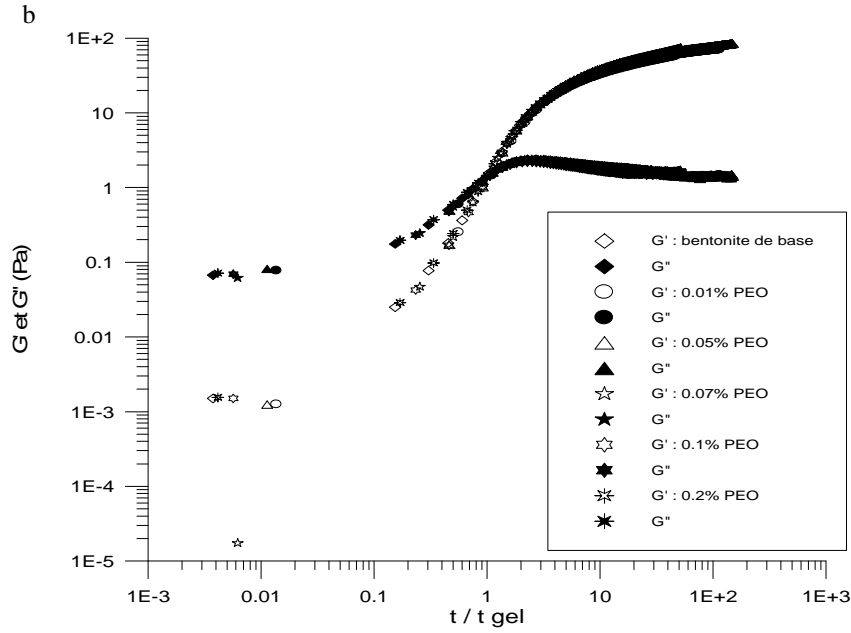


Fig. V.3.8- Cinétique de structuration pour les suspensions de mélange bentonite-PEO. (a) PEO-6000, (b) PEO 200000.

La table V.3.1 montre l'évolution du temps de gélification correspondant à l'instant où $G' = G''$, critère couramment utilisé à cause de sa facilité de mise en œuvre [Tung et Dynes (1982)] en fonction de la concentration du mélange bentonite-PEO. Ce temps de gel reste toujours supérieur à celui de la suspension de base pour les suspensions de bentonite en présence du PEO 6000, tout en passant par un optimum correspondant à la concentration critique (1%). Par conséquent, on peut dire que le PEO-6000 ralentit la cinétique d'agrégation du système [Gareche *et al.* (2011b et 2012b)]. Des études similaires récentes sur les suspensions de laponite en présence de PEO de poids moléculaire faible ont été obtenues par [Mongondry *et al.* (2004)].

Table V.3.1- Structuration des mélanges bentonite-PEO.

Echantillons		Temps gel (s)	$G' = G''$ (Pa)
6% bentonite +	0% PEO	800	1.4
	0.7% PEO6000	843	1.31
	1% PEO6000	3363	1.2
	2% PEO6000	3004	1.27
	3% PEO6000	2163	1.33
	0.01% PEO200000	220	1.29
	0.05% PEO200000	265	1.35
	0.07% PEO200000	484	1.39
	0.1% PEO200000	527	1.4
	0.2% PEO200000	723	1.42

Il est aussi intéressant de constater qu'une fois les graphes sont normalisés, les modules sont très peu dépendants de la concentration en particulier G' au-delà du point de gel (phase de formation des gels).

3.2.3- Discussions

Au regard des résultats obtenus, il existe deux comportements rhéologiques caractéristiques observés: Le premier est celui, correspondant aux concentrations inférieures à la concentration critique (1%) en PEO 6000, où les particules d'argile n'interagissent pas entre elles directement ou par l'entremise du polymère. La répulsion électrostatique étant forte, le PEO 6000 choisi alors, entre l'une ou l'autre des particules en s'adsorbant sans pouvoir les ponter. Dans ce cas, le PEO permet de stabiliser les particules d'argile. Le second comportement, au delà de la concentration critique ($> 1\%$), où le temps de gel commence à décroître sans toutefois dépasser celui de la suspension de base (800s).

On pourra penser qu'il y a apparition possible du phénomène de pontage entre les particules d'argile qui favorise la floculation du système tout en augmentant la concentration du polymère. Ces chaînes de polymère adsorbées à la surface de la particule peuvent interagir avec celles qui sont en solution ou si la chaîne est suffisamment longue et la saturation des particules non saturée, elles peuvent s'adsorber sur plusieurs particules à la fois (on passe alors à un régime où les particules sont maintenues par les chaînes de polymère, tant que la saturation des particules n'est pas atteinte).

Concernant le PEO-200000, le temps de gel augmente avec la concentration en polymère. Nous pouvons envisager le scénario suivant : lorsque le PEO-200000 se trouve en faible quantité l'interaction entre particule bentonite et les chaînes de PEO se limite en même temps au phénomènes d'adsorption et de pontage de particules de bentonite. En effet, la cinétique de gélification à ce moment là est très rapide (voir table V.3.1) mais en ayant un module de conservation assez faible (peu de particules de bentonite sont pontées). En revanche, au fur et à mesure que la concentration en PEO-200000 augmente et donc la quantité de polymère disponible en solution est plus importante, cela entraîne deux mécanismes possibles en compétition : d'une part, l'adsorption et le pontage de particules de bentonite et de d'autre part, une répulsion par effet stérique entre les chaînes de polymères (pas d'enchevêtrement puisque le polymère est de même nature, mais possibilité de ponter plusieurs particules de bentonite). Ainsi, la cinétique de gélification du système bentonite-PEO est retardée mais cette fois avec un module de conservation plus important (car il y a eu assez de particules de bentonite pontées). Des résultats similaires ont été obtenus par *Isci et al. (2004)* où les auteurs rapportent que l'adsorption du polyvinylalcool (PVA), un polymère neutre par les surfaces de particules bentonite calcique change la répartition des charges de la double couche électrique. Ainsi, les propriétés rhéologiques et la stabilité des suspensions argileuses peuvent être ajustées en jouant sur la concentration du PVA dans le système.

En résumé, Le comportement hydrodynamique d'un polymère dans une suspension dépend des interactions polymère – particules, mais il est lié également aux interactions polymère – polymère à partir d'une certaine concentration. Cette concentration critique est appelée concentration de recouvrement géométrique c^* (voir chapitre III-3), elle délimite deux domaines de concentrations : dilué et semi-dilué [*De Gennes (1979)*]. Le régime semi-dilué peut se diviser lui-même en deux sous régimes : non enchevêtré et enchevêtré [*Southwick et al. (1981)*].

En solutions diluées ($c \ll c^*$), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre chaînes de polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum.

En revanche, pour des solutions plus concentrées, des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère-polymère deviennent prédominantes. Dans ce cas, la solution est dite semi-diluée et la concentration est supérieure à c^* . Lorsque les polymères sont de même nature, on aura plutôt des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractives et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entres eux.

Le changement de comportement rhéologique des suspensions observé sur les figures précédentes pourrait être dû aux relations microstructurales entre les chaînes polymériques et les particules d'argile. En effet, les polymères non ioniques peuvent enrober les particules d'argiles ou peuvent s'insérer entre les couches des particules argileuses [*Dau et Lagaly (1998)*, *Almedar et al. (2005)*]. Une analyse par diffraction des rayons X pourrait préciser la nature de ce comportement rhéologique.

3.3- Analyse par diffractions des rayons X

Pour mieux comprendre le comportement rhéologique de la structure du système bentonite-PEO, une analyse par diffractions des rayons X (DRX) de nos échantillons de mélange, séchés à la température ambiante sous la hôte a été effectuée sur le diffractomètre Inel XRG-3000 utilisant une radiation CuK filtrée par du fer (source à 40 kV et 20 mA) et a révélé les distances interfoliaires correspondant au premier pic de la raie (001) suivantes :

- Pour la suspension de base (6% bentonite) : 11.80 Å
- Pour les suspensions de mélange en PEO-6000 : 13.83, 14.03, 17.57, 17.57 Å correspondant relativement aux concentrations 0.7, 1, 2, 3%.
- Pour les suspensions de mélange en PEO-200000 : 12.09, 12.62, 12.09, 12.51, 12.8 Å correspondant relativement aux concentrations 0.01, 0.05, 0.7, 0.1, 0.2%.

Nous pouvons remarquer une augmentation de la distance interfoliaire pour le système bentonite-PEO. En étant prudent et en tenant compte des résultats rhéologiques, nous pouvons penser que les molécules de PEO-6000 s'adsorbent et diffusent dans l'espace interfoliaire grâce à la présence de l'eau (double couche) et à l'échange ionique (Shen *et al.* 2002). Cette diffusion est possible car la dimension moléculaire du polymère est voisine de celle de l'espace interfoliaire. Le mécanisme envisagé possible est le suivant: pour des faibles concentrations en polymère (\leq à 1%), les chaînes adsorbées auront une configuration aplatie de telle sorte que le polymère ne dépasse pas la longueur d'écrantage de la particule. Dans ce cas la répulsion électrostatique continuera à imposer la stabilité du système. Si nous augmentons un peu la concentration en polymère ($>$ à 1%), la conformation aplatie des chaînes n'est plus possible du fait de l'augmentation du nombre de polymère adsorbé. L'épaisseur des polymères sur la surface des particules de bentonite devient alors supérieure à la couche de Debye où les répulsions électrostatiques perdent rapidement de leur force [Gareche *et al.* (2011b et 2012b)]. Aussi la probabilité de pontage de particules par une chaîne de polymère devient beaucoup plus forte, si les surfaces ne sont pas saturées en polymère, entraînant ainsi, la floculation de la suspension (la distance interfoliaire est pratiquement stable, alors que le temps de gel commence à décroître).

Pour les suspensions en présence du PEO 200000, les dimensions moléculaires (247 Å) sont trop grandes pour pouvoir se glisser dans l'espace interfoliaire [Gareche *et al.* (2009 et 2010), Zeraibi *et al.* (2010)]. La seule solution, est une adsorption des macromolécules de PEO 200000, sur les surfaces des grains hydratés d'argile engendrant une floculation systématique.

4- Conclusion

Dans cette étude, nous avons montré l'influence du polyéthylène oxyde (PEO) de poids moléculaire 6.10^3 g/mol. et 2.10^5 g/mol. sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite de base (6%). Les résultats obtenus, permettent de conclure que le PEO présente une affinité pour les particules de bentonite et réduit de façon générale les propriétés rhéologiques de ces suspensions tels que la contrainte seuil d'écoulement et les modules viscoélastiques. Le PEO 6.10^3 ralentit la cinétique de structuration du système (formation de gel). Alors que, le PEO 2.10^5 g/mol. peut s'adsorber et ponter les particules de bentonite, mais ne peut pas diffuser dans l'espace interfoliaire vu son poids moléculaire (dimension moléculaire importante).

La rhéométrie combinée à l'analyse par DRX du complexe bentonite-PEO a permis de mieux caractériser et comprendre la structure de ce système en soulignant tout simplement que le PEO peut adopter divers mécanismes possibles : adsorption à la surface des particules de bentonite, insertion/intercalation entre les feuillets d'argile ou alors pontage entre les particules favorisant la floculation.

Conclusion générale

Ce travail a été conduit au départ pour comprendre le lien entre les propriétés physiques macroscopiques et la microstructure des matériaux thixotropes en écoulement, à l'arrêt ou lors de leur transition liquide/solide. Nous avons étudié précisément le comportement d'un de ces fluides : une boue de forage à base d'eau.

La rhéologie à elle seule ne peut suffire pour interpréter et expliquer les phénomènes physico chimiques de nos suspensions. Des analyses plus poussées telles que la diffraction par rayons X par exemple, un paramètre supplémentaire indispensable à prendre en considération, pour la bonne compréhension de la réponse macroscopique des mélanges eau – bentonite – polymère neutre.

Après avoir caractérisé la bentonite de notre étude au MEB et au DRX, nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur l'étude du pH et de la masse volumique. Ensuite, par diffusion de la lumière, nous avons déterminé la taille des particules et leur coefficient de diffusion. Ceci nous a permis d'en déduire le temps de relaxation caractéristique de nos suspensions qui s'avère être indépendant de la concentration et uniquement lié à la taille de la particule constitutive.

Du point de vue de la rhéométrie, en nous intéressant dans un premier temps à la viscoélasticité linéaire des suspensions de bentonites seules, nous avons montré que le module élastique aux basses fréquences et la contrainte seuil varient en fonction de la concentration volumique de bentonite dans l'eau en suivant une loi puissance liée au réseau formé par les particules d'argile. L'ensemble des résultats acquis dans cette étude et les connaissances de la littérature sur des systèmes similaires, nous permettent de proposer une interprétation de la structure : les suspensions de bentonites dans les domaines de fractions volumiques étudiés, forment des gels hétérogènes constitués de zones denses constitutives d'une organisation de type fractale avec une dimension fractale $d_f = 1,8 \pm 0,2$. La taille des agrégats a été évaluée à $0,67 \mu\text{m}$. La modélisation du comportement rhéologique aux petites déformations, a montré que connaissant la dimension fractale d'une suspension de bentonite, il était possible de déterminer son comportement rhéologique en terme de variation du module complexe en fonction de la fréquence.

Dans un second temps, nous avons observé que les suspensions de bentonite composées de particules, de concentrations massiques supérieures à 2% interagissant entre elles ont des propriétés rhéologiques complexes (thixotropie, contrainte seuil). Leur comportement rhéologique est rhéofluidifiant à contrainte seuil d'écoulement. Ce seuil d'écoulement augmente avec la concentration de la fraction solide qui favorise l'agrégation de particules de bentonite (formation d'un gel). Ce mécanisme est apparenté à celui qui peut-être observé lors du forage de puits pétroliers. Il est en relation avec les propriétés thixotropes des boues et correspond au problème de redémarrage du fluide de forage après un temps de repos. Pour répondre à cette question, nous avons étudié le régime solide de ce matériau industriel en essayant d'utiliser des techniques proches de celles utilisées sur chantier; mesures normalisées dites de « gel₀ » et de « gel₁₀ ». Nos mesures ont révélé que les effets thixotropes de ce matériau dans le domaine solide sont couramment sous estimés. Pour pallier à ce manque nous avons utilisé un modèle permettant d'estimer plus justement l'influence de la thixotropie du fluide sur le redémarrage de la boue après un temps de repos et ceci à partir de mesures simples réalisables sur chantier.

Enfin, dans la dernière partie de cette thèse, nous avons montré qu'il était possible de prédire en régime permanent la courbe d'écoulement de nos suspensions par une loi à trois paramètres d'Herschel Bulkley habituellement utilisée ou alors une loi à quatre paramètres, le modèle de Carreau de mise en oeuvre plus difficile mais, ayant l'avantage d'ajuster les points expérimentaux sur une large gamme de taux de cisaillement par rapport à celui de Herschel-Bulkley. La puissance de ce modèle réside dans le fait qu'il relie l'évolution de la structure de la suspension sous l'effet du cisaillement à son comportement par l'intermédiaire de temps caractéristique.

Pour les formulations ternaires (eau-bentonite-PEO), en utilisant la technique de diffraction des rayons X, nous avons montré que le PEO mis dans la suspension pouvait adopter plusieurs mécanismes suivant sa nature son poids moléculaire et sa concentration. En effet, cet additif présente une affinité pour les particules de bentonite et affecte ses propriétés rhéologiques en réduisant la contrainte seuil d'écoulement, le module de conservation G' et le module de perte G'' . Il peut ralentir la cinétique d'agrégation dans le cas du PEO 6.10^3 g/mol. ou alors activer la cinétique d'agrégation dans le cas du PEO 2.10^5 g/mol. Le scénario envisagé et soutenu par l'analyse par diffraction des rayons X est le suivant : le PEO 6.10^3 g/mol. peut s'adsorber sur les particules de bentonite, diffuser dans l'espace interfoliaire vue son faible poids moléculaire et enfin ponter les particules d'argile. Alors que, le PEO 2.10^5 g/mol. peut s'adsorber sur les particules de bentonite, mais ne peut pas diffuser dans l'espace interfoliaire vue son poids moléculaire (dimension moléculaire importante) et enfin ponter les particules d'argile engendrant une floculation systématique.

Finalement, les suspensions de bentonite ont un comportement très complexe et dont la complexité augmente avec la formulation. Cette complexité est due à la compétition entre plusieurs forces comme la force ionique, les interactions de van der Waals et électrostatiques qui sont très souvent des inconnues. Mais, il est toutefois possible de contrôler leur stabilité avec l'ajout de polymères, dans notre cas le polyéthylène oxyde, mais il est alors plus difficile de comprendre les propriétés d'écoulement ou les liaisons entre structures et propriétés d'un système aussi complexe qu'une suspension de bentonite/polymère.

Références bibliographiques

- Abend S. and Lagaly G.. Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 16, 201-227, 2000.
- Abou B., Bonn D., and Meunier J., Nonlinear rheology of laponite suspensions under an external drive. *J. Rheol.*, 47, 2003.
- Agemura, C. K., R. J. Kauten and K. L. Mc Carthy, "Flow fields in straight and tapered screw extruders using magnetic resonance imaging" *J. Food Eng.* 25, 55-72, 1995.
- Agricola G., *De Natura Fossilium*, 1546.
- Alderman N. J., Meeten G. H. and Sherwood J. D., Vane rheometry of bentonite gels, *JNNFM*, 39.,3, 291-310, 1991.
- Allal A., Gareche M., Zeraibi N., Dupin J.C. et Roby F., Modélisation du module complexe de cisaillement des suspensions de bentonite. 44^{em} colloque GFR Strasbourg 4-6 novembre 2009.
- Allal A., Gareche M., Roby F., Dupin J.C. et Zeraibi N., Modélisation du module complexe de cisaillement des suspensions de bentonite. *Revue de Rhéologie*, vol 16, 33-44 (2009)
- Alemdar, A., N. Güngör and F. B. Erim, "Effect of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate on the flow behavior of purified bentonite dispersion" *Journal of Materials Science Letters* 22, 89-90, 2003.
- Alemdar, A., N. Oztekin, N. Gungor, O. I. Ece and F. B. Erim, "Effects of polyethyleneimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions" *Colloids Surf. A* 252, 95-98, 2005a.
- Alemdar, A., N. Güngör, O. I. Ece and O. Atici, "The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG" *J. Mater. Sci.* 40, 171-177, 2005b.
- Amoura M., Zeraibi N. Smati A. et Gareche M., Finite element study of mixed convection for non newtonian fluid between two axial rotating cylinders. *International Communication in Heat and Mass Transfer* , 33, 780 – 789, 2006.
- Aray Y., Marquez M., Rodriguez J., Vega D., Simon-Manso Y., Coll S., Gonzalez C., and Weitz D.A., http://www.nist.gov/public_affairs/newsfromnist_smartgels.htm , *J. Phys. Chem.*, 2003.
- Atia, A. A., Farag F. M. and Youssef A. E.-F. M., Studies on the adsorption of dodecylbenzenesulfonate and cetylpyridinium bromide at liquid/air and bentonite/liquid interfaces" *Colloids Surf. A* 278, 74-80, 2006.
- Aubry T., Bossard F., and Moan M., Laponite dispersions in the presence of an associative polymer. *Langmuir*, 18(1) :155–159, 2002.
- Bailey S.W. editor, *Review in Mineralogy, Hydrous Phyllosilicates (exclusive of micas)*, 19, chapter 13, Series Editor: Paul H. Ribbes, Mineralogical Society of America, 1991
- Bandyopadhyay R., Liang D., Harden J.L. and Leheny R., Slow dynamics, aging and glassy rheology in soft and living maffier, *Solid State Com.* 139 589-598, 2006.
- Baravian, C. and Quemada D., Correction of instrumental inertia effects in controlled stress rheometry. *Eur. Phys. J. -Appl. Phys.* 2, 189-1 95, 1998.
- Barnes H. A., Shear-thickening ("dilatancy") in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids. *J. Rheol.*, 33 :329, 1989.
- Barnes, H. A., A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 56, 221-251, 1995.
- Barnes, H. A., Thixotropy - A review. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 70, 1-33, 1997.
- Barnes, H. A., The yield stress--a review or 'SDXWD UHL'--everything flows? *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 81, 133-178, 1999.
- Barry, B. W., Viscoelastic properties of concentrated emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 5, 37-75, 1975.
- Batchelor G.K. and Grenn J.T., *Journal of Fluid Mechanics*, 56, 401-427, 1972.
- Batchelor G.K., *Journal of Fluid Mechanics*, 83, 97-117, 1977.
- Baudez J. C. and Coussot P., Abrupt transition from viscoelastic solidlike to liquidlike behavior in jammed materials. *Phys. Rev. Lett.*, 93(128302), 2004.
- Bauer N.H. and Collins E.A., *Rheology by Eyrich*, 4, 423, 1967.

- Bécu, L., Grondin, P., Colin, A. and Manneville, S., How does a concentrated emulsion flow? Yielding, local rheology, and wall slip. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 263:146, 2004.
- Bedeau D., Krapal R. and Mazur P., *Physica*, 88 A, 88-121, 1977.
- Bekkour, K., Ern, H. et Lounis, M., Caractérisation rhéologique d'émulsions H/E et de suspensions de bentonite. XV^{ème} Congrès français de mécanique. Nancy, 3-7 septembre 2001.
- Bekkour, K. and N. Kherfellah, Linear viscoelastic behavior of bentonite-water suspensions. *Appl. Rheol.* 12, 234-240, 2002.
- Bekkour, K., M. Leyama, A. Benchabane and O. Scrivener, Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study" *J. Rheol.* 49, 1329-1345, 2005.
- Ben Brahim, J., Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à deux couches d'eau de la beidellite Na. Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 1985.
- Benchabane, A. and Bekkour K., Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions" *Rheol. Acta* 45, 425-434, 2006.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Etude de l'Effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspension de bentonite. 39^{ème} Colloque annuel du GFR. Mulhouse, p. 201-205, 2004.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Effets de la nature structurelle des additifs anioniques sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. 17^{ème} Congrès Français de Mécanique. Troyes, p. 1-6, 2005a.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Couplage surfactant-polymère dans une suspension argileuse. 40^{ème} Colloque annuel du GFR. Nice, p. 65-6 8, 2005b.
- Bender J. and Wagner N. J., Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions. *J. Rheol.*, 40(5), 1996.
- Benna, M., N. Kbir-Arighuib, A. Magnin and F. Bergaya, "Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* 218, 442-455 (1999).
- Ben Rhaïem, H., D. Tessier and C. H. Pons, Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques *Clay Minerals* 21, 9-29, 1986.
- Bérend, I., Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Thèse de l'Université (Institut National Polytechnique de Lorraine), 1991.
- Bergenholtz J., Brady J. F., and Vicić M., The non-Newtonian rheology of dilute colloidal suspensions. *J. Fluid Mech.*, 456 :239, 2002.
- Bernstein B., Kearsly E.A. and Zapas L.J., *Trans of the Soc of Rheology*, VII, 391-410, 1963.
- Berthier P., Modélisation rhéologique de fluide de forage. Thèse doctorale de l'université Paris VII, 1990.
- Berthier P. et Flaud P., Caractérisation rhéologique en régime stationnaire et instationnaire d'un fluide de forage. *Les cahiers de Rhéologie*, Vol X, N° 3-4, 263-270, 1991.
- Berthier P. et Flaud P., Comportement rhéologique stationnaire d'une suspension concentrée de silice-bentonite : Modélisation et aspects prédictifs. *Les cahiers de Rhéologie*, vol XII, N° 4, 1995.
- Besq, A., Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil. Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, 2000.
- Bingham, E. C., *Fluidity and plasticity*. McGraw-Hill, 1922.
- Bird, R. B., Armstrong R. C. and Hassager O., *Dynamics of Polymeric Liquids*. Wiley, New York, 1987.
- Bogush G. and Zukoski C., Studies of kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *Journal of colloid and interface science.* 142, 1-18, 1991.
- Bonifas, J. L., Contribution à l'étude de la viscosité de suspensions de bentonite. Thèse de doctorat de l'ULP, 1998.
- Bonn D., Tanase S., Abou B., Tanaka H., and Meunier J., Laponite: aging and shear rejuvenation of a colloidal glass. *Phys. Rev. Lett.*, 89, 2002.
- Bouldin, M., W. Kulicke and H. Kehler, Prediction of the non-Newtonian viscosity and shear stability of polymer solutions. *Coll. Polym. Sci.* 266, 793-805, 1988.
- Brady J. F. and Bossis G., Stokesian dynamics. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 20 :111, 1988.

- Brady J. F., Model hard-sphere dispersions : statistical mechanical theory, simulations, and experiments. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1 :472, 1996.
- Brady J. F. and Morris J. F., Microstructure of strongly sheared suspensions and its impact on rheology and diffusion. *J. Fluid Mech.*, 348 :103, 1997.
- Bradley, W. F., Grim R. E. and Clark G. F., A study of the behavior of montmorillonite on wetting. *Zeitschrift für Kristallographie* 97, 260-270, 1937.
- Brandenburg, U. and G. Lagaly, Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 3, 263-279, 1988.
- Breen, C., The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites. *Appl. Clay Sci.* 15, 187-219, 1999.
- Brien V. T. O and Mackay M. E., Stress components and shear thickening of concentrated hard sphere suspensions. *Langmuir*, 16 :7931, 2000.
- Brindley, G. W., Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals* 14, 27-34, 1966.
- Brown W.D., Ba11 R.C., Computer simulation of chemically limited aggregation. *J Phys A* 18:L5 17-L52 1, 1985.
- Bujdak J., Hackett E., and Giannelis E. P., Effect of layer charge on the intercalation of poly(ethylene oxide) in layered silicates : Implications on nanocomposite polymer electrolytes. *Chemistry of materials.*, 12(n 8) :2168-2174, 2000.
- Buscall R, Mills P., Goodwin J.W., Larson D.W., Scaling behavior of rheology aggregate networks formed from colloidal particles. *J Chem Soc Faraday Trans* 84:4249-4260, 1988
- Caenn, R. and G. V. Chillingar, "Drilling fluids: State of the art" *J. Petrol. Sci. Eng.* 14, 221-230, 1996.
- Caillère, S., S. Hémin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189 p , 1982.
- Callaghan, I. C. and R. H. Ottewill, Interparticle forces in montmorillonite gels" *Faraday Discussions of the Chemical Society* 57, 110 -118, 1974.
- Callaghan, P. T., "Principles of nuclear magnetic resonance microscopy" Oxford University Press, 1991.
- Carreau, P., J., ph.D. thesis, Univ. of Wisconsin, Madison, 1968.
- Casson, N. A flow equation for pigment-oil suspensions of printing ink type. In *Rheology of disperse systems*, C-C-Mills, Ed. Pergamon, p. 84-102, 1959.
- Cates M., and Evans M., *Soft and Fragile Matter, Nonequilibrium Dynamics Metastability and Flow*. Institute of Physics, 2001.
- Cartalos, U., P. Baylocq, J. Lecourtier and J.-M. Piau, Caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile-polymère. *Revue de l'institut français du pétrole* 52, 285-297.1990.
- Cartalos U., Baylocq P. et Lecourtier J., Caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile-polymère. Application au fluides de forage, *Revue I.F.P.* 52 N° 3, 285-297, 1997.
- Chaffey C.E., *Journal of Colloid and Interface Science*, 56, 495, 1976.
- Chang, S. H., R. K. Gupta and M. E. Ryan, Effect of the adsorption of polyvinyl alcohol on the rheology and stability of clay suspensions. *J. Rheol.* 36, 273-287, 1992.
- Chapman, D. L., A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.* 6, 475-481, 1913.
- Chen M, Russel WB, Characteristic of flocculated silica dispersions. *J Coll Int Sci* 14 1 :564-577, 1991.
- Cheng D. Ch. And Evans F., *Brit Applied Phys*, 16, 1599-1617, 1965.
- Cheng D.C.H., A differential form of constitutive relation for thixotropy. *Reol Acta* 12, 228, 1973.
- Chong J.S., Christiansen E.B. et Baer A.D., Rheology of concentrated suspension. *J. Appl. Polym. Sci.* , 15, 2007-2021, 1971.
- Chow M. K. and Zobowski C. F., Nonequilibrium behaviour of dense suspensions of uniform particles : volume fraction and size dependence of rheology and microstructure. *J. Chem. Phys.*, 39(1), 1995.
- Clasen, C. and W.-M. Kulicke, Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Prog. Polym. Sci.* 26, 1839-1 919, 2001.
- Corbett, A.M., Phillips, R.J., Kauten, R.J., and McCarthy, K.L., Magnetic resonance imaging of concentration and velocity profiles of pure fluids and solid suspensions in rotating geometries. *J.Rheol.*, 39(5), 907-924, 1995.

- Corvisier, P., Ecoulement de fluides thixotropes dans des conduites droites ou présentant des singularités. Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, 2001.
- Cotton F., Corn orternent Rhéolo-iquNe on Linéaire des Suspensions Concentrées de Particules Non Interactives. Thèse de Maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Canada, 1998
- Couarraze, G. and J. L. Grossiord, Initiation à la rhéologie. 3e éd., Tec & Doc Lavoisier, 300p., 2000.
- Coussot, P., A. I. Leonov and J. M. Piau, Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 46, 179-217, 1993.
- Coussot P. and Ancey C., Rhéophysique des pâtes et des suspensions. EDP Sciences, Paris, 1999.
- Coussot P., Nguyen Q. D., Huynh H. T., and Bonn D., Avalanche behavior in yield stress fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 88(175501), 2002a.
- Coussot P., Nguyen Q. D., Huynh H. T., and Bonn D., Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *J. Rheol.*, 46 :573, 2002b.
- Coussot P., Raynaud J.S., Bertrand F. Moucheron P. Guilbaud J.P. Huynh H.T. Jarny S. and Lesueur D., Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials, *Phys. Rev. Lett.*, 88, 218301, 2002c.
- Coussot, P., Bertrand, F. and Herzhaft, B., Rheological behavior of drilling muds, characterization using MRI visualization, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 59, No. 1, pp. 23-29, 2004.
- Coussot P., Roussel N., Jarny S., and Chanson H., Continuous or catastrophic solid-liquid transition in jammed systems. *Physics of fluids*, 17(011704), 2005.
- Coussot P., Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials, Wiley, New York, 2005b.
- Coussot P., Tabuteau H., Chateau X., Tocquer L., Ovarlez G., Aging and solid or liquid behavior in pastes, *J. Rheol.*, 50, 975-994, 2006.
- Cugliandolo L. F., Kurchan J., Le Doussal P., and Peliti L., Glassy behaviour in disordered systems with nonrelaxational dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1997.
- Da Cruz F., Chevoir F., D. Bonn, and Coussot P., Viscosity bifurcation in foams, emulsions and granular systems. *Phys. Rev. E.*, 66(051305), 2002.
- Darley, H. C. H. and G. R. Gray, Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids. 5th edn., Gulf Publ. Co., TX, USA, 643 pp, 1988.
- Dau, J. and G. Lagaly, Surface Modification of Bentonites. II. Modification of Montmorillonite with Cationic Poly(ethylene oxides). *Colloid Polym Sci.* 276, 983-1004, 1998.
- De Bruijn H., *Rec. Trav. Chim.*, 61, 863, 1942.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., *Rock forming Minerals*, Volume 3, Longmans, New York, 1965.
- De Gennes, P. G., "Scaling Concepts in Polymer Physics. Cornell University Press, 1979.
- De Gennes, P. G., Polymers at an interface; a simplified view. *Advances in Colloid and Interface Science* 27, 189-209 (1987).
- De Kee D, Code R, Tercet G Flow properties of time dependent foodstuffs. *J Rheol* 27: 519-536, 1983.
- De Kee D., C.F. Chan Man Fong, *Polym Eng Sci* 34 43a, 1994.
- De Kretser, R. G., P. J. Scales and D. V. Boger, Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions. *Colloids Surf. A* 137, 307-318, 1998.
- Derjaguin, B. V. and L. Landau, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes" *Acta Physico-chimica (URSS)* 14, 633-662 (1941).
- De Rooij R, Van der Ende D, Duits MHG, Mellema J, Elasticity of weakly aggregating polystyrene latex dispersions. *Phys Rev E* 493038-3049, 1994.
- Devanand K. and Selser J. C., Asymptotic-behavior and long-range interactions in aqueous-solutions of poly(ethylene oxide). *Macromolecules* 24(22), pp. 5943-5947, 1991.
- Doi M. and Edward S.E., Clarendon Press Oxford, 1986.
- Doraiswamy D., Mujumbar A.N., Tsao I., Danford S.C. et Metzner A.B., The Cox-Merz Rule Extended: a Rheological Model for Concentrated Suspensions and Other Materials with a Yield Stress. *J. Rheol.*, 35, 647-685, 1991.

- Durán J. D. G., Ramos-Tejada M. M., Arroyo F. J. and Gonzalez-Caballero F., Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 229, 107-117, 2000.
- Ebagninin K.W., Benchabane A. et Bekkour K., Etude comparative des propriétés rhéologiques des mélanges bentonite-PEO de différentes masses molaires. 18^{ème} Congrès Français de Mécanique, Grenoble-France, 27-31 août 2007.
- Eilers H., *Kolloid. Z.* 97, 313, 1941
- Einstein A., A. Einstein. Investigations on the theory of the Brownian movement (corrections, *Ann. Phys.*, 1911, vol. 34, p.311), traduction de A. D. Cowper, 1926. *Annalen der Physik*, 19 :289, 1906.
- Eliassi A., Modarress H. Mansoori G.A., Densities of Poly(ethylene glycol) + Water Mixtures in the 298.15-328.15 K Temperature Range, *J. Chem. Eng. Data*, 43, 719-721, 1998.
- Faisandier, K., Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse de l'Université de Orléans, 1997.
- Faisandier, K., C. H. Pons, D. Tchoubar and F. Thomas, Structural organization of Na- and K- montmorillonite suspensions response to osmotic and thermal stresses. *Clays and Clay Minerals* 46, 636-648, 1998.
- Farr R. S., Melrose J. R., and Ball R. C.. Kinetic theory of jamming in hardsphere startup flows. *Phys. Rev. E.*, 55 :7203, 1997.
- Feng, J., Hu, H.H. and Joseph, D.D., Direct simulation of initial value problems for the motion of solid bodies in a Newtonian fluid. Part 1. Sedimentation. *J. Fluid Mech.*, 261, 95-134, 1994a.
- Feng, J., Hu, H.H. and Joseph, D.D. Direct simulation of initial value problems for the motion of solid bodies in a Newtonian fluid. Part 2. Couette and Poiseuille flows. *J. Fluid Mech.*, 277, 271- 301 ,1994b.
- Feret, B., "Interactions dans les systèmes montmorillonite/Carboxyméthylcellulose : application aux fluides de forage. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 1992.
- Fermigier M.. Hydrodynamique physique. Polycopie de cours, 2004.
- Ferreiro E.A., Helmy A.K., Partial molar volumes of calcium Montmorillonite. *Clay Minerals*, 9, 177 ,1971.
- Ferry, J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd. ed., Wiley, New York, 1980.
- Fielding, S.M., Sollich, P. and Cates, M.E., Aging and rheology in soft materials, *J. Rheol.*, 44(2), 323-369, 2000.
- Fleureau J.M. et Aissaouia A., Etude de la thixotropie d'une boue bentonitique. 27^{ème} colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, 25-27 novembre 1992.
- Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, New York, 1953.
- Flory, P.J., *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Interscience, 1969.
- François P. et Lawniczak F., Modélisation aux temps courts de l'évolution de viscosité d'une suspension de bentonite initialement déstructurée. *Revue Rhéologie*, vol 4, 40-49, 2003.
- Frankel N.A. et Acrivos A., On the viscosity of a concentrated suspension of solid particles, *Chem. Eng. Sc.* , 22, 847-853, 1967.
- Friedrich C., Heymann L., Extension of a model for crosslinking polymer at the gel point, *Journal of Rheology*, 32(3), 235-241, 1988.
- Friedrich C., Heymann L. et Berger H.R., Evolution of time constants during sol-gel transition, *Rheologica Acta*, 28, 535-539, 1989.
- Gadala-Maria F. and Acrivos, A. , Shear Induced Structure in Concentrated Suspension of Solids Spheres, *J. Rheol.*, 24,799-8 14 1980.
- Gang H., Krall A.H., Cummins H.Z. and Weitz D.A., Emulsions glasses: a dynamic light-scattering study, *Phys. Rev. E*, 59, 715, 1999.
- Garcia C. et Parisot P., *Boues de forage*, Technip, Paris, 1981.
- Gareche M., Zeraibi N. et Benhadid S., Détermination des fonctions viscosimétriques. Méthodes Intégrale et Dérivée 1ères Journées Scientifiques et Techniques JST95, INH – Boumerdes - Algérie. 23-24 mai 1995.
- Gareche M., Zeraibi N. et Benhadid S., Caractérisation rhéologique d'un fluide de forage. Modélisation de la thixotropie. 2^{ème} Congrès National de la Physique et ses Applications, Sétif - Algérie. 3-5 décembre 1996.
- Gareche M., Zeraibi N. et Benhadid S., Approche empirique et phénoménologique de la thixotropie d'un fluide de forage. 2^{èmes} journées Scientifiques et Techniques JST97, INH –Boumerdes - Algérie. 5-6 mai 1997a.

- Gareche M., Caractérisation mécanique d'un fluide complexe. Thèse de Magistère à l'université M'Hamed Bougara de Boumerdes-Algérie, 1997b.
- Gareche M. et Zeraibi N., Etude d'un écoulement de fluide à seuil à travers une conduite concentrique et annulaire. 5^{ème} congrès national de la physique et de ses applications CNPA'2002', Batna –Algérie 28-30 octobre 2002.
- Gareche M., Zeraibi N. et Benhadid S., Etude d'un écoulement de fluide à seuil à travers une conduite annulaire et concentrique. Application au fluide de Bingham. 1^{er} congrès International de Mécanique. Constantine – Algérie, 14-16 décembre 2002.
- Gareche M., Zeraibi N. et Amoura M., Etude rhéologique et comparative de fluides de forage par les modèles classiques et structuraux. 16^{ème} Congrès Français de Mécanique, Nice-France, 01- 05 septembre 2003.
- Gareche M., Zeraibi N. et Amoura M., Approche phénoménologique de la thixotropie de fluide non newtonien. Application aux suspensions de bentonite. 2nd International Symposium on Hydrocarbons & Chemistry. Ghardaïa- Algérie, 21-23 mars 2004.
- Gareche M., Zeraibi N. et Amoura M., Approche numérique des propriétés des fluides complexes. 3^{ème} colloque international de rhéologie Bejaia – Algérie. 12-14 nov. 2005.
- Gareche M. , Zeraibi N. et Allal A., Etudes expérimentales des propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite en présence du polyéthylène oxyde. 5^{ème} colloque international de rhéologie, Oran – Algérie. 22-23 novembre 2009.
- Gareche M. , Zeraibi N. , Allal A., Impact des additifs polymériques sur les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite » . 5th International symposium on hydrocarbons & chemistry ISCH 5, Sidi Fredj (Algérie), 23-25 mai 2010.
- Gareche M. , Zeraibi N. , Allal A., Caractérisation rhéologique de la bentonite en présence d'un polyéthylène oxyde en solution aqueuse. 4^{ème} journée de Chimie, Ecole militaire polytechnique de Bordj El Bahri (Algérie), 29-30 mars 2011a.
- Gareche M., Zeraibi N. et Allal A., Rheological characterization of the systems clay-polymer. Drilling fluids application. International Journal Advanced Materials Research Vol. 274, 33-41, 2011b.
- Gareche M. , Zeraibi N. , Allal A. , Dupin J.C. et Roby F. Study of rheological properties of the system bentonite - polyéthylène oxyde (PEO). 6th International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry, Cyber Parc Sidi abdellah – Zeralda / Algérie, 14 – 15 octobre 2012a.
- Gareche M. , Zeraibi N., Allal A. et Amoura M., The Influence of Low Molecular Weight Polymer on the Rheological Behavior of Bentonite Suspensions. Petroleum Science and Technology. 30:19, 1981-1989, 2012b.
- Ghenaim A. François P. et Lawniczak F., Caractérisation rhéologique de suspensions de bentonite. 16^{ème} Congrès Français de Mécanique, Nice-France, 01- 05 septembre 2003.
- Giacomin A.J., Oakley J.G., J Rheol. 36, 1529, 1992.
- Giesekus H., Zur Stabilität von Stromungen viskoelastischen Flüssigkeiten. Rheol. Acta, 8 :239, 1966.
- Glaeser, R., Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de doctorat d'état de Université Paris VI, 1953.
- Goodeve C.F. and Whitfield G.N., Trans Faraday Soc 34, 511-524, 1938.
- Gotz, J., K. Zick and W. Kreibich. Possible optimisation of pastes and the according apparatus in process engineering by MRI flow experiments. Chemical Engineering and Processing 42, 517-534, 2003.
- Gouy, M. G., Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un electrolyte. J. Phys. Radium (Paris) 9, 457-468, 1910.
- Graessley, W. W., Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power. Polymer 21, 258-262, 1980.
- Graham MD., Wall slip and the nonlinear dynamics of large amplitude oscillatory shear flows. J Rheol 39:697-712, 1995.
- Grahame, D. C., The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. Chem. Rev. 41, 441-501, 1947.
- Green A.E and Rivlin R.S., Arch Rational Mech Anal 1, 1-21, 1957.
- Guazelli E., Microhydrodynamique , cours, 2003.
- Güven, N. and Pollastro R. M., Clay-water interface and its rheological implications, vol. 4. CMS Workshop Lectures. The Clay Minerals Society. Boulder, Colorado, USA, 1992.
- Güven N., Molecular aspects of clay-water interactions. C.M.S workshop lectures, volume 4 clay water interface and its rheological implication, page 2-79, 1992.
- Guyon E., Hulin J.-P, and Petit L.. Hydrodynamique physique. EDP Sciences/CNRS Editions, 2001.

- Guzik, J. M., Pantet, A., et Monnet, P., Etude des caractéristiques rhéologiques des suspensions de bentonite. Les cahiers de rhéologie, vol. 13, n° 1-2, 150-159, 1994.
- Hammouda B., Ho D. et Kline S., SANS from Poly(ethylene oxide)/Water Systems, *Macromolecules*, 35, 8578-8585, 2002.
- Hammouda B, Ho D. and Kline S., Insight into clustering in poly(ethylene oxide) solutions. *Macromolecules* 37, 6932-6937, 2004.
- Hatzikiriakos SG, Dealy JM., Wall slip of molten high density polyethylene. 1. Sliding plate rheometer studies. *J Rheol* 35:497-523, 1991.
- Hedberg H.D., Gravitational compaction of clays and shales, *Am. J. Sci.* 31:241-278, 1936.
- Hendricks, S. B., Nelson R. A. and Alexander L. T., Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Cations. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1457-1464, 1940.
- Herschel, W. H. and Bulkley R., Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollosungen. 39, 290-300, 1926.
- Hingston F. J., Posner A. M., Quirk J. P., Anion adsorption by goethite. I. Desorption of anions from hydrous oxide surfaces, *European Journal of Soil Science*, 25, 16-26, 1974.
- Ho, B.P. and Leal, L.G. Inertial migration of rigid spheres in two-dimensional unidirectional flows, *J. Fluid Mech.*, 35, 365 (1974)
- Hoffmann R. L., Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. I. Observations of a flow instability. *Trans. Soc. Rheol.*, 16 :155, 1972.
- Isci S., E. Günster Ö. I. Ece and N. Güngör, The modification of rheologic properties of clays with PVA effect. *Mater. Lett.* 58, 1975-1 978, 2004.
- Isci S., F. S. Guner O. I. Ece and N. Gungor, Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant. *Prog.Org. Coat.* 54, 28-33, 2005.
- Israelachvili J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1991.
- Israelachvili, J.N., *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, London, second edition, 1992.
- Izuka A., Winter H.H. et Hashimoto T., Molecular Weight Dependence of Viscoelasticity of Polycaprolactone Critical Gels, *Macromolecules*, 25, 2422-2428, 1992.
- James A. E., Williams D. J. A., and Williams P. R.. Direct measurement of static yield properties of cohesive suspensions. *Rheol. Acta*, 26 :437, 1987.
- Janek M. and Lagaly G., "Interaction of a cationic surfactant with bentonite: A colloid chemistry study" *Colloid Polymer Sci.* 281, 293-301, 2003.
- Jarny S., *Thixotropie des pâtes cimentaires*. Thèse de doctorat du Laboratoire centrale des ponts et chaussées, 2004.
- Jogun S. M. and Zukoski C. F., Rheology and microstructure of dense suspensions of plate-shaped colloidal particles. *Journal of Rheology*, 43(4), 847-871, 1999.
- Jozja N., "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, 2003.
- Kaldasch J., Laven J. et Stein H.N., shear thickening as a consequence of an acoustic resonance in shear colloidal crystals, *J. Rheol.* 42, 6, 1285-1301, 1998.
- Keren, R., I. Shainberg and E. Klein, "Settling and flocculation value of Na-montmorillonite particles in aqueous media" *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 76-80, 1988.
- Khalil M., *Suspensions colloïdales concentrées sous écoulement; l'importance des contacts*. Thèse de l'université de Strasbourg. 2010.
- Khan SA, Zoeller NJ., Dynamic rheological of flocculated fumed silica suspensions. *J Rheol* 37: 1225-1235, 1993.
- Khandal R. K. and Tadros T. F., Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.* 125, 122-128, 1988.
- Koda K. et Furuse H., Extension of Einstein's viscosity equation to that for concentrated dispersions of solutes and particles. *Journal of bioscience and bioengineering*, 102, 524-529, 2006.
- Komatsu H., Mitsui T., Onogi S., Nonlinear viscoelastic properties of semi-solid emulsion. *Trans Soc Rheol* 17:35 1-364, 1973.
- Konan K.L., *Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium*. Thèse de doctorat de l'université de Limoges-France, 2006.

- Krieger I. M. and Dougherty T., *Transaction of the Society of Rheology*, III, 137-152, 1959.
- Krieger I. M., *Transaction of the Society of Rheology*, VII, 101-109, 1963.
- Krieger, I. M., Bingham Award Lecture-1989: The role of instrument inertia in controlled-stress rheometers. *J. Rheol.* 34, 471-483, 1990.
- Lagaly, G., Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 4, 105-123, 1989.
- Lapassin, R., Grassi, M. et Pril, S. Fractal Approach to Rheological Modeling of Aggregates Suspensions. Aït-Kadi, A. et al. (Eds), *Proc. Xnth Int. Conmess on Rheolow*, Laval University, Quebec City, Canada, 524-525, 1996.
- Lapcik L., Alinec B., Van and de Ven T. G. M., Effect of poly(ethylene oxide) on the stability and flocculation of clay dispersions. *Journal of Pulp and Paper Science*, 21(1) :j19-j24, 1995.
- Larson R.G., *Rheol Acta*, 24, 327-334. 1985.
- Larson, R.G. *Constitutive Equations for Polvmer Melts and Solutions*. Buttenvorths, Boston, MA, 1988.
- Larson R. G., Shaqfeh E. S. G., and Muller S. J.. A purely elastic instability in Taylor-Couette flow. *J. Fluid Mech.*, 218 :573, 1989.
- Larson, R. G., "The struture and rheology of complex fluids" Oxford University Press edition, 1999.
- Laun H. M., Bung R., Hess S., Hess O., Loose W., Hahn K., Haedicke E., Hingmann R., Schmidt F., and Lindner P.. Rheological and small angle neutron scattering investigation of shear induced particle structures of concentrated polymer dispersions submitted to plane Poiseuille and Couette flow. *J. Rheol.*, 36(5), 1997.
- Leaderman H., *Viscoelastic phenomena in amorphous high polymeric systems in Rheology Theory and applications*, Vol. 2, Eirich FR ed., Asademic Press, New York, 1-61, 1958.
- Leonov A.I., On the rheology of filled polymers. *J. Rheo.* 134: 1039- 1068, 1 990.
- Leyama, M., Etude de l'écoulement des suspensions de bentonite. Thèse de doctorat de l'ULP, 2001.
- Li, H., S. Wei, Qing C. and Yang J., Discussion on the position of the shear plane. *J. Colloid and Interface Science* 258, 40-44, 2003.
- Lee Y. S., Wetzel E. D., and Wagner N. J., The ballistic impact characteristics of kevlar woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid. *J. Mat. Sci.*, 38 :2825, 2003.
- Lee H., Venable R.M., Mackerell A.D. and Pastor R.W., Molecular dynamics studies of polyethylene oxide and polyethylene glycol: radius and shape anisotropy. *Biophysical journal* vol. 95, 1590-1599, 2008
- Levenberg, K., A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares; *The Quarterly of Applied Mathematics* 2: 164-168, 1944.
- Liu A.J. and Nagel S.R. Jamming is not just cool any more, *Nature*, vol. 396, n°6706, pp. 2 1-22, 1998.
- Luckham, P. F. and Rossi S., Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. colloid Interface Sci.* 82, 43-92, 1999.
- Mall S, Russel WB Effective medium approximation for an elastic network mode1 of flocculated suspensions. *J Rheol*3 1 :651-681, 1987.
- Manoratne, C. H., Rajapakse, R. M. G., and Dissanayake, M. A. K. L., Ionic conductivity of polyethylene oxide (PEO) PEO-Montmorillonite (MMT) nanocomposite prepared by intercalation from aqueous medium. *Int. J. Electrochem. Sci.* 1:32-46, 2006.
- Marquardt, D., An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics* 11, 431-441, 1963.
- Marrucci G., Titomanlio G., Sarti G.C., *Rheol Acta* 12 , 269, 1973.
- Macosko C. W.. *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. VCH Publishers, Inc, Minneapolis, vch publishers, inc edition, 1994.
- Magnin, A. and J. M. Piau, "Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 36, 85-108, 1990.
- Mandelbrot B., *les objets fractals*, Flammarion, 1989.
- Maranzano B. J. and Wagner N. J.. Flow small angle neutron scattering measurements of colloidal dispersion microstructure evolution through the shear thickening transition. *J. Chem. Phys.*, 117(22), 2002.

- Mark J.E, Flory P.J., The configuration of the polyoxyethylene chain. *J. Am. Chem. Soc.* 87:1415-1423, 1965.
- Mas, R. and Magnin, A., Experimental validation of steady shear and dynamic viscosity relation for yield stress fluids, *Rheol. Acta*, 36, 49-55, 1997.
- Mauduyt, Bull. Soc. Geol. France, serie 2, 4, 168, 1847.
- M'bodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan. *J. Colloid Interface Sci.* 273, 675-684, 2004.
- Mc Kenzie, R. C., The classification of soil silicates and oxides in *Soil Components (Inorganic Components)*. Gieseking J. E. eds. Springer-Verlag, vol. 2, New York, Berlin, Heidelberg, 1-25, 1975.
- Melrose J. R., Van Vliet J. H., and Ball R. C.. Continuous shear thickening and colloid surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :4660, 1996.
- Mering, J., "On the hydration of montmorillonite" *Trans. Faraday Soc.* 42B, 205-219, 1946.
- Mering, J., L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée. *Acta Cryst.* 2, 371-377, 1949.
- Metzner, A. B., Non-Newtonian technology: fluid mechanics, mixing and heat transfer. *Adv. Chem. Eng.* 1, 77-153, 1956.
- Metzner A.B. and Whitlock M.. *Flow behaviour of concentrated*, 1958.
- Mewis J., *Journal Phys D : Applied Phys*, 8, L148-L151, 1975.
- Mewis, J., "Thixotropy - a general review" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 6, 1-20, 1979.
- Mexal J., Fisher J.T., Osteryoung J., Reid C.P.P., Oxygen availability in polyethylene glycol solutions and Its implications in plant-water relation, *Plant Physiol.*, 55, 20- 24, 1975.
- M'Ewen, M. B. and M. I. Pratt, The gelation of montmorillonite. *Trans. Faraday Soc.* 53, 535-547 (1957).
- Miano, F. and M. R. Rabaioli, Rheological scaling of montmorillonite suspensions: the effect of electrolytes and polyelectrolytes. *Colloids Surf. A* 84, 229-237, 1994.
- Mohd Nasir N.F., Mohd Zain N., Raha 2M. G., Kadri N.A., Characterization of Chitosan-poly (Ethylene Oxide) Blends as Haemodialysis Membrane, *American Journal of Applied Sciences* 2 (12): 1578-1583, 2005.
- Moller P. C. F., Mewis J., and Bonn D.. Yield stress and thixotropy : on the difficulty of measuring yield stresses in practice. *Soft Matter*, 3, 2006.
- Mollet, F., Contribution à l'étude de l'écoulement d'un fluide thixotrope. Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, 1996.
- Mongondry, P., "Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs," Université du Maine - Le Mans, 2003.
- Mongondry, P., Nicolai, T., and Tassin, F., Influence of pyrophosphate or polyethylene oxide on the aggregation and gelation of aqueous laponite dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 275:191-196, 2004.
- Mooney M., *Journal of Colloid Science*, 6, 162-170, 1951.
- Moore F., *Trans Brit Ceram Soc*, 58, 470-492, 1959.
- Morrison F. A.. *Understanding rheology*. Oxford University Press, 2001.
- Mpofu, P., J. Addai-Mensah and J. Ralston, "Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions: effect of polymer structure type" *Minerals Engineering* 17, 411-423, 2004.
- Muller S. J., Larson R. G., and Shaqfeh E. S. G.. A purely elastic transition in Taylor-Couette flow. *Rheol. Acta*, 28 :499, 1989.
- Muthukumar M., screening effect on viscoelasticity near the gel point, *Macromolecules*, 22, 4656-4658, 1989.
- Newstein M. C., Wang H., and Balsara N. P., Microstructural changes in a colloidal liquid in the shear thinning and shear thickening regimes. *J. Chem. Phys.*, 111 (10), 1999.
- Nguyen Q. D. and Boger D. V., Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 24 :47, 1992.
- Nguyen Q.D. and Boger D.V., Yield stress measurement for concentrated suspensions, *J.R h eo l.*, 27, 32 1-349, 1983.
- Nguyen Q.D. and Boger D.V., Direct yield stress measurement with the vane method, *J. Rheol.*, 29(3), 335-347, 1985.
- Norrish, K., The swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc.* 18, 120-134, 1954.

- 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.
- Oldroyd J.G., A rational formulation of the equation of plastic flow for a Bingham solid. *Proc Cambridge Philos Soc* 43 : 1 00- 105, 1947.
- Onogi S, Masuda T, Matsumoto T., Nonlinear behavior of viscoelastic materials. 1. Disperse systems of polystyrene solution and carbon black. *Trans Soc Rheol* 14:275-294, 1970.
- Osuji C.O., Kim C. et Weitz D. A., Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions, *Physical review E*, 77, 060402, 1-4 (2008).
- Ovarlez G. and Coussot P., The physical age of soft-jammed systems, to be published in *Phys. Rev. E*, 2007.
- Oztekin, N., Alemdar A., Gungor N. and Erim F. B., Adsorption of polyethyleneimine from aqueous solutions on bentonite clays. *Mater. Lett.* 55, 73-76, 2002.
- Parfitt R.L. et Greenland D.J., The adsorption of poly(ethylene glycols) on clay minerals. *Clay Minerals*, 8, 305-315, 1970.
- Pédro, G., Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)". Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p, 47-64, 1994.
- Pelizzetti E., Fine particles and technology. Vol. 12 of 3. Klunwer academic publishers , 1996.
- Perrin, P. and D. Hourdet, Polymères en solution. *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM1, A3050* 1-19, 1997.
- Pezzani P., Propriétés thermodynamiques de l'eau, technique de l'ingénieur.
- Phan Thien N. et Tanner R.I. A New Constitutive Equation Derived fi-om Network Theory. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 2,353-365, 1977.
- Piau J.M., Dorget M. et Palierne J.F., Shear elasticity and yield stress of silica-silicone physical gels: fractal approach. *J. rheology*, 42(2), 305-314, 1999.
- Pignon F., Piau J.M. et Magnin A., Structure and Pertinent Length Scale of a Discotic Clay Gel, *Physical review letters*, 17, 1996.
- Pignon, F., A. Magnin and J.-M. Piau, Thixotropic behavior of clay dispersions: Combinations of scattering and rheometric techniques. *J. Rheol.* 42, 1349-13 73, 1998.
- Pons, C. H., Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eausmectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron," Thèse de doctorat de L'Université d'Orléans, 1980.
- Pons, C. H., F. Rousseaux and D. Tchoubar, Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites; I, Etude du système eaumontmorillonite-Na en fonction de la température. *Clay Minerals* 16, 23-42, 1981.
- Pons, C. H., F. Rousseaux and D. Tchoubar, Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites; II, Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. *Clay Minerals* 17, 327-338, 1982.
- Pons, C. H., H. Ben Rhaïem, D. Tessier and C. Clinard, Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux dans Micromorphologie des sols, *Proc. VII Int. Meet. Micromorphology*, 37-42, 1987.
- Potanic A.A., De Rooij, R., Van Denende D. et MEellema J. Microrheological Modeling of Weakly Aggregated Dispersions. *J. Chem. Phys.*, 102, 5845-5853, 1994.
- Potanic A.A. et Russel W.B. Fractal Model of Consolidation of Weakly Aggregated Colloidal Dispersions. *Phys. Rev.*, E 53,3702-3 709, 1995.
- Pusch, R., Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite. *Can.Geotech. J.* 19, 381-387, 1982.
- Quemada, D., Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle" *Rheol. acta* 16, 82-94, 1977.
- Quemada, D., "Rheology of concentrated disperse systems II. A model for non-newtonian shear viscosity in steady flows" *Rheol. acta* 17, 632-642, 1978a.
- Quemada, D., "Rheology of concentrated disperse systems III. General features of the proposed nonnewtonian model. Comparison with experimental data" *Rheol. acta* 17, 643-653, 1978b.
- Quemada D. and Droz R., *Biorhéologie*, 20, 635-651, 1983.

- Ragouillaux A., Etude rhéophysique de systèmes émulsions inverses/ argile organophile. Application aux boues de forage pétrolier. Thèse doctorale de l'université Pierre et Marie Curie, 2007.
- Ramsay, J. D. F., S. R. Daish and C. J. Wright, Structure and stability of concentrated boehmite sols. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 65, 65-75, 1978.
- Ramos-Tejada M. M., Arroyo F. J., Perea R. and Durán J. D. G., Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degree of flocculation. *J. Colloid Interface Sci.* 235, 251-259, 2001.
- Rand, B., Pekenc E., Goodwin J. W. and Smith R., Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 76, 225-235, 1980.
- Raynaud, J.S., Moucheron, P., Baudez, J.C., Bertrand, F., Guilbaud, J.P. and Coussot, P. Direct determination by nuclear magnetic resonance of the thixotropic and yielding behavior of suspensions. *J.Rheol.*, 46(3), 709-732, 2002.
- Reimers M.J., Dealy J.M.. Sliding plate rheometer studies of concentrated polystyrene solution; large amplitude oscillatory shear of a very high molecular weight polymer in diethylphthalate. *J Rheol*40: 167-186, 1996.
- Robertson C. G. and Wang X., Isoenergetic jamming transition in particle-filled systems. *Phys. Rev. Lett.*, 95(075703), 2005.
- Rodd, A. B., D. E. Dunstan and D. V. Boger, Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydr. Polym.* 42, 159-174, 2000.
- Rodts, S., F. Bertrand, S. Jarny, P. Poullain and P. Moucheron, Développements récents dans l'application de l'IRM à la rhéologie et à la mécanique des fluides. *Comptes Rendus Chimie* 7, 275-282 2004.
- Roscoe R., *Brit J Applied Physics*, 3, 267 (1952)
- Rossi S., Luckham P.F. et Tadros T.F., Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺ -montmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer ethyleneoxide and polypropylene oxide-polyethylene oxide ABA copolymers. *Colloid and surfaces A: physicochem; Eng; Aspects* 215, 1-10, 2003a.
- Rossi, S., luckham, P.F., Green, N., Cosgrove, T., NMR solvent relaxation studies of Na⁺ montmorillonite clay suspensions containing non ionic polymers. *Colloids and surf. A* 215, 11-24, 2003b.
- Rossi, S., luckham, P.F., Tadros, T. *Colloids surf. A* 201, 85, 2002.
- Roussel N., Le Roy R. and Coussot P., Thixotropy modelling at local and macroscopic scales. *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 117, No. 2-3, pp. 85-95, 2004.
- Rouw P.W. et De Kruij C.G. Adhesive Hard Sphere Colloidal Dispersions: Fractal Structures and Fractal Growth in Silica Dispersion, *P h ~ sR. ev., A* 39, 5399-5408, 1989.
- Rubio J. and Kitchener J.A.. The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 57(1) :132-142, 1976.
- Ruckenstein E. and Mewis J., *Journal of Colloid and interface Science*, 44, 532-541, 1973.
- Rueb CJ, Zukoski CF, Viscoelastic properties of colloidal gels. *J Rheol* 41 : 197-218, 1997.
- Salmon Jean-Baptiste, Ecoulement d'une phase lamellaire lyotrope : rhéochaos, systèmes dynamiques et vélocimétries locales. Thèse de doctorat de l'Université de Bordeaux, 2003.
- Sang Li. J., Hak-Kyu C., Seung C. R., Byoung J., Yoon. Effect of Ureas on the hydrophobic properties of aqueous poly(ethylene oxide) solutions by viscometry. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 15,9, 748-751, 1994.
- Sauzeat E., Guillaume D., Neaman A., Dubessy J., Francois M., Pfeiffert C., Pelletier M., Ruch R., Barres O., Yvon J., Villeras F., Cathelinau M., Caractérisation mineralogique, cristalochimique et texturale de l'argile MX80. Rapport Andra N° CRP0ENG 01-001, 82 Pages, 2000.
- Schmidt, G., Nakatani A. I., Butler P. D., Karim A. and Han C. C., Shear Orientation of Viscoelastic Polymer-Clay Solutions Probed by Flow Birefringence and SANS. *Macromolecules* 33, 7219-7222, 2000.
- Schmitt G., Nakatani A.I. et Han C.C., Rheology and Flow-birefringence from viscoelastic polymer-clay solutions, *Rheol. Acta*, 41, 45-54, 2002.
- Shaqfeh E.S.G., Purely elastic instabilities in a viscometric flows. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 28:129, 1996.
- Shih WH, Shih WY, Kim SJ, Lui J, Aksay IA Scaling behavior of elasticity properties of colloidal gels. *Phys Rev A* 42:4772-4779, 1994.

- Shen, Z., Simon, G. P., and Cheng, Y. B.. Comparison of solution intercalation and melt interaction of polymer-clay nanocomposites. *Polymer* 43:4251–4260, 2002.
- Shen, Z., Simon, G. P., and Cheng, Y. B., Saturation ratio of poly(ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites. *Europ. Polym. J.* 39:1917–1924, 2003.
- Simon, S., Le Cerf D., Picton L. and Muller G., Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: a SEC-MALLS study of molar masses influence. *Colloids Surf. A* 203, 77-86, 2002.
- Singer W., Nieminen T.A., Heckenberg N.R. and Rubinsztein-Dunlop H., Optical micromanipulation of synthetic macromolecules, *Proc. SPIE* 6326, 632619, 2006.
- Stawinski J., Wierzos J. et Garcia-Gonzalez M.T., Influence of calcium and sodium concentration on the microstructure of bentonite and kaolin, *Clays and Clay Minerals*, 38(6), 617-622, 1990.
- Steller R., *Rheol Acta*, 24, 541-550, 1985.
- Stern, O., Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeit. Elektrochem.* 30, 508-16, 1924.
- Strauss R., Brümmer G. W., Barrow N. J., Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate, *European Journal of Soil Science*, 48, 101-114, 1997.
- Suetsugu, Y. et White J.L. A Theory of Thixotropic Plastic Viscoelastic Fluids with a Time-Dependent Yield Surface and its Comparison to Transient and Steady State Experiments on Small Particle Filled Polymer Melts. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 14, 121-140, 1984.
- Sollich P., Lequeux F., Hebraud P., and Cates M.. Rheology of soft glassy materials. *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1997.
- Sollich P., Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials. *Phys. Rev. E.*, 58, 1998.
- Southwick, J. G., Jamieson A. M and Blackwell J., Quasi-Elastic Light Scattering Studies of Semidilute Xanthan Solutions. *Macromolecules* 14, 1728 – 1732, 1981.
- Speers, R. A., M. A. Tung and D. T. Williamson, Rheological determination of peptizing agents in bentonite clays. *Rheol. Acta* 27, 561-564, 1988.
- Swartzen-Allen, S. L. and E. Matijevic, "Surface and colloid chemistry of clays" *Chem. Rev.* 74, 385-400 1974.
- Takei T., Kurosaki K., Nishimoto Y. et Sugitani Y., Behavior of bound water in polyethylene oxide studied by DSC and High-frequency spectroscopy, *The Japan society for analytical chemistry, Analytical sciences* June, vol 18, 2002.
- Tanaka H. et Whitte J.L., Experimental Investigations of Shear and Elongational Flow Properties of Polystyrene Melts Reinforced with Calcium Carbonate, Titanium Dioxide and Carbon Black. *Polym. Sci.*, 20,949-956, 1980.
- Tadros, T. F. and Hopkinson A., Use of viscoelastic measurements for investigating the stability / flocculation of concentrated dispersions. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 90, 41-55, 1990.
- Tadros, T. F., Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 68, 97-200, 1996.
- Tadros, T., Interaction forces between particles containing grafted or adsorbed polymer layers" *Adv. Coll. Int. Sci.* 104, 191-226, 2003.
- Taylor G. I. Stability of a viscous liquid contained between rotating cylinders. *Phil. Trans. Roy. Soc. London Serie A*, 223 :289, 1923.
- Thomas D.G., Transport characteristics of suspensions . *J. Colloid Sci.*, 20, 267-277, 1965.
- Tombácz, E. and M. Szekeres, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay Sci.* 27, 75-94, 2004.
- Touret, O., C. H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy, "Etude de la repartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau" *Clay Minerals* 25, 21 7–233, 1990.
- Trappe, V. and Weitz, D.A. Jamming phase diagram for attractive particles, *Nature*, 411 772, 2001.
- Tschoegl, N. W., "Time Dependence in Material Properties: An Overview" *Mech. Time-Dependent. Mat.* 1, 3-31 (1997).
- Tung C. Y. M. et Dynes P. J., Relationship between Viscoelastic Systems, *J. Appl. Polm. Sci.*, 27, 569-574, 1982.
- Vali H. and Bachmann L., Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions. *J. Colloid Interf. Sci.* 126, 278-291, 1988.

- Vand V., *J. physique and colloid chem*, 52, 277-300, 1948.
- Van Olphen H., *Disc Faraday Soc* 11, 82-84, 1951.
- Van Olphen H., *Internal mutual flocculation in clay suspension. J. Colloid Interf. Sci.* 19, 313-322, 1964.
- Van Olphen H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Willey, New York, 1977.
- Verwey, E. J. W. and Overbeek J. T. G., *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1948.
- Viallis-Terrisse, H., *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne, 2000.
- Wagner M.H., *Rheol Acta*, 18, 427-428, 1979.
- Wagner M.H., *Rheol Acta*, 18, 681-692, 1979.
- Wanko A. et Bekkour K., *Caractérisation rhéologique de mélanges argile-polymères*. 16^{ème} Congrès Français de Mécanique, Nice-France, 01- 05 septembre 2003
- Watanabe, H., Yao, L.M. , Ymagishi, A., Osaki, K., Shikata, T., Niwa, H. et Morishirna, Y. *Nonlinear Rheological Behavior of a Concentrated Spherical Silica Suspension*. *Rheol. Acta*, 3, 433-445, 1996.
- Weiss, A. and Frank R., "Über den Bau der Gerüste in thixotropen Gelen" *Z. Naturforsch* 16b, 141-142, 1961.
- Weyman H.D., Chuang H.C. and Ross R. A., *The Physics of Fluids*, 16, 775-783, 1973.
- Willauer H.D., Huddleston J.G. , Rogers R.D., *Ind. Eng. Chem, Res.*, 41, 1892, 2002.
- Winter H.H. and Chambon F., *Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. J. Rheology*, **30**(2), 367, 1986.
- Yang, D., Li W., Kang Q. and Shen D., *Influence of light scattering of residual silica particles on the estimation of surfactants adsorption by spectrometry*. 227, 113-123, 2003.
- Yoshimura, A. and Prud'homme R. K., *Wall slip corrections for Couette and parallel disk viscometers. J. Rheol.* 32, 53-67, 1988.
- Yoshimura A.S., Prud'homme R.. *Response of an elastic Bingham fluid to oscillatory shear. Rheol Acta* 26:428-436, 1987.
- Yziquel F., *Etude du comportement rhéologique de suspensions colloïdales*. Thèse de l'école polytechnique de Montréal, 1998.
- Zhang, L. M., Y. B. Tan and Z. M. Li, *New water-soluble ampholytic polysaccharides for oilfield drilling treatment: a preliminary study" Carbohydr. Polym.* 44, 255-260, 2001.
- Zhao X., Urano K., and Ogasawara S., *Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solution on montmorillonite clays. Colloid and Polymer Science*, 267(10) :899-906, 1989.
- Zoller P., Walsh D., *Standard pressure-volume-temperature data for polymers*, Technomic Publishing CO., INC, Lancaster. Basel, 1995.
- Zeraibi N., Gareche M., Allal A., *Caractérisation rhéologique des systèmes argile-polymère. Application aux fluides de forage » International symposium on composites and aircraft materials ACMA2010, Marakech (Maroc), 12-14 mai 2010.*

Publications internationales

1. **Gareche M.**, Zeraibi N., Allal A. et Amoura M., The Influence of Low Molecular Weight polymer on the Rheological Behavior of Bentonite Suspensions. **Petroleum Science and Technology**. 30:19, 1981-1989. ISSN: 1091-6466, Publisher Francis Taylor (2012).
2. **Gareche M.**, Zeraibi N. et Allal A., Rheological characterization of the systems clay-polymer. Drilling fluids application. **International Journal Advanced Materials Research**, Vol. 274, pp 33-41. ISSN: 1022-6680, Trans. Tech. Publications, Switzerland (2011).
3. Allal A., **Gareche M.**, Dupin J.C., Roby F. et Zeraibi N., Modélisation du module complexe de cisaillement des suspensions de bentonite. **Revue de Rhéologie**, vol. 16, 33-44. ISSN 1763-5152, Publisher Groupe Français de Rhéologie (2009).
4. Zeraibi N., Amoura M., Benzaoui A., et **Gareche M.**, Numerical study of heat transfer of thermodependent non newtonian fluid flow between vertical concentric cylinders. **International Communication in Heat and Mass Transfer**, 34, 740-752. ISSN 0735-1933, Publisher Pergamon-Elsevier Science Ltd (2007).
5. Amoura M., Zeraibi N. Smati A. et **Gareche M.**, Finite element study of mixed convection for non newtonian fluid between two axial rotating cylinders. **International Communication in Heat and Mass Transfer**, 33, 780 – 789. ISSN 0735-1933, Publisher Pergamon-Elsevier Science Ltd (2006).

This article was downloaded by: [GARECHE Mourad]

On: 24 July 2012, At: 04:07

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Petroleum Science and Technology

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/lpet20>

The Influence of Low Molecular Weight Polymer on the Rheological Behavior of Bentonite Suspensions

M. Gareche^a, N. Zeraibi^a, A. Allal^b & M. Amoura^c

^a FHC, Laboratory of Physical Engineering of Hydrocarbons, Université Boumerdès, Algiers, Algeria

^b IPREM-EPCP, University of Pau and Pays de l'Adour, Helioparc, Pau, France

^c Laboratory of Energy, Faculty of Physics, University Houari Boumediene, Bab-Ezzouar, Algeria

Version of record first published: 24 Jul 2012

To cite this article: M. Gareche, N. Zeraibi, A. Allal & M. Amoura (2012): The Influence of Low Molecular Weight Polymer on the Rheological Behavior of Bentonite Suspensions, *Petroleum Science and Technology*, 30:19, 1981-1989

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10916466.2011.555340>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

The Influence of Low Molecular Weight Polymer on the Rheological Behavior of Bentonite Suspensions

M. GARECHE,¹ N. ZERAIBI,¹ A. ALLAL,² AND
M. AMOURA³

¹FHC, Laboratory of Physical Engineering of Hydrocarbons, Université Boumerdès, Algiers, Algeria

²IPREM-EPCP, University of Pau and Pays de l'Adour, Helioparc, Pau, France

³Laboratory of Energy, Faculty of Physics, University Houari Boumediene, Bab-Ezzouar, Algeria

Abstract *The authors showed the influence of the polyethylene oxide (PEO) of molecular weight 6×10^3 g/mol. on the rheological properties of the bentonite suspension (6%). The PEO presents an affinity for the bentonite particles and gradually coated the clay particles, slowing down their kinetic aggregation. The reduction of particle-particle interaction took place until steady values of the yield stress. The stability of the suspension was enhanced with increasing polymer adsorption. The Herschel-Bulkley model is used for the correlation of our experimental results. The analysis by X-ray diffraction also allowed understanding the rheological behavior of the bentonite-PEO mixture. Indeed, the PEO can adopt diverse possible mechanisms: adsorption on the surface of particles, intercalation between the platelets of clay or favoring flocculation by forming bridges between particles.*

Keywords bentonite, non-Newtonian fluids, polyethylene oxide, rheology, suspension

1. Introduction

In the petroleum industry, bentonite clay is a key in the formulation of water-based drilling fluids (Cartalos et al., 1997; Coussot et al., 2004). Because of its extensive swelling in water, it forms a gel-like structure at relatively low concentrations (4–5% w/w; Bekkour et al., 2005; Allal et al., 2009) due to the expansion of the clay platelets when saturated with Na^+ or Ca^{2+} ions (Van Olphen, 1963). The clay is a texturing product and viscosifier, which is associated with polymers to assure the multiple functions: transport the cutting on surface, suspend the cutting when circulation of the drilling fluid is stopped, and lubricate and cool the tool.

The influence of the interactions on the rheological properties was large studied in systems as the drilling fluids or model fluids (Rossi et al., 1997; Benna et al., 1999; Almedar et al., 2005; Ebagninin et al., 2006; Manoratne et al., 2006). Indeed, nanoparticles are components of these suspensions, and present a very important ratio

Address correspondence to M. Gareche, FHC, Laboratory of Physical Engineering of Hydrocarbons, Université Boumerdès, Algiers, Algeria 16000. E-mail: m_gareche@yahoo.fr

surface on volume that should increase in theory all their physical properties (viscosity, yield stress, elastic and loss modulus). In the case of clays, which are constituted by nanoplatelets in charge, we would have the possibility of having a gel of the mixture and thus a raised yield stress. Unfortunately, the dispersal of these platelets is problematic and the obtained properties are mediocre. So numerous research works concern the improvement of the properties of these clays by addition of polymers (Ogata et al., 1997; Shen et al., 2002, 2003) to adapt the composition of the fluid to drilling conditions and make a successfully operation.

In this article, the nonionic polymer polyethylene oxide (PEO) with a molecular weight 6×10^3 g/mol, of varying concentration mass (0.7%, 1%, 2%, and 3%), was added to confer properties adequate to basic bentonite suspension (6%). The influence of this additive was investigated in terms of viscosity, yield stress, and loss and elastic modulus, which are principal characteristics of the drilling fluids.

2. Materials and Methods

2.1. Bentonite

The clay that is the subject of our work is the calcic bentonite (B3378) supplied by Sigma-Aldrich (Saint-Quentin, Fallavier, France). Its average composition is (% mass): SiO₂, 48.35; Al₂O₃, 12.15; Fe₂O₃, 8.26; CaO, 6.68; MgO, 5.47; Na₂O, 3.65; and K₂O, 2.39. It possesses a specific surface of 39.3 m²/g, a capacity cationic exchange of 0.88 meq/g, pH of 9, and a density of 2.4 g/cm³.

2.2. Polyethylene Oxide

PEO or polyethylene glycol (PEG) was supplied by Acros Organics (Geel, Belgium), and is a nonionic polymer of the polyether family. The units of ethylene (CH₂-CH₂) constitute the hydrophobic parts of the polymer and the atom of oxygen forms the hydrophilic part of the PEO. This hydrophilic, hydrophobic arrangement is responsible for particular properties of this polymer, especially its solubility in the water.

For our study, we selected the molecular weight equal to 6×10^3 g/mol. It possesses a number monomer/chain of 136, volumic mass of 1,173 kg/m³, and radius gyration of 30 Å.

2.3. Suspensions Preparation

For the preparation of mixtures (water-bentonite-PEO), the experimental protocol is the following: in the quantity of demineralized water, we add the bentonite. After 6 hr of agitation, the PEO is introduced into the basic bentonite suspension (6%). The homogenization is obtained by magnetic a glass-rod during 48 hr. Before making the rheological measures, every sample is mixed during 45 min. To obtain well reproducibility of the measures, all the samples are subjected to the same mechanical story (preshear of 15 Pa for 1 min, followed by a rest of 5 min under geometry).

The type of experiment consists in determining the flow curves in simple shear and kinetic structure of gel to different suspensions by rheometer SR-5000 with controlled stress and coaxial cylinder (diameters 32/29.5 mm and high 44.3 mm). By being interested in interaction particles and additives, we coupled with the rheological measures,

and the analysis by X-ray diffraction (XRD) realized on Inel XRG-3000 (Inel, Inc., Stratham, NH).

3. Results and Discussions

3.1. Rheology of Basic Bentonite Suspension

The literature mentions that the available results on such suspensions are often very divergent. This can explain by the diverse qualities of bentonite used (origin, manufacturing), as well as the practiced experimental methods.

Figure 1 presents the equilibrium of flow curves for the basic suspension bentonite (6%). We notice the suspension has an initial yield stress at the low shear rates, and afterward presents pseudoplastic or shear thinning-type behavior at the higher shear rates. During the phase of rise in shear stress, the flow can be decomposed into 3 states.

State 1: When the shear stress is lower than the yield stress, the bentonite suspension has the behavior of solid type. There is no flow. The yield stress of flow depends on the mass concentration of bentonite. The existence of yield stress of flow is associated with the existence of the Van der Waals forces, which facilitate the formation of flocs or particles aggregates that provoke a resistance to the flow (Guzik et al., 1994).

State 2: During this phase, the ionic and electrostatic connection between particles and aggregates of particles breaks gradually. The oscillations observed in the beginning of curves, translate the passage of successive equilibrium positions. Gûven (1992a) described this phenomenon by a succession of breaks and reformation of links under the influence of the shear stress. Transfers of energy can be made during the break and the reconstruction of the links. When they break, the shear rate increases and the viscosity decreases. Inversely, when they reform,

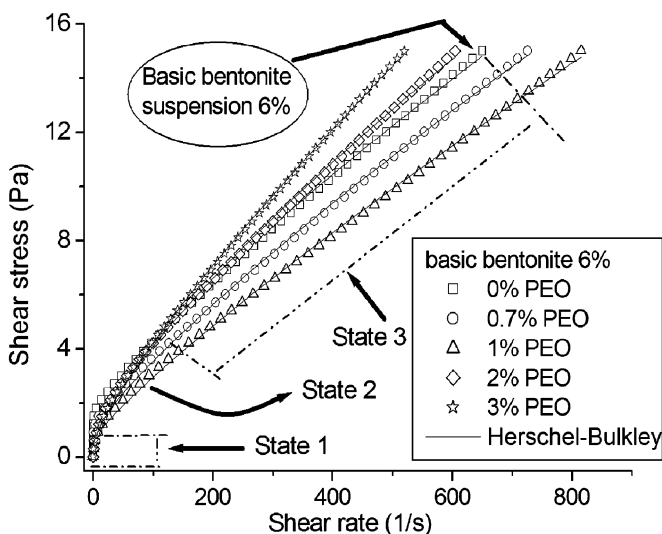


Figure 1. Analysis of flow curve for 6% bentonite suspension and modeling of flow curves for the bentonite-PEO mixture at different C%.

the shear rate decreases and the viscosity increases. Furthermore, in low shear rate, the arrangement of particles is facilitated by the Brownian movement, that is a diffusion of elements in suspension from the zone of high concentration towards the low concentration zone (Güven, 1992b).

State 3: When the shear stress is sufficient to maintain a flow, the shear rate abruptly increases. The material quickly fluidifies. During this phase, the aggregates of particles were practically destroyed and particles were directed according to current lines.

3.2. Rheology of Mixture Suspension Bentonite-PEO

To show the influence of the PEO on the rheology of bentonite suspensions, we introduced into the basic bentonite suspension (6%), the PEO of molecular weight 6,000 g/mol at different mass concentrations (0.7%, 1%, 2%, and 3%).

3.2.1. *Flow Curves.* A shear stress (τ) and shear rate ($\dot{\gamma}$) sweep was applied to each suspension by varying the shear stress over a wide range between 0.017 and 16 Pa. The flow curves were analyzed and fitted to the Herschel-Bulkley model, which has previously been used to describe the flow behavior of clay suspensions applied to drilling fluids (Alderman et al., 1988). The Herschel-Bulkley equation is given by

$$\tau = \tau_c + K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

where τ_c is yield shear stress, K is the consistency, n is the flow behavior index, and μ_{HB} is the high shear viscosity of Herschel-Bulkley.

The rheological behavior of the bentonite suspension, in the presence of the polymer (PEO) is practically shear-thinning with yield stress (Figure 1). However, the PEO provokes globally, the decrease of the viscosity and the yield stress of the mixture, even the disappearance of this last one for high concentrations of PEO (τ_c is determined by the intersection point for the first slope with the second slope of the curve in Figure 2).

The addition of the PEO in the bentonite suspension allows the progressive covering of the bentonite particles, so reducing the interactions particle-particle and favouring the interactions particle-additive (Rossi et al., 2002). Figure 3 illustrates the parameters evolution of the Herschel-Bulkley model at the different mass concentration in PEO. A light reduction of yield stress (τ_c) is observed, accompanied with a significant decline of the high shear viscosity (μ_{HB}), when the quantity of polymer on the surface increases. Beyond a polymeric concentration of 1% in PEO, τ_c is essentially constant while μ_{HB} increase significantly. This last effect is due to the increase of the continuous phase of the viscosity by the presence of the polymer. Similar observations were reported by Rossi et al. (2003a; 2003b) on the suspensions of Na⁺montmorillonite (5%) in the presence of nonionic polymer (PEO-4000). The same observations are made on the consistency (K), which evolves practically in the same direction as the μ_{HB} and the index of flow (n) conversely to this last one. It means that the presence of the PEO decreases the interaction between the particles of clay (rigid) for the benefit of the interactions particles-additive (less rigid), which indeed explains the drop of τ_c .

3.2.2. *Sweeping in Frequency.* After 4 hr of rest under the geometry, so that the suspensions can reach their equilibrium state, essays of sweeping in frequency revealed that

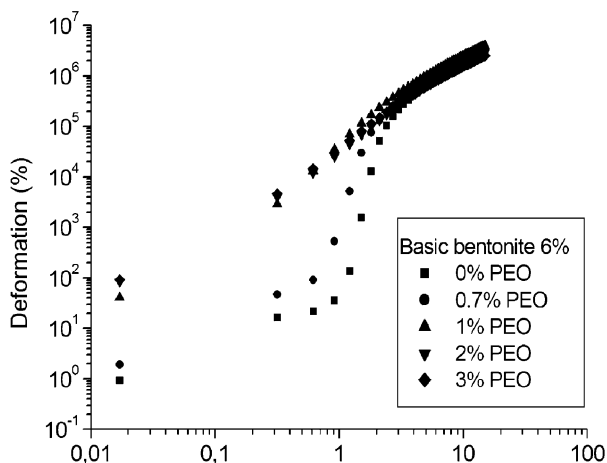


Figure 2. Deformation shear stress curves for the bentonite-PEO mixture at different concentrations.

the elastic modulus (G') are superior to the loss modulus (G'') for all the concentrations. The concern regarded the viscoelastic solid behavior (Figure 4). However, modulus G' and G'' for mixtures always remain lower than the modulus of basic suspension (6% bentonite). That explains the reducing effect of the PEO on this modulus. Besides, we notice that G' is independent from the frequency while the loss module increases at high and low frequency.

3.2.3. *Kinetic of Structure.* Measures of the temporal evolution of elastic and loss modulus (at $\omega = 1$ rad/sec) for very low deformations were recorded for 8 hr on average (Figure 5). Elastic (G') and loss (G'') modulus-time sweep was applied to highlight the

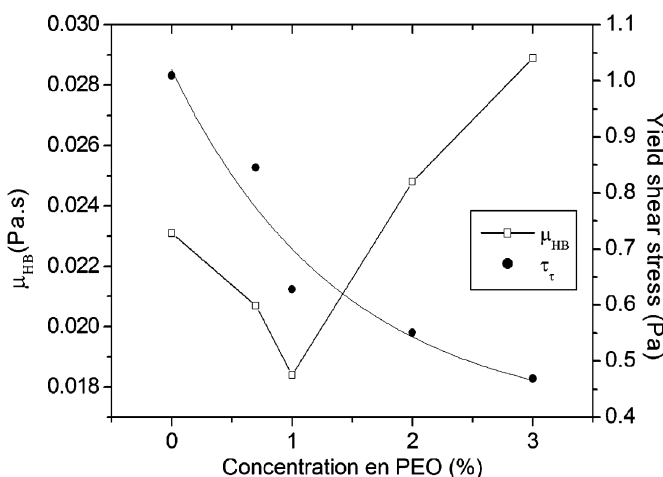


Figure 3. Parameters of the Herschel-Bulkley model as a function of PEO concentration for a 6% bentonite suspension.

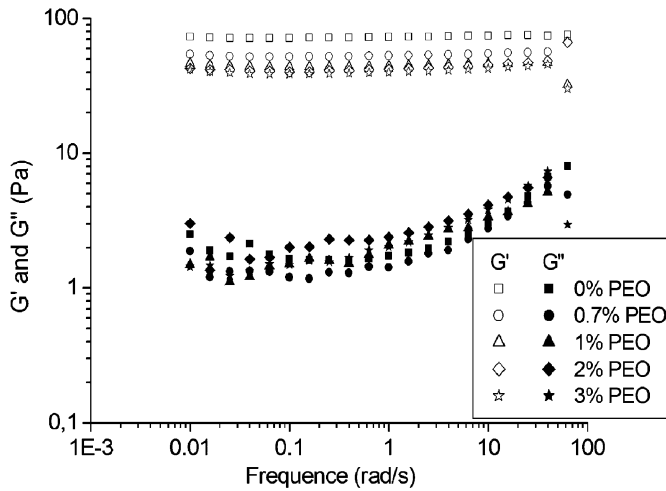


Figure 4. Elastic and loss modulus frequency sweep as a function of PEO concentration for a 6% bentonite suspension.

influence of the concentration in PEO on the kinetic of gel to each mixture suspension. We notice that the most diluted system gels the slowest. The time of gel was determined for every corresponding system (water-bentonite-PEO) to the crossing of modulus ($G' = G''$; Tung and Dynes, 1982). It had revealed the following values 800 s, 843 s, 3363 s, 3004 s, and 2163 s, to the PEO concentrations: 0%, 0.7%, 1%, 2% and 3%, respectively (Figure 5). This time of gel always remains superior to that of the basic suspension. Consequently, we can say that the PEO slows down the kinetic of aggregation clay particles. Recently, similar studies on the Laponite suspensions in the presence of PEO of low molecular weight were obtained by Mongondry et al. (2004). Besides, there exists a critical concentration (1%) where the gel time presents an optimum (max): before

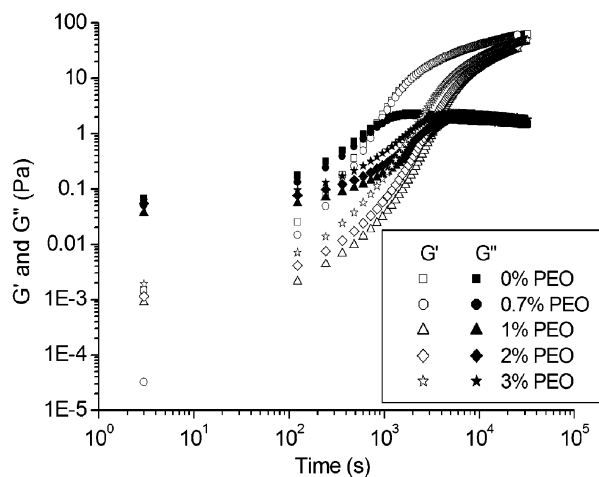


Figure 5. Elastic and loss modulus time sweep as a function of PEO concentration for a 6% bentonite suspension.

this critical concentration, the time gel increases and after that it decreases. Toward the previous results, there are then two observed characteristic rheological behaviors: the first one is that corresponding to the concentrations lower than 1%, the particles of clay do not interact directly or by intervention of the polymer. The electrostatic repulsion being strong, the PEO is chosen then between one or several of the particles by adsorbing without being able to bridge. In that case, the PEO allows stabilizing the particles of clay. The second behavior, beyond the critical concentration is in which the time of gel decreases without exceeding that of the basic suspension (800s). We can think that there is possible appearance of the phenomenon of bridge between the particles of clay, which favors system flocculation while increasing the concentration of the polymer. These chains of polymer adsorbed on the surface of the particle can interact with those that are in solution. Also, if the chain is long enough and the saturation of particles is not reached, they can adsorb on several particles at the same time (we pass then to a state where particles are suspended by the chains of polymer as long as the saturation of particles is not reached). The change of behavior observed on the previous figures could be due to the microstructural relations between the polymer chains and the particles of clay. Indeed, the nonionic polymers can coat the particles of clays or can intercalate the layers of the clay particles (Dau and Lagaly, 1998; Almedar et al., 2005). XRD studies could specify the nature of this rheological behavior.

3.3. Analysis by XRD

To complete this rheological study, an analysis by XRD of our samples for bentonite-PEO mixture, dried in the ambient temperature under hood, was made on the Inel XRG-3000 using a radiation CuK filtered by iron (source 40 kV and 20 mA). It had revealed the d-spacing of the (001) peak was the following: 11.80 Å, 13.83 Å, 14.03 Å, 17.57 Å, and 17.57 Å, corresponding to the PEO concentrations of 0%, 0.7%, 1%, 2%, and 3%, respectively. The mechanism envisaged possible is the following: for low concentrations in polymer ($\leq 1\%$), the adsorbed chains will have a flattened configuration so that the polymer does not exceed the Debye length of the particle. In that case the electrostatic repulsion will continue to impose the stability of the system. If we increase a little the concentration in polymer ($> 1\%$), the conformation flattened by chains is not possible because the number of adsorbed polymer increase. The thickness of polymers on the surface of the particles of bentonite becomes then superior to the Debye layer where the electrostatic repulsion quickly loses of their strength. So the particles bridge probability by a chain of polymer becomes much stronger as well as the surfaces that are not saturated in polymer; that involves the flocculation of the suspension (the d-spacing is practically stable, while the time of gel decreases).

4. Conclusion

In this article, we demonstrated how the nonionic polymer, PEO, with molecular weight 6×10^3 g/mol of varying concentration mass (0.7%, 1%, 2%, and 3%) significantly altered the rheological properties (yield stress, viscosity, loss and elastic modulus) of the bentonite suspensions (6%) in water. The different rheological tests made in simple shear and in dynamic on the ternary system (water-bentonite-PEO) showed the influence of the polymer on the rheological properties of this drilling fluid. The PEO presents an affinity for the bentonite particles and slows down the kinetic of aggregation of the clay particles. Also the analysis by XRD on different samples revealed the intercalation of

the clay platelets on one hand and the links bridges assured by the chains of polymer between bentonite particles beyond a critical concentration in PEO on the other hand.

References

- Alderman, N. J., Gavignet, A., Guillot, D., and Maitland, G. C. (1988). High-temperature, high-pressure rheology of water-based muds. SPE 18035, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, Houston, Texas, October 2–5.
- Allal, A., Gareche, M., Dupin, J. C., Roby, F., and Zeraibi, N. (2009). Modélisation du module complexe de cisail. des suspensions de bentonite [Modelling of complex shear modulus of bentonite suspension]. *Rhéologie* 16:35–44.
- Almedar, A., and Gungor, N. (2005). The rheological properties characterization of bentonite dispersions in the presence of nonionic polymer PEG. *J. Mat. Sci.* 40:171–177.
- Bekkour, K., Leyama, M., Benchabane, A., and Scrivener, O. (2005). Time dependent rheological behaviour bentonite suspensions: An experimental study. *J. Rheol.* 49:1329–1345.
- Benna, M., Kbir-Arigoib, N., Magnin, A., and Bergaya, F. (1999). Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* 218:442–455.
- Cartalos, U., Bayloq, P., Lecourtier, J. and Piau, J. M. (1997). Caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile-polymère application aux fluides de forage [Rheometry and structural modelling of clay-polymer systems. Application to drilling fluids]. *Rev. IFP* 52:285–297.
- Coussot, P., Bertrand, F., and Herzhaft, B. (2004). Rheological behaviour of drilling muds, characterization using MRI visualization. *Oil Gas Sci. Technol.* 59:23–29.
- Dau, J., and Lagaly, G. (1988). Surface modification of bentonites. II. Modification of montmorillonite with cationic poly(ethylene oxide). *Croatica Chem. Acta* 71:983–1004.
- Ebagninin, K. W., Benchabane, A., and Bekkour, K. (2006). L’empreinte pont-polymère sur le comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO [The track bridge-polymer on the rheological behavior of mixtures bentonite-PEO]. *41 ème colloque du GFR*, Cherbourg, France, October 18–20.
- Güven, N. (1992a). Molecular aspects of clay-water interactions. In: *Clay Minerals Society Workshop Lectures*. Chantilly, VA: Clay Minerals Society, Vol. 4, pp. 2–79.
- Güven, N. (1992b). Rheological aspects of aqueous smectite suspensions. In: *Clay Minerals Society Workshop Lectures*. Chantilly, VA: Clay Minerals Society, Vol. 4, pp. 81–125.
- Guzik, J. M., Pantet, A., and Monnet, P. (1994). Etude des caractéristiques rhéologiques des suspensions de bentonite [Rheological characteristics study of the bentonite suspensions]. *Les cahiers de rhéologie*. 13:150–159.
- Manorathne, C. H., Rajapakse, R. M. G., and Dissanayake, M. A. K. L. (2006). Ionic conductivity of polyethylene oxide (PEO) PEO-Montmorillonite (MMT) nanocomposite prepared by intercalation from aqueous medium. *Int. J. Electrochem. Sci.* 1:32–46.
- Mongondry, P., Nicolai, T., and Tassin, F. (2004). Influence of pyrophosphate or polyethylene oxide on the aggregation and gelation of aqueous laponite dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* 275:191–196.
- Ogata, O., Kawakage, S., and Ogihara, T. (1997). Structure and thermal/mechanical properties of poly(ethylene oxide)-clay minerals blends. *Polymer* 38:5115–5118.
- Rossi, S., Luckham, P. F., Green, N., and Cosgrove, T. (2003b). NMR solvent relaxation studies of Na⁺ montmorillonite clay suspensions containing nonionic polymers. *Colloids Surf., A* 215:11–24.
- Rossi, S., Luckham, P. F., and Tadros, T. (2002). Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺-montmorillonite clay suspensions. Nonylphenol-polypropylene oxide-polyethylene oxide copolymers. *Colloids Surf., A* 201:85–100.
- Rossi, S., Luckham, P. F., and Tadros, T. (2003a). Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺-montmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer ethyleneoxide and polypropylene oxide–polyethylene oxide ABA copolymers. *Colloids Surf., A* 215:1–10.

- Rossi, S., Luckham, P. F., Zhu, S., Briscoe, B. J., and Tadros, T. F. (1997). Influence of low molecular weight polymers on the rheology of bentonite suspensions. *Revue de l'institut Français du Pétrole* 52.
- Shen, Z., Simon, G. P., and Cheng, Y. B. (2002). Comparison of solution intercalation and melt interaction of polymer-clay nanocomposites. *Polymer* 43:4251–4260.
- Shen, Z., Simon, G. P., and Cheng, Y. B. (2003). Saturation ratio of poly(ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites. *Europ. Polym. J.* 39:1917–1924.
- Tung, C. Y. M., and Dynes, P. J. (1982). Relationship between viscoelastic systems. *J. Appl. Polym. Sci.* 27:569–574.
- Van Olphen, H. (1963). *An introduction to clay colloid chemistry*. New York, NY: Wiley.

Rheological characterization of the systems clay-polymer. Drilling fluids application.

Mourad GARECHE^{1,a}, Nouredine ZERAIBI^{1,b}, & Ahmed ALLAL^{2,c}

¹ FHC, Laboratoire génie physique des hydrocarbures, Université M'hamed Bougara Boumerdes (Algérie)

² IPREM-EPCP, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, Pau 64053, (France)

m_gareche@yahoo.fr^a, no_zeraibi@yahoo.fr^b, ahmed.allal@univ-pau.fr^c

Keywords: Suspensions, Rheology, Non-Newtonian fluids, Polyethylene oxide, Bentonite

Abstract

In this article, we demonstrate how the non ionic polymer, the polyethylene oxide (PEO) with molecular weight 6000 g/mol of varying concentration mass (0.7%, 1%, 2% et 3%) significantly alter the rheological properties (yield stress, viscosity, loss and elastic modulus) of the bentonite suspensions (6%) in the water. The different rheological tests made in simple shear and in dynamic on the ternary system (water-bentonite-PEO), showed the influence of the polymer on the rheological properties of this drilling fluid. The PEO which presents an affinity for the bentonite particles slows down the kinetic of aggregation of the clay particles. Also the analysis by X-rays diffraction on different samples revealed the intercalation of the clay platelets on one hand and the links bridges assured by the chains of polymer between bentonite particles beyond a critical concentration in PEO on the other hand. The Herschel-Bulkley rheological model is used for the correlation and the interpretation of our experimental results.

Introduction

The bentonite suspensions are fluids which the particularly complex rheological properties [1,2,3] are at the origin of various industrial applications. We find them in particular as agent of texture in cosmetics, as mud of drilling in the petroleum industry or acting as waterproofness in the civil engineering. These colloidal suspensions of clay are in the microscopic scale, the seat of fluctuations in position, in orientation and eventually in form. The structure of these systems may adopt much diversified dynamic states of organization in equilibrium and under shear.

In the drilling fluid with water (aqueous solutions of clays and polymers) [4,5], the clay is a texturing product and viscosifiant which is associated with polymers to allow the drilling fluid to assure the multiple functions: transport the cutting on surface, suspend the cutting when circulation of the drilling fluid is stopped, lubricate and cool the tool etc...

The influence of the interactions on the rheological properties was large studied in systems as the drilling fluids or model fluids [6,7,8,9,10]. Indeed, nanoparticles component of these suspensions, present a very important ratio surface on volume which should increase in theory, all their physical properties (viscosity, yield stress, elastic and loss modulus). In the case of clays, which are constituted by nanoplatelets in charge, we would have the possibility of having a gel of the mixture and thus a raised yield stress. Unfortunately, the dispersal of these platelets is problematic and the obtained properties are mediocre. So numerous research works, concern the improvement of the properties of these clays by addition of additives (polymers) [11,12,13], to adapt the composition of the fluid to drilling conditions and make a successfully operation.

In this work, we are going to focus on mixtures ternary (water-clay-polymer) by interesting particularly to the influence of the PEO of molecular weight 6000 g/mol on the rheology of the bentonite suspensions in objective to understand the structure of these mixture suspensions via their yield stress, viscosity, elastic and loss modulus.

1. Materials and experimental procedure

1.1. Bentonite

The clay which is the subject of our work is the calcic bentonite (B3378) supplied by Sigma-Adrich. Its average composition is (% mass): SiO₂-48.35, Al₂O₃-12.15, Fe₂O₃-8.26, CaO-6.68, MgO-5.47, Na₂O-3.65, K₂O-2.39. It possesses a specific surface of 39.3 m²/g, a capacity cationic exchange of 0.88 meq/g, pH=9 and a density of 2.4 g/cm³.

1.2. Polyethylene oxide

The polyethylene oxide (PEO) or the polyethylene glycol (PEG) supplied by Acros organics, is non ionic polymer of the polyether's family. Its chemical formula: HO-CH₂-(CH₂-O-CH₂)_n-CH₂-OH. The mass of the monomer is 44,05 g/mol. The units of ethylene (CH₂-CH₂) constitute the hydrophobic parts of the polymer and the atom of oxygen forms the hydrophilic part of the PEO. This hydrophilic, hydrophobic arrangement is responsible of particular properties of this polymer, especially its solubility in the water.

For our study, we selected the molecular weight equal to 6.10³ g/mol, which we also call it oligomere (PEG). It possesses a number monomer/chaine 136, volumic mass 1173 kg/m³ and radius gyration 30 Å.

1.3. Suspensions preparation

For the preparation of mixtures (water-bentonite-PEO), the experimental protocol is the following: in the quantity of demineralised water, we add the bentonite. After 6 hours of agitation, the PEO of molecular mass 6.10³g/mol is introduced into the basic bentonite suspension (6%). The homogenization is obtained by magnetic a glass-rod during 48 hours.

Before making the rheological measures, every sample is mixed during 45 minutes. To obtain a very well reproducibility of the measures, all the studied samples are first subjected, to the same mechanical story. After sample's placed in geometry, it's subjected to a preshear of 15 Pa for 1 minute, followed by a rest of 5 minutes. Then, we proceed to the measure.

The type of experiment consists in determining the flow curves in simple shear and kinetic structure of gel to different suspensions by rheometer SR-5000 with controlled stress and coaxial cylinder (diameters 32/29.5 mm and high 44.3 mm). By being interested in interaction particles-additives, we coupled with the rheological measures, the analysis by X-rays diffraction realized on Inel XRG-3000.

2. Results and discussions

2.1. Rheology of basic bentonite suspension

The literature mentions that the available results on such suspensions are often very divergent. This can explain by the diverse qualities of bentonite used (origin, manufacturing, etc.), as well as the practised experimental methods.

The figure 1 presents the equilibrium of flow curves for the basic suspension bentonite (6%). We notice the existence of yield shear stress for the low shear rate, and rheofluidifiant behaviour beyond the yield stress. Thus, it's a non Newtonian fluid.

During the phase of rise in shear stress, the flow can be decomposed into three states.

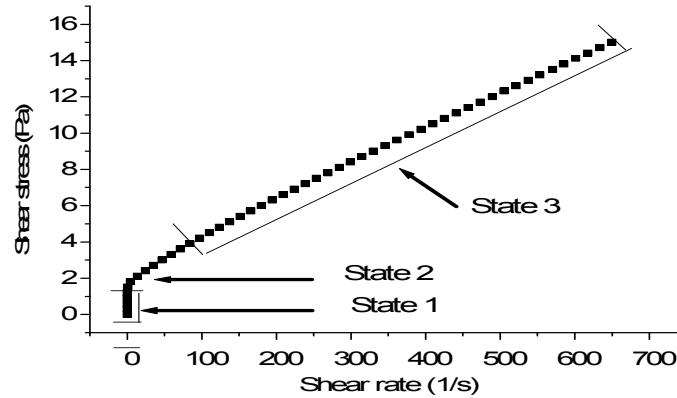


Figure 1. Analyse of flow curve for 6% bentonite suspension

State 1: When the shear stress is lower than the "yield stress", the bentonite suspension has the behaviour of solid type. There is no flow. The yield stress of flow depends on the mass concentration of bentonite. The existence of yield stress of flow is associated with the existence of the Van der Waals forces, which facilitate the formation of flocs or particles aggregates which provoke a resistance to the flow [14].

State 2: During this phase, the ionic and electrostatic connection between particles and aggregates of particles break gradually. The oscillations observed in the beginning of curves, translate the passage of successive equilibrium positions. Güven [15] describes this phenomenon by a succession of breaks and reformation of links under the influence of the shear stress. Transfers of energy can be made during the break and the reconstruction of the links. When they break, the shear rate increases and the viscosity decreases. Inversely, when they reform, the shear rate decreases and the viscosity increases. Furthermore, in low shear rate, the arrangement of particles is facilitated by the Brownian movement, that is a diffusion of elements in suspension from the zone of high concentration towards the low concentration zone [16].

State 3: When the shear stress is sufficient to maintain a flow, the shear rate abruptly increases. The material quickly fluidifies. During the first phase, the aggregates of particles were practically destroyed and particles were directed according to current lines.

2.2. Rheology of mixtures suspensions bentonite-PEO

To show, the influence of the PEO on the rheology of bentonite suspensions, we introduced into the basic bentonite suspension (6%), the PEO of molecular weight 6000 g/mol. at different mass concentrations (0.7%, 1%, 2% and 3%).

2.2.1. Study in simple shear

A shear stress (τ) - shear rate ($\dot{\gamma}$) sweep was applied to each suspension by varying the shear stress over a wide range between 0,017 and 16 Pa. The flow curves were analysed and fitted to the Herschel-Bulkley model, which has previously been used to describe the flow behaviour of clay suspensions applied to drilling fluids [17]. The Herschel-Bulkley equation is given by:

$$\tau = \tau_c + K \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Where τ_c is yield shear stress, K is the consistency, n is the flow behaviour index and μ_{HB} is the high shear viscosity Herschel-Bulkley.

The rheological behaviour of the bentonite suspension, in the presence of the polymer (PEO) to different concentrations is practically rheofluidifiant with yield stress (fig. 2). However, the PEO provokes globally, the decrease of the viscosity and the yield stress of the mixture, even the disappearance of this last one for high concentrations of PEO (τ_c is determined by the intersection point for the first slope with the second slope of the deformation curve on the X-axis in fig. 3).

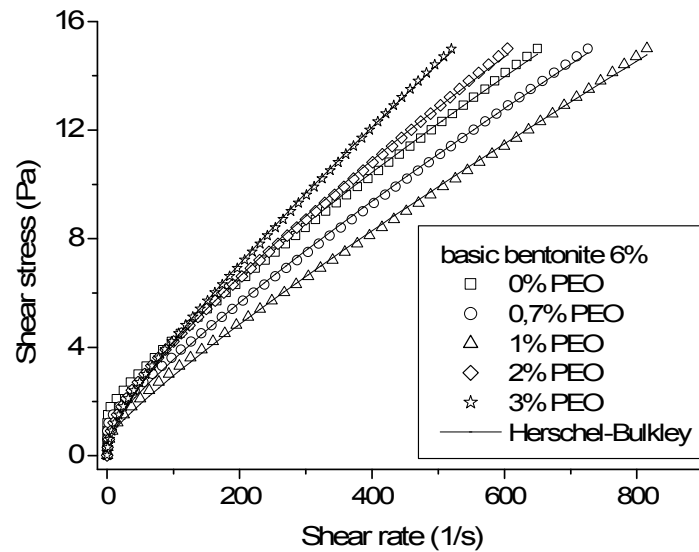


Figure 2. Modelling of flow curves for mixture bentonite-PEO at different concentration

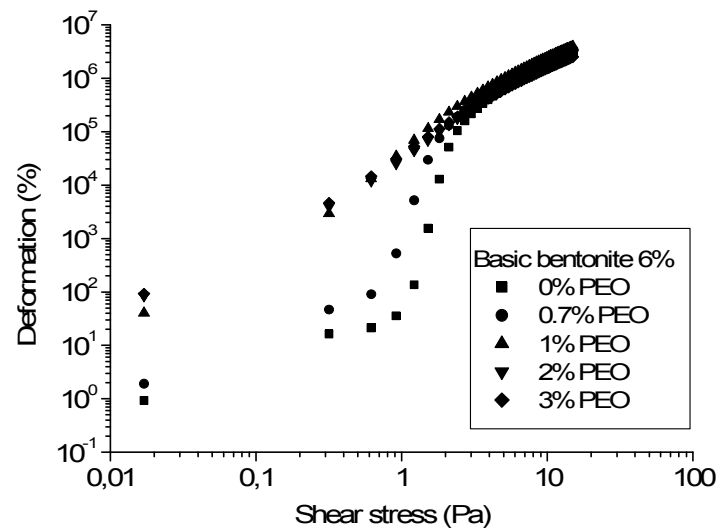


Figure 3. Deformation shear stress curves for mixture bentonite-PEO at different concentration

The addition of the PEO in the bentonite suspension allows the progressive covering of the bentonite particles, so reducing the interactions particle-particle and favouring the interactions particle-additive [18]. Fig. 4a, 4b, 4c, 4d, illustrate the parameters evolution of the Herschel-Bulkley model at the different mass concentration in PEO. A light reduction of yield stress τ_c is observed, accompanied with a significant decline of the high shear viscosity (μ_{HB}), when the quantity of polymer on the surface increases. Beyond a polymeric concentration of 1% in PEO, τ_c is essentially constant while μ_{HB} increase significantly. This last effect is due to the increase of the continuous phase of the viscosity by the presence of the polymer. Similar observations were reported by Rossi and al. [19,20] on the suspensions of Na⁺montmorillonite (5%) in the presence of non ionic polymer (PEO-4000). The same observations are made on the consistency (K) which evolves practically in the same direction as the high shear viscosity (μ_{HB}) and the index of flow (n) conversely to this last one. It means, that the presence of the PEO decreases the interaction between the particles of clay (rigid) for the benefit of the interactions particles-additive (less rigid) which indeed explains the drop of τ_c .

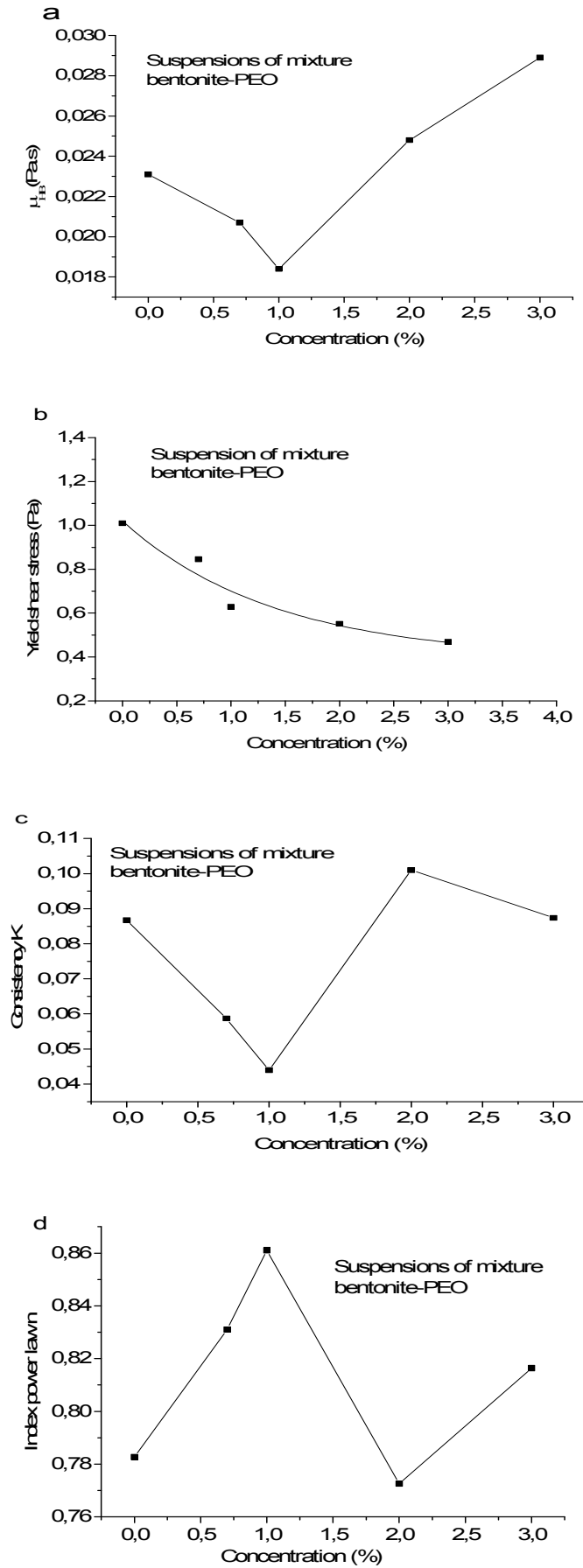


Figure 4. Parameters of Herschel-Bulkley as function of PEO concentration for a 6% bentonite suspension a) $\mu_{1,B}$, b) τ_c , c) K, d) n

2.2.2. Study in dynamic state

In dynamic state, elastic (G') and loss (G'') modulus – time sweep was applied, to highlight the influence of the concentration in PEO on the kinetic of gel to each mixture suspension. Measures of the temporal evolution of elastic and loss modulus (at $\omega=1$ rad/s) for very low deformations were recorded for eight hours in average (fig. 5). We notice that the most diluted system gels the least fast. The time of gel was determined for every corresponding system to the crossing of modulus ($G' = G''$) [21].

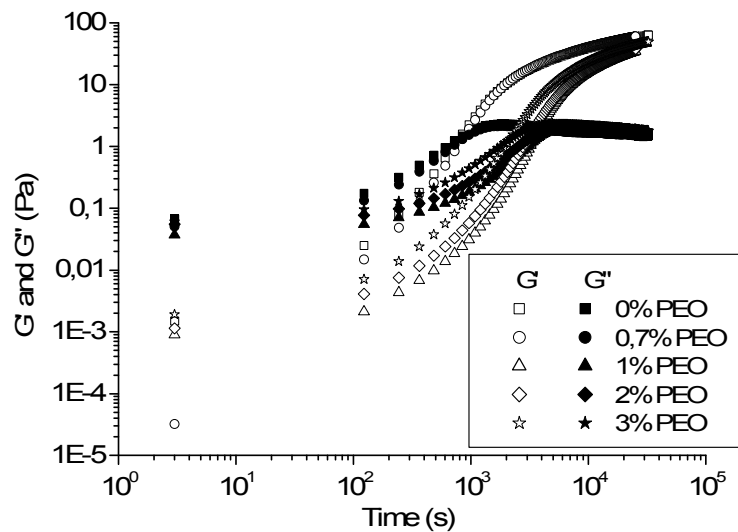


Figure 5. Elastic and loss modulus time sweep as function of PEO concentration for a 6% bentonite suspension

The analysis of the table 1 shows the evolution of the gel time according to the concentration of the mixture bentonite-PEO. This time of gel always remains superior to that of the basic suspension. Consequently, we can say that the PEO slows down the kinetic of aggregation clay particles. Recently, similar studies on the laponite suspensions in the presence of PEO of low molecular weight were obtained by Mongondry [22]. Besides, it exists a critical concentration (1%), where the gel time presents an optimum (Max): before this critical concentration, the time gel increases and after that it decreases.

Table 1. Gel Time for mixture bentonite-PEO

System	Bentonite	Bentonite + PEO-6000			
Concentration (%)	6	0,7	1	2	3
T_{gel} (s)	800	843	3363	3004	2163

Towards the previous results, there are then two observed characteristic rheological behaviours: the first one is that corresponding to the concentrations lower than 1%, where the particles of clay do not interact between them directly or by intervention of the polymer. The electrostatic repulsion being strong, the PEO is chosen then between one or several of the particles by adsorbing without being able to bridge. In that case, the PEO allows stabilizing the particles of clay. The second behaviour, beyond the critical concentration where the time of gel decrease without exceeding that of the basic suspension (800 s). We can think that there is possible appearance of the phenomenon of bridge between the particles of clay which favours system flocculation while increasing the concentration of the polymer. These chains of polymer adsorbed on the surface of the particle can interact with those which are in solution. Also, if the chain is long enough and the saturation of particles is not reached, they can adsorb on several particles at the same time (We pass then to a state where particles are suspended by the chains of polymer as long as the saturation of particles is not reached).

The change of behaviour observed on the previous figures, could be due to the microstructural relations between the polymer chains and the particles of clay. Indeed, the non ionic polymers can coat the particles of clays or can intercalate the layers of the clay particles [23,24]. X-ray diffraction studies could specify the nature of this rheological behaviour.

2.3. Analysis by X-rays diffraction

To complete this rheological study, an analysis by X-rays diffraction (XRD) of our samples for bentonite-PEO mixture, dried in the ambient temperature under hood, was made on the Inel XRG-3000 using a radiation CuK filtered by iron (source 40 kV and 20 mA). It had revealed the d-spacing of the (001) peak following: 11.80 Å, 13.83 Å, 14.03 Å, 17.57 Å, 17.57 Å corresponding to the PEO concentrations: 0 %, 0.7 %, 1 %, 2 % and 3 %

The mechanism envisaged possible is the following: for low concentrations in polymer ($\leq 1\%$), the adsorbed chains will have a flattened configuration so that the polymer does not exceed the Debye length of the particle. In that case the electrostatic repulsion will continue to impose the stability of the system. If we increase a little the concentration in polymer ($> 1\%$), the conformation flattened by chains is not possible because the number of adsorbed polymer increase. The thickness of polymers on the surface of the particles of bentonite becomes then superior to the Debye layer where the electrostatic repulsion quickly loses of their strength. So the particles bridge probability by a chain of polymer becomes much stronger as well as the surfaces are not saturated in polymer; what involves the flocculation of the suspension (the d-spacing is practically stable, while the time of gel decreases).

Conclusion

In this study, we showed the influence of the polyethylene oxide (PEO) of molecular weight 6000 g/mol on the rheological properties of the bentonite suspension (6%). The obtained results allow concluding: the PEO which presents an affinity for the bentonite particles slows down the kinetic of aggregation of the clay particles (gel structure formation). As the non-ionic polymers gradually coated the clay particles for a suspension, the reduction of particle-particle interaction took place until steady values of the yield stress. The stability of the suspension was enhanced with increasing polymer adsorption.

The analysis by X-rays diffraction also allowed understanding the rheological behaviour of the mixture bentonite-PEO. Indeed, the PEO can adopt diverse possible mechanisms: adsorption on the surface of the bentonite particles, intercalation between the platelets of clay or favouring flocculation by forming bridges between particles.

References

- [1] S. Rossi, P.F. Luckham, S. Zhu, B.J. Briscoe and TH.F. Tadros. Influence of low molecular weight polymers on the rheology of bentonite suspensions. *Revue de l'institut Français du pétrole*, vol. 52, N°2 (1997)
- [2] K. Bekkour, M. Leyama, A. Benchabane and O. Scrivener. Time dependent rheological behaviour of bentonite suspensions: An experimental study. *J. Rheol.*, 49(6) (2005), 1329-1345
- [3] A. Allal, M. Gareche, J.C. Dupin, F. Roby et N. Zeraibi. Modélisation du module complexe de cisaillement des suspensions de bentonite. *Rhéologie*, Vol. 16 (2009), 35-44
- [4] P. Coussot, F. Bertrand, B. Herzhaft. Rheological Behavior of Drilling Muds, Characterization Using MRI Visualization. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 59(1), 23-29 (2004)
- [5] U. Cartalos, P. Bayloq, J. Lecourtier, J.-M. Piau. Caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile-polymère application aux fluides de forage. *Rev. IFP*, 52 (3) (1997), 285-297
- [6] A. Almedar et N. Gungor. The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non ionic polymer PEG. *J. of materials sci.* 40 (2005), 171-177
- [7] M. Benna, N. Kbir-Arighuib, A. Magnin et F. Bergaya. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *J. of col. and interface science.* 218 (1999), 442-455
- [8] C.H. Manoratne et al.. Ionic conductivity of polyethylene oxide (PEO) PEO-Montmorillonite (MMT) nanocomposites prepared by intercalation from aqueous medium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 1 (2006), 32-46
- [9] S. Rossi, P.F. luckham, T. Tadros. Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺ -monmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer ethyleneoxide and polypropylene oxide-polyethylene oxide ABA copolymers. *Colloid and surfaces A: physicochem; Eng; Aspects* 215 (2003), 1-10
- [10] K.W. Ebagninin, A. Benchabane, et K. Bekkour. L'empreinte pont-polymère sur le comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO. 41 ème colloque du GFR, pp. 271-274. Cherbourg, 18-20 octobre (2006).
- [11] O. Ogata et al.. Structure and thermal/mechanical properties of poly(ethylene oxide)-clay minerals blends. *Polymer* vol. 38, N° 20 (1997), pp 5115-5118
- [12] Z. Shen et al.. Saturation ratio of poly(ethylene oxide) to silicate in melt intercalated nanocomposites. *European polymer journal* 39 (2003), 1917-1924
- [13] Z. Shen et al.. Comparison of solution intercalation and melt interaction of polymer-clay nanocomposites. *Polymer* 43 (2002), 4251-4260
- [14] J.M. Guzik, A. Pantet et P. Monnet. Etude des caractéristiques rhéologiques des suspensions de bentonite. *Les cahiers de rhéologie*, vol 13, n° 1-2 (1994), pg 150-159
- [15] N. Guven, 'Molecular aspects of clay-water interactions' C.M.S workshop lectures, volume 4 clay water interface and its rheological implication (1992), page 2-79

- [16] N. Guven. Rheological aspects of aqueous smectite suspensions. C.M.S workshop lectures, volume 4 clay water interface and its rheological implication (1992), page 81-125
- [17] N.J. Alderman, A. Gavignet, D. Guillot, G.C. Maitland. SPE 18035, 63 rd ANN. Tech. Conf. Houston, 1988, p. 187
- [18] S. Rossi, P.F. luckham, T. Tadros. Colloids surf. A 201, 85 (2002).
- [19] S. Rossi, P.F. luckham, N. Green, and T. Cosgrove. NMR solvent relaxation studies of Na⁺-montmorillonite clay suspensions containing non ionic polymers. Colloids and surf. A 215 (2003), 11-24
- [20] S. Rossi, P.F. luckham, T. Tadros. Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺-montmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer ethyleneoxide and polypropylene oxide–polyethylene oxide ABA copolymers. Colloids surf. A 215 (2003), 1-10
- [21] C.Y.M. Tung, and P. J. Dynes. Relationship between Viscoelastic System. J. Appl. Polm. Sci., 27 (1982), 569-574
- [22] P. Mongondry, T. Nicolai, and F. Tassin. Influence of pyrophosphate or polyethylene oxide on the aggregation and gelation of aqueous laponite dispersions. Journal of colloid and interface science, 275 (2004), 191-196
- [23] J. Dau, and G. Lagaly. Surface modification of bentonites. II. Modification of montmorillonite with cationic poly(ethylene oxide).Croatica chemica acta, CCACAA 71 (4), (1998), 983-1004
- [24] A. Almedar, N. Gungor, O.I. Ece, & O. Atici. The rheological properties and characterization of bentonite dispersion in the presence of non-ionic polymer PEG. J. Mater. Sci. 40 (2005), 171-177

Modélisation du module complexe de cisaillement des suspensions de bentonite

A. Allal¹, M. Gareche^{1,3}, J. C. Dupin², F. Roby¹ et N. Zeraïbi³

¹ IPREM-EPCP, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, 64053, Pau

² IPREM-ECP, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, 64053, Pau

³ FHC, Laboratoire Génie Physique des Hydrocarbures, Université M'hamed Bougara, Boumerdes (Algérie)

ahmed.allal@univ-pau.fr

Reçu le 19 mai 2009 - Version finale acceptée le 24 novembre 2009

Résumé : Dans ce travail, nous avons étudié le comportement rhéologique de suspensions de bentonite pour diverses concentrations massiques (2, 4, 5, 6 et 8 %). Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la viscoélasticité linéaire, avec pour objectif de faire le lien entre la structure fractale de ces suspensions et le module de cisaillement complexe. A partir de la dimension fractale des gels formés par les particules d'argile en interaction dans les suspensions de bentonite, nous avons modélisé la variation de leurs modules complexes de cisaillement en fonction de la fréquence.

Mots clés : Rhéologie, Suspension, Bentonite, Viscoélasticité linéaire, Structure, Fractale

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Notre travail porte sur les boues de forage à base d'eau, avec pour objectif de faire le lien entre la structure du fluide et ses propriétés rhéologiques.

Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur des mélanges argile-eau, qui constituent la base de ces boues. Nous avons étudié leur comportement rhéologique pour différentes concentrations massiques (2, 4, 5, 6 et 8 %), en nous intéressant plus particulièrement à la viscoélasticité linéaire, notre objectif étant de faire le lien entre la structure fractale de ces suspensions (via la contrainte seuil et le module élastique) et le module complexe de cisaillement $G^*(\omega)$. A notre connaissance, c'est la première fois que ce type de travail est entrepris.

Dans cet article, nous allons montrer que, à partir de la dimension fractale des gels, il est possible de modéliser la variation de G^* des suspensions eau-bentonite en fonction de la fréquence angulaire ω .

2 Matériaux et mesures

2.1 Bentonite

L'argile qui fait l'objet de notre travail est la bentonite calcique (B3378) de Sigma. Sa composition moyenne est (en % massique) : SiO₂ – 48,35, Al₂O₃ – 12,15, Fe₂O₃ – 8,26, CaO – 6,68, MgO – 5,47, Na₂O – 3,65, K₂O – 2,39. Elle possède une surface spécifique de 39,3 m²/g et une capacité d'échange cationique de 0,88 meq/g. D'après les données du fabricant, elle a un pH de 9 et une masse volumique de 2,4 g/cm³.

2.2 Eau

L'eau est un fluide particulièrement complexe dont les propriétés peuvent varier dans des proportions considérables. Dans nos études, nous avons utilisé une eau déminéralisée de pH égal à 5,63.

2.3 Préparation des suspensions

Des suspensions de bentonite de concentrations massiques 2, 4, 5, 6 et 8 % ont été préparées en versant un volume d'argile dans l'eau déminéralisée

sous agitation pendant 24 heures, à l'aide d'un agitateur magnétique.

Après formulation des fluides, nous avons fait les observations suivantes :

- pour la suspension de 2 % de bentonite, une sédimentation des particules a été mise en évidence après un jour de repos ;
- les suspensions à 4, 5, 6 et 8 % forment des gels après un repos de 8 heures. Nos efforts ont porté sur ces concentrations.

3. Mesures expérimentales

3.1 Etude du pH des suspensions

3.1.1 Préparation des échantillons

Après la préparation de nos échantillons, il était naturel d'étudier leur pH. Pour cela, nous avons préparé des suspensions de bentonite que nous avons stockées sur une paillasse à température ambiante (20°C). Les mesures de pH ont été réalisées sur plusieurs jours à cette même température.

3.1.2 Appareillage

L'appareil utilisé pour mesurer le pH est un appareil de type 691 Metrohm avec agitateur. Il a une précision de 0,01/unité de pH.

Remarques générales : l'ensemble des mesures effectuées donne un pH supérieur ou voisin de 9. De plus, nous avons observé que, dans tous les cas, le pH diminuait avec le temps.

3.1.3 Variation du pH dans le temps

La Figure 1 présente les variations du pH des suspensions de bentonite en fonction du temps. Nous pouvons constater que le pH diminue avec le temps. Il suit la relation suivante : $pH = pH_i - 0,0489 t$ ((le temps en jour).

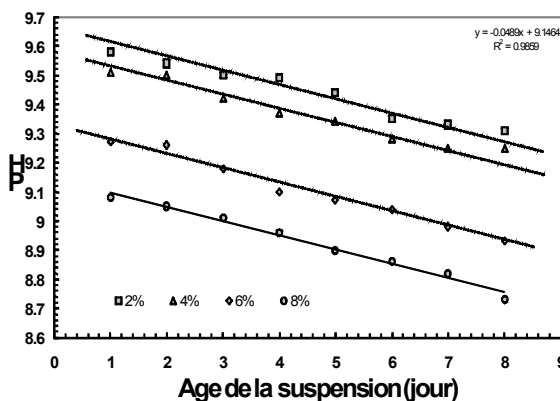


Figure 1. Variation du pH des suspensions de bentonite en fonction du temps.

Par ailleurs, nous avons aussi constaté que le pH initial (pH_i) ($t = 0$) dépend de la concentration en bentonite. La Figure 2 montre que le pH initial diminue lorsque la concentration massique en bentonite dans la suspension augmente.

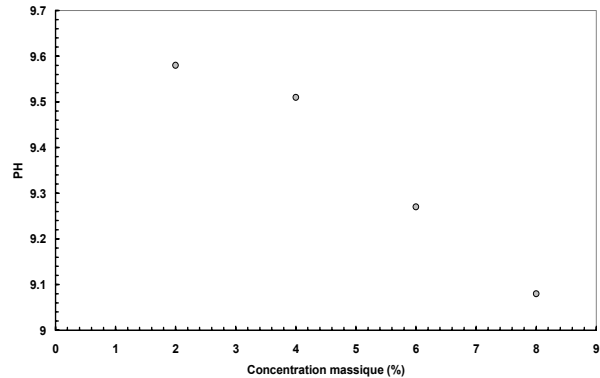


Figure 2. Variation du pH initial en fonction de la concentration massique en bentonite

3.2 Masse volumique des suspensions

Dans cette partie, nous présentons les mesures de la masse volumique ρ des suspensions de bentonite âgées de 24 heures à 20°C. Les mesures ont été réalisées en utilisant une balance digitale hermétique de type Sartorius BP 210 s, de précision 10^{-4} g, et un tube capillaire gradué de 30 mL (Tableau 1).

Concentration massique (%)	2	4	5	6	8
ρ (g/cm ³)	1	1,02	1,05	1,07	1,17

Tableau 1. Masses volumiques mesurées

Nous avons déterminé l'incertitude sur nos mesures, $0,02 \text{ g/cm}^3$, à partir de cinq mesures effectuées avec une suspension de bentonite à 5%. Ceci étant pris en compte, nos mesures sont en accord avec les résultats de Ferrero et Helmy [1].

3.3 Tailles des particules

Pour la suspension contenant 2% de bentonite, nous avons observé une sédimentation des particules. Une partie des particules reste cependant en suspension dans le surnageant. Pour estimer la taille moyenne des particules de bentonite, nous avons utilisé un granulomètre par diffusion dynamique de la lumière en couche mince, de type DL-135-45 (IFP).

Avec cet appareil, nous avons déterminé la taille des objets en suspension (particules élémentaires ou agrégats de quelques particules) sous différentes conditions. Dans le Tableau 2, nous avons reporté

les conditions de mesure et la valeur de la taille moyenne déterminée.

Etat de l'échantillon	R_h (nm)	$D \times 10^{13}$ (m^2/s)
Prélèvement de l'échantillon après sédimentation.	390	6,10
Prélèvement de l'échantillon sous agitation.	230	10,3

Tableau 2. Taille de l'agrégat argileux sous différents états de sollicitation

Nous constatons que les tailles des objets en suspension correspondent à des empilements de plusieurs particules. Ces agrégats ont des tailles qui varient avec les contraintes qu'ils subissent. Ainsi, au repos, ils ont des tailles plus importantes que sous agitation. Par ailleurs, nous avons observé que, après arrêt de l'agitation, la dimension de ces agrégats augmentait. Une valeur de leur coefficient de diffusion est indiquée dans le Tableau 2.

3.4 Discussion

Dans la littérature, on considère que l'association des particules, et donc la formation des gels, est contrôlée par deux paramètres importants que sont la concentration en particule et le pH du milieu [2]. Pour les faibles concentrations, inférieures à la concentration de percolation ($\leq 2\%$), nous nous trouvons dans le cas des suspensions diluées, les particules de bentonite sont isolées (observation en diffusion de la lumière). Comme Callaghan et Ottewill [3], nous pouvons penser que ces suspensions se présentent sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules primaires. Sous l'action des forces d'interaction, les feuillets isolés s'agrègent pour former des particules de plus en plus grosses qui, sous l'action de la gravité, vont sédimenter. Pour de plus fortes concentrations en argile, les particules sont suffisamment proches pour se structurer. Trois différentes formes d'association des particules peuvent alors se produire. Ces différents modes d'organisation ont été décrits par Van Olphen [4] (Fig. 3). Dans notre étude, nous avons obtenu des gels pour des concentrations massiques supérieures à 2 % (4, 5, 6 et 8 %). Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par Darley et Gray [5]. Ces auteurs ont montré qu'à des concentrations de montmorillonite sodique supérieures à 3%, la floculation des feuillets et des

particules primaires peut entraîner la formation d'un gel tridimensionnel.

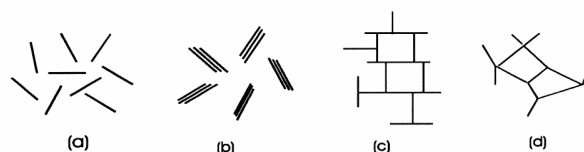


Figure 3. Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension : (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord [11]

Callaghan et Ottewill [3] attribuent la formation du gel à des interactions répulsives à grandes distances entre les doubles couches électriques. Vali et Bachmann [6], Weiss et Frank [7] et Brandenburg et Lagaly [8] soutiennent l'idée d'un réseau tridimensionnel d'agrégats en forme de feuillets. Ces agrégats seraient composés de feuillets agglomérés par des interactions face-face, mais avec un recouvrement partiel de leurs surfaces respectives. De Kretser et al. [9] aboutissent à la même conclusion dans le cas des montmorillonites. Pignon et al. [10], en combinant différentes techniques d'analyse pour caractériser la structure de gel de laponite à différentes échelles, ont montré l'existence de zones organisées de quelques dizaines de nanomètres qui se combinent pour former des agrégats denses de tailles micrométriques. A plus grande échelle, ces agrégats micrométriques sont liés et forment une structure fractale. En s'appuyant sur les travaux antérieurs [8, 10-15], nous pouvons proposer que les suspensions de concentrations supérieures à la concentration de percolation et de pH élevés forment des structures fractales où les liaisons face-face sont favorisées.

3.5 Viscoélasticité linéaire des suspensions de bentonite

Cette partie porte sur la caractérisation rhéologique des suspensions afin de faire un lien entre la structure de la suspension et son comportement rhéologique en viscoélasticité linéaire. Nous avons réalisé nos mesures à température ambiante avec un rhéomètre à contrainte imposée, le DSR 200 (Dynamic Stress Rheometrics), en géométrie de Couette (godet de diamètre 32 mm, mobile de diamètre 29,5 mm et de hauteur 44,3 mm).

3.5.1 Balayage en fréquence

Après avoir déterminé les conditions optimales avec le protocole expérimental, nous avons réalisé les balayages en fréquence sur les différentes suspensions.

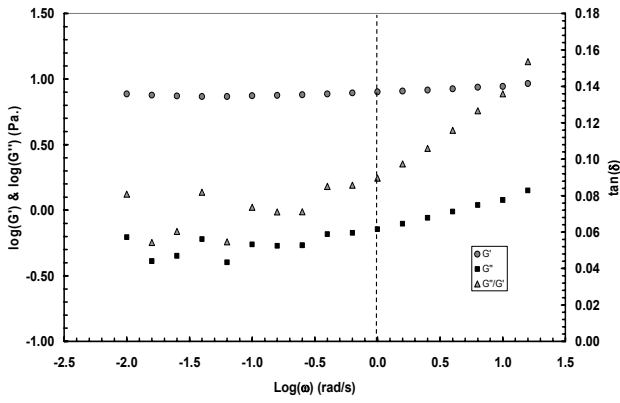


Figure 4. Variation du module de conservation G' et du module de perte G'' en fonction de la fréquence pour la suspension à 4 % de bentonite dans l'eau.

La suspension à 4 % de bentonite a un comportement de solide viscoélastique, avec un module (minimum de la $\tan \delta$) de 8 Pa. (Fig. 4). Ce comportement est mis en évidence aussi par la variation de G'' en fonction de G' comme le montre la Figure 5. Sur cette figure, ces deux modules sont proportionnels et G'' suit une loi de la forme :

$$G'' = 0,5 G' - 3,28 \quad (1)$$

Ceci est la signature d'un comportement de gel.

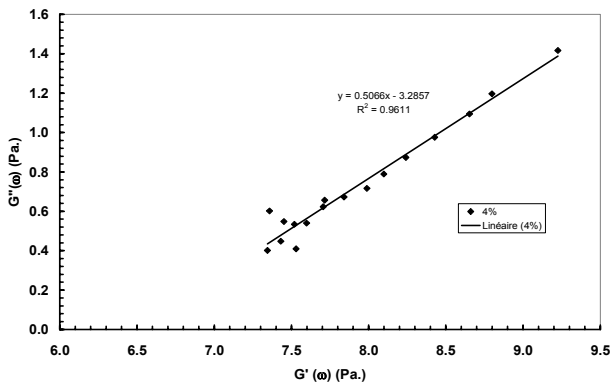


Figure 5. Variation de G'' en fonction de G' pour la suspension à 4 % de bentonite.

Comme pour la suspension à 4 %, les suspensions à 5, 6 et 8 % de bentonite ont un comportement de solide viscoélastique, avec des modules respectifs de 32, 64 et 200 Pa. La variation de G'' en fonction de G' suit une loi de la même forme et avec la même pente ($G'' = 0,5 G' - b$), avec b qui vaut respectivement 14,75, 29,2 et 92,55 Pa pour les concentrations massiques de 5, 6 et 8 %.

3.5.2 Détermination du module élastique

Des mesures précédentes, nous avons tiré la variation du module élastique en fonction de la concentration, comme le montre la Figure 6. Nous constatons que le module varie très rapidement avec

la concentration volumique en argile, en suivant une loi de variation de type puissance :

$$G_0 = 1,54 \cdot 10^8 \phi_v^{3,73} \quad (2)$$

Comme Piau et al. [16] et Pignon et al. [17], nous retrouvons par cette relation le comportement de gel de nos suspensions.

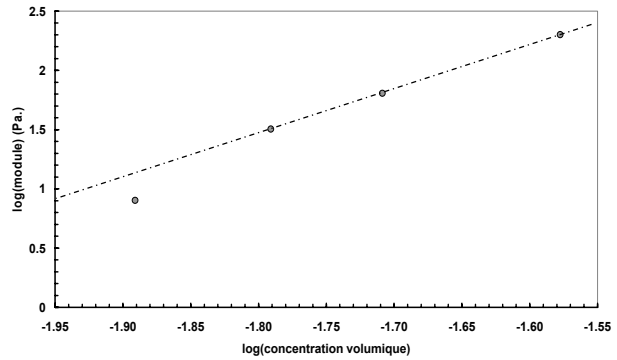


Figure 6. Variation du module élastique des suspensions de bentonite stabilisées en fonction de la concentration volumique de bentonite à 20°C.

3.5.3 Détermination de la contrainte seuil

Une façon simple de déterminer la contrainte critique, à partir de laquelle il y a rupture du réseau formé par les particules, est de réaliser des balayages en contrainte. Comme l'ont montré Schmitt et al. [18], la contrainte critique est indépendante de la fréquence. Cette expérience consiste à mesurer en dynamique la variation du module de cisailment complexe, à une fréquence donnée, pour différentes contraintes sur un rhéomètre à contrainte imposée.

La Figure 7 présente la variation des parties réelle et imaginaire du module complexe de cisailment, à une fréquence angulaire de 1 rad/s, en fonction de la contrainte.

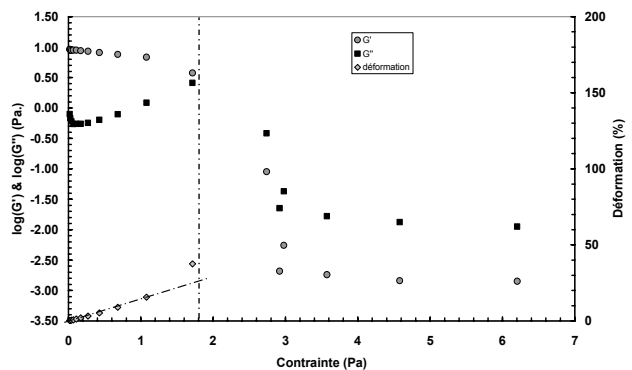


Figure 7. Variation du module complexe de cisailment ($\omega = 1$ rad/s) en fonction de la contrainte de cisailment pour une suspension à 4 % de bentonite à 20°C.

Nous constatons que, pour des contraintes inférieures à une contrainte critique (visualisée par

un trait vertical en pointillés), le comportement de la solution est celui d'un solide viscoélastique. Puis, au dessus de cette contrainte critique, les modules de perte et élastique s'effondrent brutalement et la solution présente un comportement de liquide viscoélastique. Nous voyons également que, tant que la suspension a un comportement de solide viscoélastique, la déformation varie linéairement avec la contrainte, puis, au voisinage de la contrainte critique, la déformation diverge, soulignant la transition solide/liquide. Ce type d'expérience a été répété avec les concentrations de 5, 6 et 8 %.

De façon générale, on note que la contrainte critique augmente avec la concentration de bentonite dans l'eau. Sur la Figure 8, nous présentons la variation du logarithme de la contrainte limite en fonction du logarithme de la concentration volumique de bentonite.

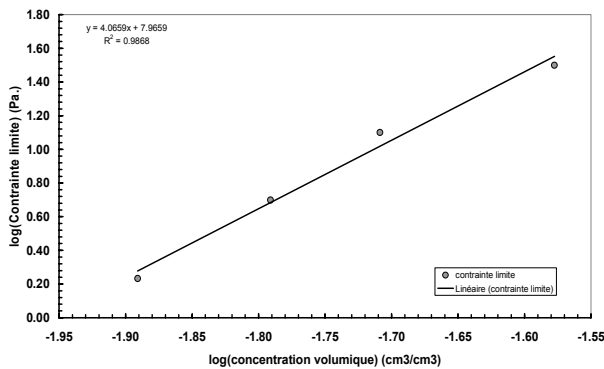


Figure 8. Variation de la contrainte limite avec la concentration volumique de bentonite dans les suspensions.

Comme Piau et al. [16] et Pignon et al. [17], nous constatons que la contrainte critique suit une loi puissance de la forme :

$$\sigma_l = 0,92 \cdot 10^8 \phi_v^{3,5 \pm 0,5} \quad (3)$$

3.5.4 Suivi cinétique

Après avoir déstructuré les suspensions de bentonite avec le balayage en contrainte, nous avons entrepris de mesurer la variation du module complexe de cisaillement G^* à $\omega = 1$ rad/s en fonction du temps, pour des déformations de l'ordre de 10%, afin de suivre la restructuration et le recouvrement des propriétés élastiques des suspensions. Pour la suspension à 8 %, nous constatons que le module visqueux présente une certaine périodicité, tout en demeurant proche d'une valeur moyenne constante (Fig. 9). Ceci rappelle le phénomène de résonance acoustique décrit par Kaldasch et al. [19]. Le module élastique évolue très peu. Le temps de structuration est très rapide. Nous observons simplement une

évolution de la consistance d'un système gélifié, avec une augmentation de son module élastique de 100 à 200 Pa.

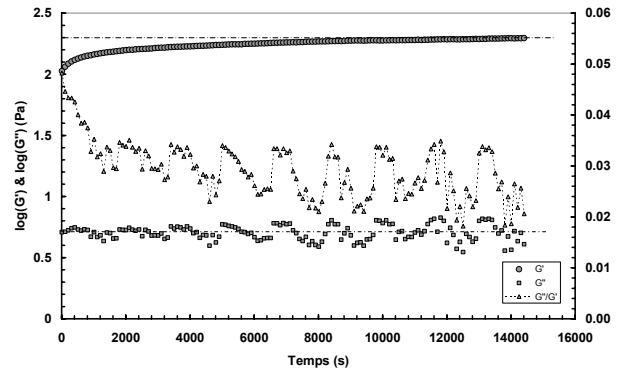


Figure 9. Suivi cinétique de la suspension à 8% de bentonite à 23°C.

Le comportement de la suspension à 6 % est similaire à celui de la suspension à 8 %. Le gel de départ a un module élastique de 7 Pa. Après arrangement, le module du gel tend vers 64 Pa.

La suspension à 5 % présente une évolution d'un liquide vers un gel, avec un point de croisement des courbes G' et G'' en fonction du temps (« point de gel ») (Fig. 10). Au-delà de 16 s, cette suspension a un comportement de solide viscoélastique. Son module élastique passe de 0,47 Pa à 32 Pa.

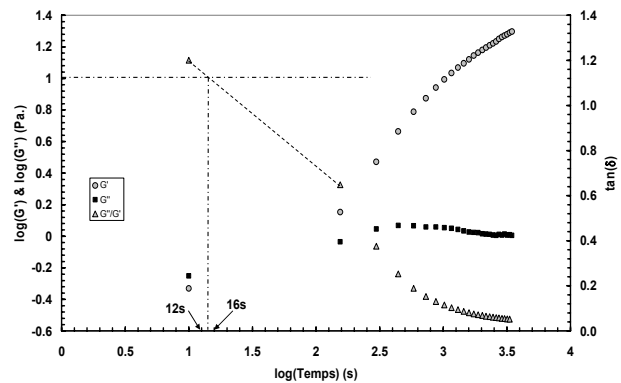


Figure 10. Suivi cinétique de la suspension à 5 % de bentonite à 23°C.

Enfin, la suspension à 4 % de bentonite, comme la concentration à 5 %, présente une transition liquide viscoélastique/solide viscoélastique pour un temps de 875 s. Son module élastique passe de 0,01 Pa à 8 Pa.

Nota : Il faut souligner que différentes définitions du temps de gélification ont été proposées : l'une d'elle [20] consiste à identifier le temps de gélification au temps où $G' = G''$. Cependant, cet instant dépend de la fréquence. Le critère $G' = G''$, qui est couramment utilisé à cause de sa facilité de mise en œuvre, ne possède donc pas de signification intrinsèque. Il

fournit néanmoins un ordre de grandeur du temps de gélification. Ainsi, les temps de gel de nos suspensions croissent de façon très rapide avec la concentration volumique.

Remarques :

- nous constatons que la cinétique de structuration est beaucoup plus significative pour les concentrations faibles. En effet, le rapport entre G' final et G' initial décroît inversement à la concentration de la suspension (il est d'environ 1000 pour 4 % et 2 pour 8 %).

- la durée du test de cinétique (4 heures dans notre cas) ne permet pas d'atteindre totalement la stabilité (G' et G'' indépendants du temps).

- le module visqueux demeure instable pour les suspensions les plus concentrées (6 et 8 %) pendant le suivi cinétique (4 heures) [5].

4. Modélisation de $G^*(\omega)$

Alderman et al. [21] ont montré, en travaillant sur une série de suspensions de bentonite, que la contrainte seuil et le module élastique suivaient des lois puissance de la forme ϕ_v^x , avec x approximativement égal à 3 pour la contrainte seuil et 4 pour le module élastique. Pignon et al. [17] ont relié l'exposant x à la dimension fractale du réseau de particules. Les analyses des résultats de rhéologie sur les suspensions de bentonite étudiées dans ce travail montrent que le module élastique G_0 des suspensions stabilisées et les contraintes limites σ_l suivent les lois d'échelle suivantes :

$$\sigma_l = 0,92 \cdot 10^8 \phi_v^{3,5 \pm 0,5} \quad \text{et} \quad G_0 = 1,54 \cdot 10^8 \phi_v^{3,73}$$

Piau et al. [16], en utilisant un modèle basé sur la notion d'objets fractals semi-dilués, ont permis d'interpréter la rhéologie d'une suspension. Ce modèle conduit aux résultats suivants :

$$\sigma_0 \sim \phi_v^{4/(3-D)} \quad (4)$$

$$G_0 \sim \phi_v^{5/(3-D)} \quad (5)$$

D étant la dimension fractale de la structure.

Dans notre cas :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{4}{3-D} = 3,5 \pm 0,5 \\ \frac{5}{3-D} = 3,7 \end{array} \right\} \Rightarrow D = 1,74 \pm 0,08 \quad (6)$$

Pour Pignon et al. [10], cette dimension suggère des agrégats très compacts de dimension micrométrique.

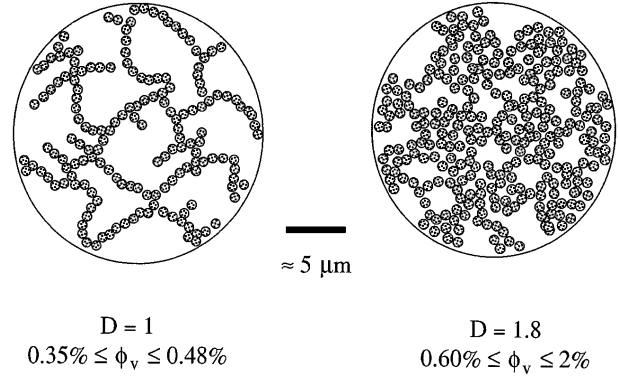


Figure 11. Structure fractale des agrégats [17]

4.1 Modélisation du module complexe

Plusieurs auteurs [16, 17, 22, 23], pour des systèmes colloïdaux très différents, ont montré que le module de conservation G' reste constant aux basses fréquences dans une expérience dynamique de balayage en fréquence. Ils associent ce résultat à un comportement de « gel ». Piau et al. [16] ont relié ce module à la dimension fractale de structures formées par les particules colloïdales. En effet, d'après Winter et Chambon [24], le module complexe de cisaillement au point de gel, pour une pulsation ω , peut se mettre sous la forme suivante :

$$\begin{cases} G'(\omega) \propto \omega^n \\ G''(\omega) \propto \omega^n \end{cases} \quad (7)$$

Ces évolutions des modules de perte et de conservation au point de gel traduisent une évolution du module de relaxation en loi puissance de la forme suivante :

$$G(t) = S t^{-n} \quad (8)$$

où n est appelé exposant de relaxation et S est un paramètre appelé amplitude de gel. Les valeurs de n sont comprises entre 0 et 1.

Les travaux de Friedrich et al. [25, 26] ont permis d'étendre la description proposée par Winter et Chambon. Friedrich et al. ont proposé une fonction de relaxation étendue qui permet de décrire l'évolution des propriétés viscoélastiques d'un système au cours de la gélification sous la forme :

$$G(t) = S t^{-n} \exp(-t / \tau_0) + G_0 \quad (9)$$

Le terme exponentiel décrit les phénomènes de relaxation de la phase sol en considérant un liquide de type Maxwell avec un temps de relaxation moyen τ_0 . Ce temps évolue au cours de la gélification. À l'approche de la transition sol-gel, ce temps diverge pour devenir infini. Le terme exponentiel tend alors vers 1 et l'on retrouve la relation de Winter et al.

(Eq. (8)). Après la transition, l'état gel est caractérisé par un module de relaxation d'équilibre G_0 .

D'après l'équation (9), après le temps de gélification, les parties réelle et imaginaire s'écrivent sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= S\Gamma(1-n) \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right)\omega^n + G_0 \\ G''(\omega) &= S\Gamma(1-n) \sin\left(n\frac{\pi}{2}\right)\omega^n \end{aligned} \quad (10)$$

où Γ est la fonction gamma. À partir des équations (10), on obtient :

$$\frac{G''(\omega)}{G'(\omega) - G_0} = \tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) \quad (11)$$

Cette dernière équation montre que, au-dessus du temps de gélification, le rapport des modules est une constante. Ainsi, si l'on trace G'' en fonction de G' , on doit obtenir une droite de pente $\tan(n\pi/2)$ qui ne passe pas par l'origine (ce que nous avons obtenu précédemment).

Concernant l'exposant de relaxation, Muthumakar [27] propose une relation entre la dimension fractale du gel D et cet exposant. En négligeant les effets de volume exclu pour les amas, l'expression de n en fonction de la dimension fractale, dans un espace à 3 dimensions, est la suivante :

$$n = \frac{3}{2} \left(\frac{5-2D}{5-D} \right) \quad (12)$$

4.4 Application à nos suspensions

Connaissant D (Eq. (6)), nous pouvons maintenant calculer le module complexe en fonction du temps pour les différentes suspensions de notre étude. Dans un premier temps, nous allons légèrement modifier les équations (10) car, dans notre cas, sur le module de perte apparaît une constante qui montre que ces matériaux se comportent comme des solides viscoélastiques aux basses fréquences. Les équations (10) deviennent :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= S\Gamma(1-n) \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right)\omega^n + G_0' \\ G''(\omega) &= S\Gamma(1-n) \sin\left(n\frac{\pi}{2}\right)\omega^n + G_0'' \end{aligned} \quad (13)$$

A partir de ces équations, il est possible de déterminer la tangente de perte et l'équation (11) devient :

$$\frac{G''(\omega) - G_0''}{G'(\omega) - G_0'} = \tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) \quad (14)$$

D'où l'expression de G'' en fonction de G' :

$$G''(\omega) = \tan\left(n\frac{\pi}{2}\right)G'(\omega) - G_0' \tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) + G_0'' \quad (15)$$

Au paragraphe 3.5.1, nous avons exprimé les parties imaginaires en fonction des parties réelles du module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$. Pour toutes les concentrations étudiées (4, 5, 6 et 8 %), nous avons obtenu une pente unique égale à 0,5, soit $\tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) = 0,5$. De ce résultat, il est possible de déduire l'exposant de relaxation qui vaut alors 0,295. Cette valeur est loin de celle que l'on peut déduire de la dimension fractale des agrégats. Par ailleurs, n peut être aussi déterminé, connaissant la dimension fractale des agrégats (dans notre cas $D = 1,8$), en utilisant l'équation (12), ce qui donne $n = 0,656$. Cette apparente incompatibilité nous amène à poser le problème sous une autre forme.

Pour nous laisser plus de liberté, nous avons dû exprimer G' et G'' de la façon suivante :

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= A \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right)\omega^n + G_0' \\ G''(\omega) &= B \sin\left(n\frac{\pi}{2}\right)\omega^n + G_0'' \end{aligned} \quad (16)$$

Les Figures 12 et 13 montrent une très bonne corrélation entre ce modèle (équations (16)) et l'expérience. Les valeurs de A , B , G_0' et G_0'' ajustées sont reportées dans le Tableau 4.

Concentration massique (%)	A (Pa.s ⁿ)	B (Pa.s ⁿ)	G_0' (Pa)	G_0'' (Pa)
4	0,681	0,203	7,48	0,51
5	1,132	0,342	30,90	1,00
6	1,185	0,469	62,30	1,50
8	2,127	0,610	197,17	4,26

Tableau 4. Paramètre du modèle en fonction de la concentration

Remarque : nous constatons que le rapport de B sur A est une constante telle que :

$$\frac{B}{A} \tan\left(n\frac{\pi}{2}\right) \approx 0,5$$

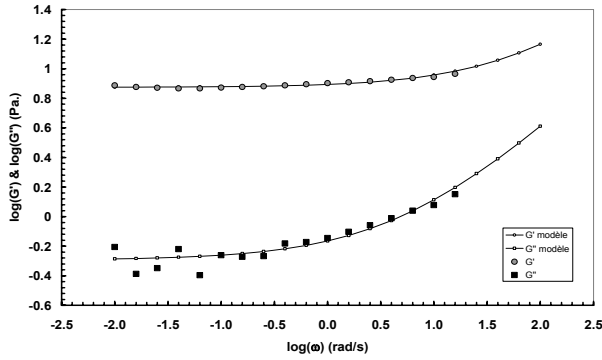


Figure 12. Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence pour une suspension à 4 % de bentonite à 23°C

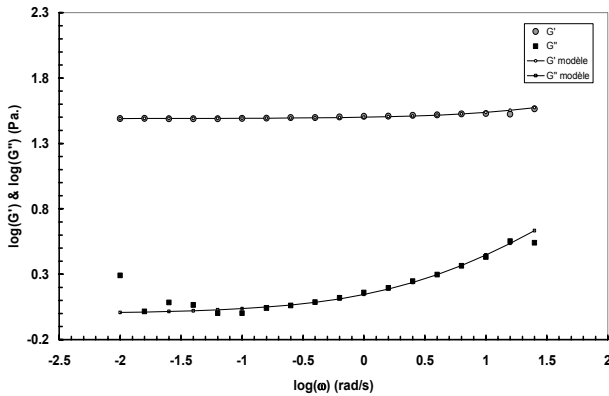


Figure 13. Variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence pour une suspension à 5 % de bentonite à 23°C

Ceci nous ramène à une force de gel que l'on peut calculer par la relation suivante :

$$S \approx \frac{A}{\Gamma(1-n)} \quad (17)$$

Cette force de gel varie linéairement avec A . Enfin, d'après Izuka et Winter [28], la force du gel est liée au module et à un temps caractéristique λ_0 , qui correspond au plus petit temps de la distribution en loi puissance, donc le temps de relaxation de la particule d'argile. Connaissant le coefficient de diffusion des particules d'argile ($D_{dif} = 6 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$) et leur taille ($a = 400 \text{ nm}$), il est possible de calculer le temps nécessaire pour qu'elles se déplacent d'une distance moyenne égale à leur taille :

$$\lambda_D = a^2 / D_{dif} \quad (18)$$

Dans le Tableau 5, nous avons reporté ces deux temps. D'une part, nous constatons que $\lambda_0 = \lambda_D$. D'autre part, il était normal, par rapport à notre hypothèse, de trouver un temps unique, indépendant de la concentration.

	S		λ_0	λ_D
ϕ_v	(Pa.s ⁿ)	S/A	(s)	(s)
0,0128	0,274	0,402	0,250	0,266
0,0162	0,456	0,402	0,250	0,266
0,0196	0,492	0,415	0,262	0,266
0,0265	0,854	0,401	0,249	0,266

Tableau 5. Variation des temps caractéristiques de relaxation en fonction de la concentration

Enfin, si le temps caractéristique du gel est de 0,25 s, il est naturel, au niveau de la spectroscopie mécanique (balayage en fréquence), de voir les modules G' et G'' augmenter pour des fréquences supérieures à l'inverse de ce temps.

5 Conclusion

Ce travail porte sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite, pour diverses concentrations massiques (2, 4, 5, 6 et 8 %). Nous nous sommes intéressés à la viscoélasticité linéaire, avec pour objectif de faire le lien entre la structure fractale des ces suspensions et la variation de leurs modules complexes de cisaillement $G^*(\omega)$.

Après avoir caractérisé la bentonite de notre étude en DRX, nous avons entamé une étude complète des suspensions qui nous a permis de mettre au point un protocole expérimental rhéologique robuste et en accord avec ceux décrits dans la littérature. Nous nous sommes, dans cet article, focalisés plus particulièrement sur le pH et la masse volumique.

Ensuite, par diffusion de la lumière, nous avons déterminé la taille des particules et leur coefficient de diffusion. Ceci nous a permis d'en déduire le temps de relaxation caractéristique des suspensions qui s'avère être indépendant de la concentration et uniquement lié à la diffusion de la particule constitutive.

Enfin, du point de vue du comportement rhéométrique, nous avons montré que le module élastique aux basses fréquences et la contrainte seuil varient en fonction de la concentration volumique de bentonite dans l'eau, en suivant une loi puissance liée à la dimension fractale du réseau formé par les particules d'argile. L'ensemble des résultats acquis dans cette étude et les connaissances de la littérature sur des systèmes similaires nous permettent de proposer une interprétation de la structure : les suspensions de bentonites, dans les domaines de fractions volumiques étudiés, forment des gels hétérogènes, constitués de zones denses constitutives d'une organisation de type fractale avec une

dimension fractale $D = 1,8 \pm 0,2$. La taille des agrégats a été évaluée à $0,67 \mu\text{m}$. La modélisation du comportement rhéologique aux petites déformations, a montré que, connaissant la dimension fractale d'une suspension de bentonite, il était possible de déterminer son comportement rhéologique en terme de variation du module complexe en fonction de la fréquence.

Remerciement

Nous remercions le Professeur Lazhar Benyahia pour les discussions très enrichissantes sur la fractalité.

Bibliographie

- [1] E.A. Ferreiro, A.K. Kelmy, Partial molar volumes of calcium Montmorillonite, *Clay Minerals*, 9, 177-191 (1971).
- [2] P.F. Luckham, S. Rossi, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 82, 43-92 (1999).
- [3] I.C. Callaghan, R. H. Ottewill, Interparticle forces in montmorillonite gels, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 57, 110-118 (1974).
- [4] H. Van Olphen, Internal mutual flocculation in clay suspension, *J. Colloid Interf. Sci.*, 19, 313-322 (1964).
- [5] H.C.H. Darley, G.R. Gray, *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, 5th ed., Gulf Company, Texas, 643 pp (1988).
- [6] H. Vali, L. Bachmann, Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions, *J. Colloid Interf. Sci.*, 126, 278-291 (1988).
- [7] A. Weiss, R. Frank, Über den Bau der Gerüste in thixotropen Gelen, *Z. Naturforsch.* 16b, 141-142 (1961).
- [8] U. Brandenburg, G. Lagaly, Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions, *Appl. Clay Sci.*, 3, 263-279 (1988).
- [9] R.G. De Kretser, P. J. Scale, D. V. Boger, Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions, *Colloids Surf.*, A 137, 307-318 (1998).
- [10] F. Pignon, A. Magnin, J-M Piau, Thixotropic behavior of clay dispersions: combinations of scattering and rheometric techniques, *J. Rheol.*, 42, 1349-1373 (1998).
- [11] R.K. Khandal, T.F. Tadros, Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.*, 125, 122-128 (1988).
- [12] M. Benna, N. Kbir-Arighuib, A. Magnin, F. Bergaya, Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, 218, 442-455 (1999).
- [13] S. Abend, G. Lagaly, Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions, *Appl. Clay Sci.*, 16, 201-227 (2000).
- [14] J.D.G. Durán, M.M. Ramos-Tejada, F.J. Arroyo, F. Gonzalez-Caballero, Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.*, 229, 107-117 (2000).
- [15] E. Tombácz, M. Szekeres, Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes, *Appl. Clay Sci.*, 27, 75-94 (2004).
- [16] J.M. Piau, M. Dorget, J.F. Paliarne, Shear elasticity and yield stress of silica-silicone physical gels: fractal approach. *J. Rheol.*, 42, 305-314 (1999).
- [17] F. Pignon, J-M Piau, A. Magnin, Structure and pertinent length scale of a discotic clay gel, *Phys. Rev. Letters*, 17 (1996).
- [18] G. Schmitt, A.I. Nakatami, C.C. Han, Rheology and flow-birefringence from viscoelastic polymer-clay solutions, *Rheol. Acta*, 41, 45-54 (2002).
- [19] J. Kaldasch, J. Laven, H.N. Stein, Shear thickening as a consequence of an acoustic resonance in shear colloidal crystals, *J. Rheol.*, 42, 1285-1301 (1998).
- [20] C.Y.M. Tung, P.J. Dynes, Relationship between viscoelastic systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 569-574 (1982).
- [21] N.J. Alderman, G.H. Meeten, J.D. Sherwood, Vane rheometry of bentonite gels, *J. Non Newt. Fluid Mech.*, 39, 291-310 (1991).
- [22] C.O. Osuji, C. Kim, D.A. Weitz, Shear thickening and scaling of the elastic modulus in a fractal colloidal system with attractive interactions, *Phys. Review E*, 77, 060402, 1-4 (2008).
- [23] U. Cartalos, P. Baylocq, J. Lecourtier, J.-M. Piau, Caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile-polymère, application aux fluides de forage, *Rev. IFP*, 52, 285-297 (1997).
- [24] H.H. Winter, F. Chambon, Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point, *J. Rheol.*, 30, 367 (1986).
- [25] C. Friedrich, L. Heymann, Extension of a model for crosslinking polymer at the gel point, *J. Rheol.*, 32, 235-241 (1988).
- [26] C. Friedrich, L. Heymann, H.R. Berger, Evolution of time constants during sol-gel transition, *Rheol. Acta*, 28, 535-539 (1989).
- [27] M. Muthukumar, Screening effect on viscoelasticity near the gel point, *Macromol.*, 22, 4656-4658 (1989).
- [28] A. Izuka, H.H. Winter, T. Hashimoto, Molecular weight dependence of viscoelasticity of polycaprolactone critical gels, *Macromol.*, 25, 2422-2428 (1992).

Modelling of complex shear modulus of bentonite suspensions

In this work, we studied the rheological behaviour of bentonite suspensions for various concentrations (2, 4, 5, 6 and 8 wt %). This work was focused on linear viscoelasticity. Our objective was to establish the link between the structure of these suspensions and their rheological behaviour. From the fractal dimension of the gel which has been formed by the interaction between the clay particles in the bentonite suspensions, we have modelled the variation of their complex shear modulus as a function of frequency.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com



International Communications in Heat and Mass Transfer 33 (2006) 780–789

International Communications in
**HEAT and MASS
TRANSFER**

www.elsevier.com/locate/ichmt

Finite element study of mixed convection for non-Newtonian fluid between two coaxial rotating cylinders [☆]

M. Amoura ^a, N. Zeraibi ^{b,*}, A. Smati ^b, M. Gareche ^b

^a *Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Faculté de Physique, Dépt. Energétique, B.P. 32 El-Alia, bab-Ezzouar, 16111, Alger, Algeria*

^b *Université de Boumerdes, Faculté des hydrocarbures dépt. Transport et équipement, 35000 Avenue de l'indépendance, Boumerdes, Algeria*
Available online 29 March 2006

Abstract

In this work, we present a numerical simulation of the flow characteristics and the heat transfer mechanism of a non-Newtonian fluid in an annular space between two coaxial rotating cylinders. The Carreau stress–strain relation was adopted to model the rheological fluid behaviour. The problem is studied when the heated inner cylinder rotates around the common axis with constant angular velocity and the cooled outer cylinder is at the rest. The horizontal endplates are assumed adiabatic. The governing equations are solved using mixed finite elements method. The effects of the different parameters on the heat transfer and on the flow are examined. These parameters are the Reynolds (Re), the Grashof (Gr) and the Weissenberg numbers (W_e), and the flow index (n). The results of the natural, forced and mixed convections are presented and discussed.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Mixed convection; Non-Newtonian fluid; Finite element; Grashof number; Nusselt number

1. Introduction

The laminar flow and the heat transfer of a non-Newtonian fluid between rotating concentric annulus are encountered in a large number of industrial processes as the catalytic chemical reactors [1], the filtration devices [2], the blood plasmaphoresis devices [3], the plant cell bioreactors [4] and the liquid–liquid extractors [5].

The convective heat transfer mechanisms of the non-Newtonian fluids are the subject of considerable works and are well understood today. The mixed convection between two concentric horizontal cylinders is reported in references [6–8]. A survey of laminar flow of non-Newtonian fluids in a rotating concentric annulus has been reported by Batra and Eissa [9]. Flow of a Casson and Robertson–Stiff fluids between two rotating cylinder has been investigated by Batra and Eissa [10,11]. Kouitat et al. [12] investigated theoretically and numerically the laminar Couette at the start-up stage of the fluid motion within a coaxial cylinder viscosimeter. For a Carreau model, Khellaf and Lauriat [13] studied numerically the heat transfer between two rotating concentric vertical cylinders. A great deal of theoretical and numerical works dealing with flow and associated heat transfer characteristics of natural and mixed convection in annuli between two isothermal concentric cylinders are reported in the cited literature [13–18].

[☆] Communicated by W.J. Minkowycz.

* Corresponding author.

E-mail address: no_zeraibi@yahoo.fr (N. Zeraibi).

In this study, we present a numerical simulation of the flow and the heat transfer of non-Newtonian fluid enclosed between two concentric cylinders with a fluid whose rheological behavior may be described by the shifted Carreau model (or modified power law model). In comparison with the Newtonian case, this model involves four additional parameters, namely the zero — and infinite — shear-rate viscosities (μ_0 and μ_∞ , respectively), the relaxation time of the fluid, λ , which describes the transition to a constant viscosity in the limit of zero shear rate, and the index of structure, n , which is a measure of the degree of a non-Newtonian behaviour. We consider here that the inner cylinder is rotated and the outer cylinder is at rest. A computational code applied to the problem of fluid mechanics and the heat transfer by use of the finite elements method is developed. This code is validated by comparison with results reported in the literature. This computational code takes into account the non-Newtonian effects.

2. Problem formulation

The geometry under investigation is shown in Fig. 1. We consider two coaxial cylinders with a finite length H . The inner cylinder, of radius r_i , is in rotation at constant angular velocity Ω , it is maintained at a hot uniform temperature T_h . The outer cylinder of radius r_e is at rest and at a cold temperature T_c .

The flow is assumed to be laminar, incompressible and axisymmetric. Non-Newtonian effects are considered for fluids obeying the Carreau constitutive relationship:

$$\eta = \frac{\mu - \mu_\infty}{\mu_0 - \mu_\infty} = (1 + \lambda^2 \dot{\gamma}^2)^{\frac{n-1}{2}} \quad (1)$$

where μ_0 is the viscosity at low shear rate, μ_∞ is the viscosity at high shear rate, λ is the time constant, n is the power law index, and $\dot{\gamma}$ is the shear rate. It is given by:

$$\dot{\gamma} = 2 \left[\left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{v}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \right] + \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{w}{r} \right) \right]^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 \quad (2)$$

In the following, it is assumed that the parameters of this constitutive equation do not vary with temperature. For many concentrated polymer solutions and melts, it can be assumed that $\mu_\infty \ll \mu_0$ [19]. So, μ_∞ is neglected here.

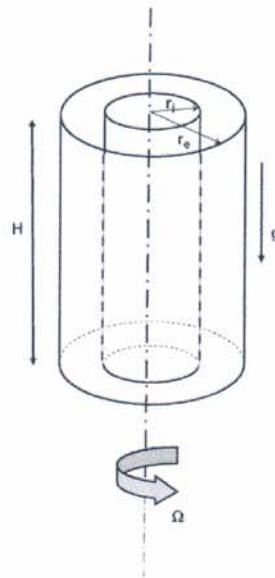


Fig. 1. Geometry of the problem.

η represents the dimensionless apparent viscosity. The fluid is Newtonian for $n=1$, and the shear thinning behaviour becomes more significant where n becoming smaller.

The dimensionless form of the governing equations can be obtained by use of dimensionless variables defined as :

$$Z = \frac{z}{r_e - r_i}, R = \frac{r}{r_e - r_i}, U = \frac{u}{\Omega r_i}, V = \frac{v}{\Omega r_i}, W = \frac{w}{\Omega r_i}, \theta = \frac{T - T_c}{T_h - T_c} \quad (3)$$

Variables u, v and w are the velocity components in the z, r direction and azimuthal velocity. T is the temperature. The dimensionless deformation rate is the ratio $\frac{\Omega r_i}{r_e - r_i}$.

In dimensionless form, the relationship (1) is written as follow:

$$\eta = \left(1 + W_e^2 \dot{\gamma}\right)^{\frac{n-1}{2}} \quad (4)$$

where the flow index n and the Weissenberg number W_e , describe the rheological property of the fluid.

On the basis of the dimensionless variables defined in Eq. (3), the non-dimensional form of the conservation of mass, momentum and energy equations are:

$$\frac{\partial V}{\partial R} + \frac{V}{R} + \frac{\partial U}{\partial Z} = 0 \quad (5)$$

$$\left(V \frac{\partial V}{\partial R} + U \frac{\partial V}{\partial Z} - \frac{W^2}{R} \right) = -\frac{\partial P}{\partial R} + \frac{1}{Re} \left\{ \frac{1}{R} \left[\frac{\partial (2R\eta \frac{\partial V}{\partial R})}{\partial R} \right] - \frac{\eta V}{R^2} + \frac{\partial}{\partial Z} \left[\eta \left(\frac{\partial U}{\partial R} + \frac{\partial V}{\partial Z} \right) \right] \right\} \quad (6)$$

$$\left(V \frac{\partial U}{\partial R} + U \frac{\partial U}{\partial Z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial Z} + \frac{1}{Re} \left\{ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left[R\eta \left(\frac{\partial U}{\partial R} + \frac{\partial V}{\partial Z} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial Z} \left(2\eta \frac{\partial U}{\partial Z} \right) \right\} + \frac{Gr}{Re^2} \theta \quad (7)$$

$$\left(V \frac{\partial W}{\partial R} + U \frac{\partial W}{\partial Z} + \frac{WV}{R} \right) = \frac{1}{Re} \left\{ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R\eta \frac{\partial W}{\partial R} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left(\eta \frac{\partial W}{\partial Z} \right) - \eta \frac{W}{R^2} \right\} \quad (8)$$

$$\left(V \frac{\partial \theta}{\partial R} + U \frac{\partial \theta}{\partial Z} \right) = \frac{1}{Re Pr} \left\{ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \theta}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} \right\} \quad (9)$$

The dimensionless boundary conditions in this case of this geometry are:

$$W = 1, U = V = 0, \theta_1 \quad \text{at the inner cylinder}$$

$$W = 0, U = V = 0, \theta_2 \quad \text{at the outer cylinder}$$

$$W = U = V = 0 \text{ and } \frac{\partial \theta}{\partial Z} = 0 \quad \text{at the horizontal endwalls.}$$

The problem is characterized by the following parameters of similarity; Prandtl number $Pr = \frac{\mu_0 c_p}{k}$, Reynolds number $Re = \frac{\Omega r_i (r_e - r_i) \rho}{\mu_0}$, Weissenberg $W_e = \frac{\Omega r_i}{r_e - r_i} \lambda$, Grashof number $Gr = \frac{g \beta (T_h - T_c) (r_e - r_i)^3 \lambda}{\mu_0^2}$, (or Rayleigh number $Ra = Gr Pr$).

3. Numerical resolution

When simulating an incompressible fluid flow, we demand that divergence-free discrete velocities be attainable. Attempts to ensure that the fluid flow is everywhere and always incompressible have dominated the subject of computational fluid dynamics. We analyse Eqs. ((5)–(7)) by using a mixed formulation rather than by using a segregated approach so that the mass and momentum conservations can be simultaneously coupled. The pressure in the incompressible Navier–Stokes equations serves as a Lagrangian multiplier. As a result, accurate predicted discrete solenoidal velocities may accompany a non-smooth pressure. Legitimate choice of finite element trial spaces for primitive variables is thus of importance because the mixed finite

element method is subject to the LBB (Ladyzhenskaya–Babuska–Brezzi) stability condition. To retain a sufficiently smooth solution for the investigated elliptic system (5–7), we take an element free of the LBB stability constraint into consideration. By substituting the well-paired bilinear interpolation function for the pressure and the biquadratic interpolation function for the velocities into the weighted residual statement of (5–7), we can derive the following matrix equations along with bilinear test function for the mass conservation equation:

$$[C]\{U_n\} + [K]\{U_n\} = \{F\} \tag{10}$$

where

$$\{U_n\} = \begin{Bmatrix} U_j \\ V_j \\ P_j \end{Bmatrix}, \{F\} = \begin{Bmatrix} F_u \\ F_v \\ 0 \end{Bmatrix} \tag{11a, b}$$

and

$$F_u = - \int \int N_i \left(\frac{W^2}{R} \right) RdRdZ, \quad F_v = - \int \int \frac{Gr}{Re^2} N_i(\theta) RdRdZ \tag{12a, b}$$

The matrixes [C] and [K] are organized in the following way:

$$[C] = \begin{bmatrix} C(u) & 0 & 0 \\ 0 & C(u) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, [K] = \begin{bmatrix} \bar{K}_{11} & K_{12} & -Q_1 \\ K_{21} & \bar{K}_{22} & -Q_2 \\ -Q_1^T & -Q_2^T & 0 \end{bmatrix} \tag{13a, b}$$

where

$$C(u) = \int \int N_i \left(U \frac{\partial N_j}{\partial Z} + V \frac{\partial N_j}{\partial R} \right) RdRdZ \tag{14}$$

$$\bar{K}_{11} = 2K_{11} + K_{22}, K_{22} = \bar{K}_{11} + 2K_{22} \tag{15a, b}$$

$$Q_1 = \int \int M_i \frac{\partial N_j}{\partial Z} RdRdZ, \quad Q_2 = \int \int M_i \frac{\partial N_j}{\partial R} RdRdZ \tag{16a, b}$$

and

$$K_{11} = \int \int \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial N_i}{\partial Z} \frac{\partial N_j}{\partial Z} \right) RdRdZ \tag{17}$$

$$K_{11} = \int \int \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial N_i}{\partial R} \frac{\partial N_j}{\partial R} \right) RdRdZ \tag{18}$$

Again the finite-element technique and Galerkin’s principle can be used for solving the rotating velocity and the energy equation. The following matrix Eq. ((19) and (23)) can be obtained by adopting the same approach as outlined previously

$$N(W)W + K_W W = F \tag{19}$$

Where

W is the azimuthal velocity

And

$$N(W) = \int \int N_i \left(V \frac{\partial N_j}{\partial R} + U \frac{\partial N_j}{\partial Z} + \frac{VN_j}{R} \right) RdRdZ \tag{20}$$

$$K_w = \int \int \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial N_i}{\partial R} \frac{\partial N_j}{\partial R} + \frac{N_i N_j}{R^2} + \frac{\partial N_i}{\partial Z} \frac{\partial N_j}{\partial Z} \right) RdRdZ \quad (21)$$

$$F = 0 \quad (22)$$

$$N(\theta)\theta + K\theta = F \quad (23)$$

where

$$N(\theta) = \int \int N_i \left(V \frac{\partial N_j}{\partial R} + U \frac{\partial N_j}{\partial Z} \right) RdRdZ \quad (24)$$

$$K = \frac{1}{RePr} \int \int \left(\frac{\partial N_i}{\partial R} \frac{\partial N_j}{\partial R} + \frac{\partial N_i}{\partial Z} \frac{\partial N_j}{\partial Z} \right) RdRdZ \quad (25)$$

and N_i is the shape functions of the 9-node quadrilateral element and M_i is shape functions of the 4-node quadrilateral element.

3.1. Calculation of the stream function and Nusselt number

The quantities of interest in the present problem are also the stream function and the Nusselt number. These can be calculated a posteriori once the solution for the velocity and temperature fields has been obtained.

The distribution of the stream function Ψ can be obtained via the velocity field by solving separately the Poisson equation subject to the boundary condition $\Psi=0$ on all walls:

$$\begin{cases} U = \frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial R} \\ V = -\frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial Z} \end{cases} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial R^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial R} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial Z^2} = -R \left(\frac{\partial V}{\partial Z} - \frac{\partial U}{\partial R} \right) \quad (26a, b)$$

The mean Nusselt number is defined as the ratio of heat flux crossed through the total cylindrical surface of radius r to the conduction heat flux:

$$Nu = \frac{r}{AR} \ln \frac{r_e}{r_i} \int_0^K \left(-\frac{\partial \theta}{\partial Z} + U\theta \right) dZ \quad (27)$$

where $AR = \frac{H}{r_e - r_i}$ and $K = \frac{r_e}{r_i}$.

Although a Newton–Raphson iterative scheme would be recommended for the solution of nonlinear system of equations, here we have used a direct substitution scheme (Picard method), sometimes with underrelaxation to accelerate convergence. This avoids calculating the Jacobian which can be time consuming, and it also enjoys a wider convergence range. The solution process starts from the Newtonian field ($n=1$), which is used to obtain first approximation.

4. Results and discussion

Calculations were performed with two grids, one having 400 elements, 1681 nodes, and 3803 unknown degrees of freedom and another denser having 900 elements, 3721 nodes, and 8403 degrees of freedom. The results were virtually identical and thus mesh independent.

The convergence criterion used here is that the maximum relative change in dependant variables between successive Newton iterations is less than 10^{-5} . All the calculations have been conducted for a fluid with $Pr=5$, corresponding to the dilute solutions of a polymer in water, the geometry of the annulus is fixed at $AR=1$ and $K=2$.

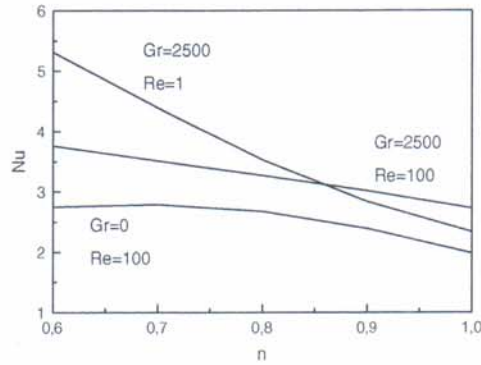


Fig. 2. Average Nusselt number as a function of the flow index.

Furthermore, in order to validate the numerical code used for the present study, the steady-state solutions obtained as time-asymptotic solutions for an untilted square cavity with differentially heated sidewalls and adiabatic top and bottom walls, have been compared with the benchmark results by De Vahl Davis [20]. In particular, the average Nusselt numbers obtained at Rayleigh numbers in the range between 10^4 and 10^5 , and the maximum horizontal and vertical velocity components on the vertical and horizontal midplanes of the enclosure, have been found to be within 1–3% of the benchmark data.

4.1. Effects of the flow index

The Fig. 2 displays the variations of the mean Nusselt number as a function of the flow index for various Reynolds and Grashof numbers. The Weissenberg number is fixed at $W_e = 10$.

At a very low rotation velocity of the inner cylinder ($Re = 1$), where the natural convection dominates at $Gr = 2500$, the Nusselt number decreases when the flow index increases from $n = 0.6$ to 1. The minimal value of the Nusselt number is obtained for a Newtonian fluid ($n = 1$).

For forced convection ($Re = 100$ and $Gr = 0$), the Fig. 2 shows a slight decrease of the Nusselt number in the range $0.6 \leq n \leq 1$.

In the mixed convection regime ($Re = 100$ and $Gr = 2500$), the rotation decreases the apparent viscosity and thus amplified the action of the buoyancy force at $0.85 \leq n \leq 1$. A rapid change in the flow structure is due to the decrease of the flow index. The angular velocity component dominates both the radial and the vertical velocity components so that the mass flow transferred from the hot inner cylinder to the cold outer cylinder is reduced. Consequently, the Nu values for mixed convection are between the natural convection and the forced convection.

In this case of regime, we show in Fig. 3 that the increase of the flow index favor the heat transfer whatever be the Grashof number.

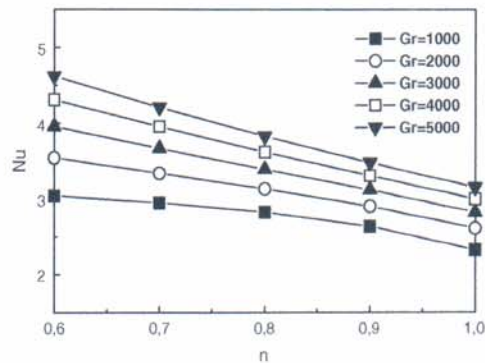
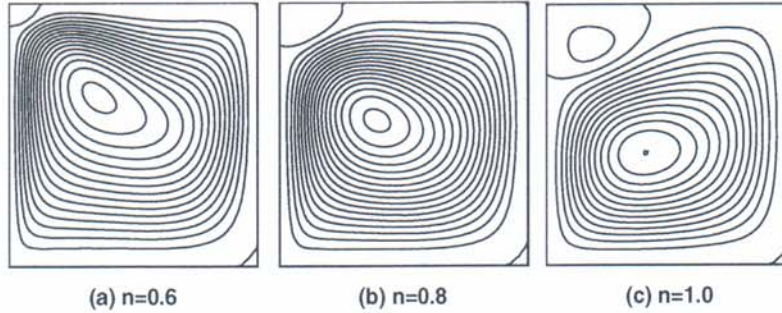


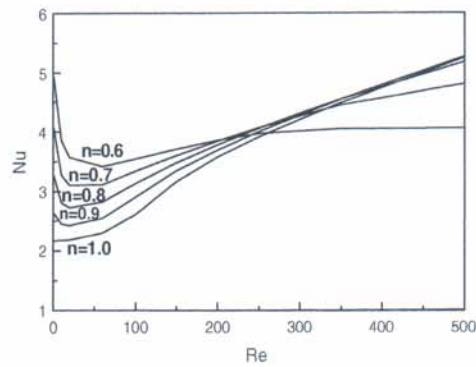
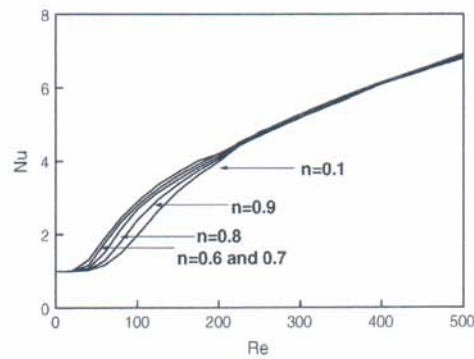
Fig. 3. Average Nusselt number as a function of the flow index and Grashof number.

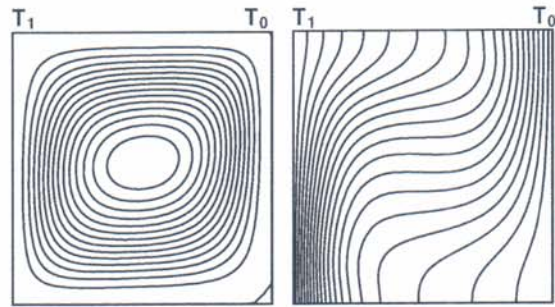
Fig. 4. Streamlines at $Gr=2000$ and $We=10$.

The Fig. 4 shows the streamlines for the mixed convection flows. In such case of regime, the increase of the flow index leads to the appearance of a second cell flow occupying the high internal zone of the annular space. The intensity of this cell flow grows with the flow index.

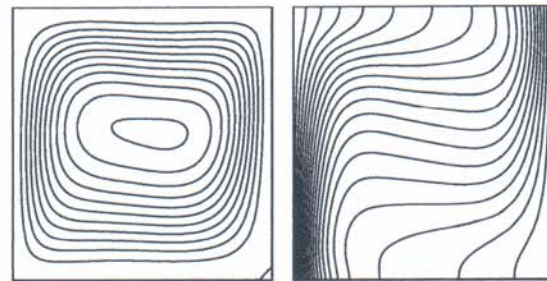
In the Figs. 5 and 6 we present the dependence of the mean Nusselt number with the Reynolds number for different value of the flow index in the case of $Gr=2000$ and $Gr=0$.

At $Gr=2000$ (Fig. 5) and for the natural convection case, the Nusselt number decreases with the flow index increase. On the other hand, when the Reynolds number exceeds a certain critical value depending on the flow index, the decrease of the flow index reduces

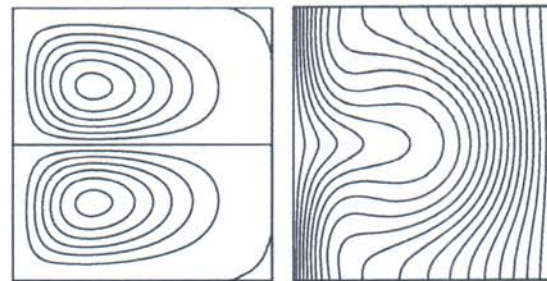
Fig. 5. Average Nusselt number as a function of the flow index and Reynolds number at $Gr=2000$ and $We=10$.Fig. 6. Average Nusselt number as a function of the flow index and Reynolds number at $Gr=0$ and $We=10$.



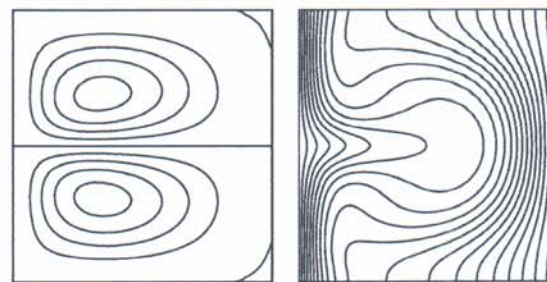
(a) $n=1.0$, $Gr=2000$ and $Re=1$



(b) $n=0.8$, $Gr=2000$ and $Re=1$



(c) $n=1.0$, $Gr=0$ and $Re=100$



(d) $n=0.8$, $Gr=0$ and $Re=100$

Fig. 7. Stramlines and isotherms.

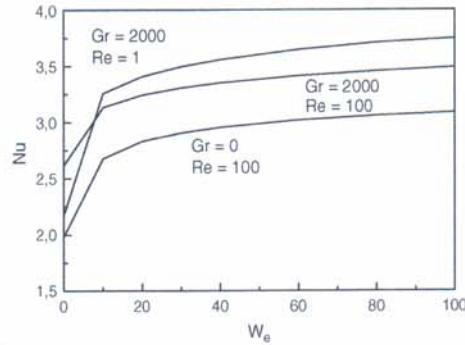


Fig. 8. Variation of the Nusselt number as a function of the Weissenberg number for $n=0.8$.

the apparent viscosity. In this case, the angular velocity component is very important. Therefore, the mass flow occupies the zone that is near the hot inner cylinder. Consequently the Nu values decrease. For lower values of Reynolds number we observe an opposite behaviour.

At $Gr=0$ (Fig. 6), we observe a quasi-conduct if transfer until $Re=50$. Between $Re=50$ and $Re=250$, the Flow index increase is in favour of heat transfer. For $Re>250$, the heat transfer increase with Reynolds number independently of flow index.

Fig. 7 shows the streamlines and the isotherms at $W_e=10$ for natural and forced convection flows. We can see on Fig. 7(a) and (b) that for the natural convection regime, the recirculating flow is more intense and the thermal gradients are more important on the inner cylinder for a fluid with a flow index lower than unity ($n<1$).

For a forced convection ($Re=100$ and $Gr=0$), we can observe on Fig. 7(c) and (d) a pair of counter-rotating cells. The isotherms, in that case, are distorted in the vicinity of the recirculating flow zone.

4.2. Effects of the Weissenberg number

Fig. 8 presents the average Nusselt number versus the Weissenberg number for $n=0.8$ and for the three flow regimes. The Nusselt number increases rapidly at low Weissenberg numbers and reaches an asymptotic value for $80 < W_e < 100$. Similar results are obtained for various values of the flow index.

5. Conclusion

A numerical study of a fluid flow and a heat transfer is presented for non-Newtonian fluids confined in a differentially heated annular cylindrical space with rotating inner cylinder. The shifted Carreau constitutive was adopted to model the rheological fluid characteristics. Three flow regimes are considered according to the speed of rotation of the inner cylinder: forced, mixed, and natural convections. The results show that the non-Newtonian effects are important on the structure of the flow and on the heat transfer. A parametric study of the effects of the flow index and the Weissenberg number is presented to describe the flow behaviour.

Nomenclature

g	gravitational acceleration
Gr	Grashof number
k	thermal conductivity
n	flow index or index structure
Nu	mean Nusselt number
P	Pressure
Pr	Prandtl number based on the zero-shear-rate viscosity
r	radial coordinate
r_i	inner cylinder radius
r_e	outer cylinder radius

Ra	Rayleigh number
Re	Reynolds number
T	temperature
u, v, w	axial, radial and circumferential velocity components
W_e	Weissenberg number
z	axial coordinate

Greek Symbol

$\dot{\gamma}$	magnitude of the deformation rate tensor
μ	apparent dynamic viscosity
μ_0	zero-shear-rate dynamic viscosity
μ_∞	infinite-shear-rate dynamic viscosity
λ	time relaxation parameter
ρ	density

Indices/Exposants

e	external
i	internal

References

- [1] S. Cohen, D. Moalem Maron, Experimental and theoretical study of a rotating annular flow reactor, *The Chemical Engineering Journal* 27 (1983) 87–97.
- [2] U.B. Holeschovsky, C.L. Cooney, Quantitative description of ultrafiltration in a rotating filtration device, *AIChE Journal* 37 (1991) 1219–1226.
- [3] G. Beaudoin, M.Y. Jaffrin, Plasma filtration in couette flow membrane devices, *Artificial Organs* 13 (1989) 43–51.
- [4] D.A. Janes, N.H. Thomas, J.A. Callow, Demonstration of a double-free annular vortex membrane bioreactor for batch culture of red beet cells, *Biotechnology Techniques* 1 (4) (1987) 257–262.
- [5] M.W. Davis, E.J. Weber, Liquid–liquid extraction between rotating concentric cylinders, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52 (1960) 929–934.
- [6] A.O. Niecele, S.V. Patankar, Laminar mixed convection in a concentric annulus with horizontal tube, *ASME Journal of Heat Transfer* 107 (1985) 902–909.
- [7] T.H. Nguyen, P. Vasseur, L. Robillar, B. Chandra Shekar, Combined free and forced convection of water between horizontal concentric cylinders, *ASME Journal of Heat Transfer* 105 (1983) 498–504.
- [8] H. Naozo, Combined free and forced convection heat transfer for fully developed laminar flow in concentric annuli (numerical analysis), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers* 45 (1979) 227–239.
- [9] R.L. Batra, M. Eissa, Helical flow of a Sutterby model fluid, *Polymer Plastics Technology and Engineering* 33 (1994) 489–501.
- [10] R.L. Batra, B. Das, Flow of Casson fluid between two rotating cylinder, *Fluid Dynamics Research* 9 (1992) 133–141.
- [11] M. Eissa, S. Ahmad, Forced convection heat transfer of Robertson–Stiff fluid between two coaxial rotating cylinders, *International Communication in Heat and Mass Transfer* 26 (1999) 695–704.
- [12] R. Kouitat, G. Maurice, M. Lucius, Etude du régime de mise en mouvement dans un viscosimètre de Couette à cylindres coaxiaux, *Rheologica Acta* 29 (4) (1990) 332–341.
- [13] K. Khellaf, G. Lauriat, Numerical study of heat transfer in a non-Newtonian Carreau-fluid between rotating concentric vertical cylinders, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 89 (2000) 45–61.
- [14] D. Grecov, J.R. Clement, Numerical simulations of non-Newtonian flows between eccentric cylinders by domain decomposition and stream-tube method, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 126 (2–3 SPEC.ISS.) (2005) 175–185.
- [15] A. Baloch, M.F. Webster, Distributed parallel computation for complex rotational flows of non-Newtonian fluids, *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 43 (10–11) (2003) 1301–1328.
- [16] S.A. Gandjalikhan Nassab, Hydrodynamic analysis of non-Newtonian fluid flow between two eccentric rotating cylinders, *Computational Engineering* 4 (2003) 445–454.
- [17] J.M. Nouri, J.H. Whitelaw, Flow of Newtonian and non-Newtonian fluids in an eccentric annulus with rotation of the inner cylinder, *International Journal of Heat and Fluid Flow* 18 (2) (1997) 236–246.
- [18] D.Rh. Gwynlyw, T.N. Phillips, Preconditioned iterative methods for unsteady non-Newtonian flow between eccentrically rotating cylinders, *SIAM Journal of Scientific Computing* 17 (6) (1996) 1369–1394.
- [19] R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, vol. 1, Fluid Dynamics, Wiley, New York, 1987.
- [20] G. De Vahl Davis, Natural convection of air in a square cavity. A bench mark numerical solution, *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 3 (1983) 249–264.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

International Communications in Heat and Mass Transfer 34 (2007) 740–752

International Communications in
**HEAT and MASS
TRANSFER**

www.elsevier.com/locate/ichmt

Numerical study of a thermodependent non-Newtonian fluid flow between vertical concentric cylinders[☆]

N. Zeraibi^{a,*}, M. Amoura^b, A. Benzaoui^b, M. Gareche^a

^a *Université de Boumerdes, Faculté des hydrocarbures dépt. Transport et équipement, 35000 Avenue de l'indépendance, Boumerdes, Algeria*

^b *Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Faculté de Physique, Dépt. Energétique, B.P. 32 El-Alia, bab-Ezzouar, 16111, Alger, Algeria*

Available online 22 March 2007

Abstract

In this paper, we present a numerical investigation of the thermal convection for a thermodependent non-Newtonian fluid in an annular space between two coaxial rotating cylinders. The rheological behaviour of the fluid can be expressed through the Ostwald-De-Waele power law: $\tau = K\dot{\gamma}$; all fluid properties except consistency index K are constant. K - T relation used is $K = K_0 e^{-\beta T}$. The problem is studied when the heated inner cylinder is rotating around the common axis with constant angular velocity and the cooled outer cylinder is at the rest. The horizontal endplates are assumed adiabatic. The governing equations are solved using mixed finite elements method. The influence of the temperature on the structure of the dynamic and thermal fields is examined.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Finite element; Power law fluid; Visco-thermo-dependent; Heat transfer; Rotating concentric cylinder; Nusselt number

1. Introduction

The fluid flows and heat transfer behaviour between rotating concentric annulus are often encountered in the chemical, pharmaceutical, petrochemical, and food industries. The case where the fluid is Newtonian has evidently been given a great deal of attention, on the contrary, the case of non-Newtonian fluids has been studied much less [1–4].

Laminar mixed convection between concentric horizontal cylinders is presented in [5–10]. The analysis of forced convection in annular ducts of different shapes is well established and has been summarized in [11]. Natural convection of a low Prandtl number between horizontal concentric cylinders are studied by Yoo et al. [12]. Hong et al. [13] studied, in the case of a pseudoplastic fluid, the evolution of the heat transfer coefficient at the inner cylinder when this later is heated at a constant temperature or at a constant heat flux density and the outer cylinder insulated. The numerical simulation of the flow and the heat transfer of Carreau's fluid and for fluid with variable properties enclosed between two concentric cylinders are studied [14,15]. The thermodependent pseudoplastic fluid under the condition of a heated inner cylinder at constant wall temperature and an adiabatic outer cylinder are reported by Tanakar et al. [16]. Shin and

[☆] Communicated by W.J. Minkowycz.

* Corresponding author.

E-mail address: no_Zeraibi@yahoo.fr (N. Zeraibi).

Cho [17,18] focused on temperature-dependent fluid viscosity as the reason for the heat transfer enhancement of non-Newtonian fluids in a rectangular duct. Chang et al. [19] considered the effect of both temperature-dependent shear thinning viscosity in 2:1 rectangular duct. Shin et al. [20] conducted a computational study where the effect of both temperature-dependent non-Newtonian viscosity in a rectangular duct is considered. Nouar et al. [21] studied a numerical and experimental investigation of the thermal convection for a thermodependent Herschel–Bulkley fluid in an annular duct.

In the present paper we intend to contribute to the numerical simulation of the thermal convection for a thermodependent non-Newtonian fluid, enclosed between two concentric cylinders. We consider here that the inner cylinder is rotating and the outer cylinder is at rest. The rheological behaviour may be described by the Ostwald–DeWaele power law [22]. A computational code applied to the problem of fluid mechanics and the heat transfer by use of the finite elements method is developed. This code is validated by comparison with results reported in the literature.

2. Mathematical formulation

In Fig. 1, we show the geometry of the investigated system. The gap between the cylinders is filled with an incompressible non-Newtonian fluid and thermodependent by its consistency. The inner cylinder, of radius r_i , is in rotation at constant angular velocity Ω , it is maintained at a hot uniform temperature T_h . The outer cylinder of radius r_e is at rest and at a cold temperature T_c . The flow is assumed to be in steady state, laminar, incompressible fluid and axisymmetric.

A Boussinesq approximation was applied to consider the buoyancy effect whereas the viscous dissipation was neglected. Based on these assumptions, the governing equations can be expressed as follows [23]:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(rv)}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} = 0 \tag{1}$$

$$\rho \left(v \frac{\partial v}{\partial r} + u \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{w^2}{r} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{r} \left[\frac{\partial(2r\mu \frac{\partial v}{\partial r})}{\partial r} \right] - \frac{2\mu v}{r^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right] \tag{2}$$

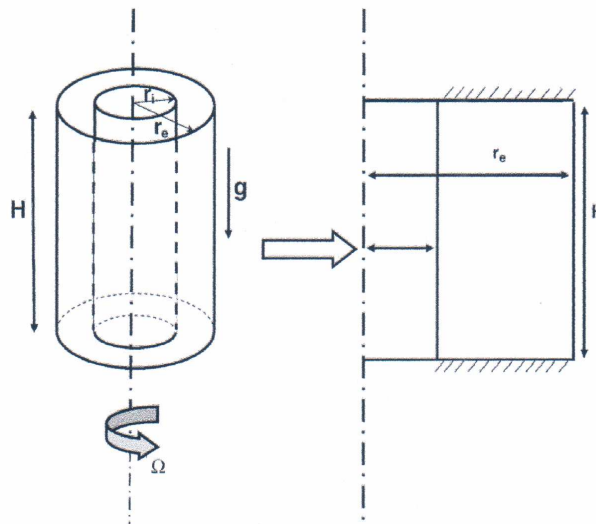


Fig. 1. Geometry of the problem under consideration.

$$\rho \left(v \frac{\partial u}{\partial r} + u \frac{\partial u}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \mu \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left(2 \mu \frac{\partial u}{\partial z} \right) - \rho g \beta (T_1 - T_0) \quad (3)$$

$$\rho \left(v \frac{\partial w}{\partial r} + \mu \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{wv}{r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \mu \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu r \frac{\partial w}{\partial r} \right) \quad (4)$$

$$\rho c_p \left(v \frac{\partial T}{\partial r} + u \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{1}{r} \left(r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5)$$

The apparent viscosity μ of the fluid used in the present study is given by:

$$\mu = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (6)$$

where K is the consistency index, n is the power law index, and $\dot{\gamma}$ is the shear rate. It is given by:

$$\dot{\gamma} = \left\{ \left(\frac{\partial w}{\partial r} - \frac{w}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \right\} + 2 \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \right\} + \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \quad (7)$$

K - T relation used [24] is given by:

$$K = K_0 \exp(-bT) \quad (8)$$

where $K_0 = 21.2$ Pa sⁿ and $b = 0.051$ °C⁻¹

The dimensionless form of the governing equations can be obtained by use of dimensionless variables defined as:

$$Z = \frac{z}{r_e - r_i}, R = \frac{r}{r_e - r_i}, U = \frac{u}{r_i \Omega}, V = \frac{v}{r_i \Omega}, W = \frac{w}{r_i \Omega}, \theta = \frac{T - T_c}{T_h - T_c} \quad (9)$$

Variables u , v and w are the velocity components in the z and r directions and azimuthal velocity. T is the temperature. The dimensionless deformation rate is the ratio $\frac{r_i \Omega}{r_e - r_i}$ and the dimensionless viscosity is $K_0 \left(\frac{r_i \Omega}{r_e - r_i} \right)^{n-1}$.

On the basis of the dimensionless variables defined in Eq. (9), the non-dimensional form of the conservation of mass, momentum and energy equations is:

$$\frac{\partial V}{\partial R} + \frac{V}{R} + \frac{\partial U}{\partial Z} = 0 \quad (10)$$

$$\left(V \frac{\partial V}{\partial R} + U \frac{\partial V}{\partial Z} - \frac{W^2}{R} \right) = -\frac{\partial P}{\partial R} + \frac{1}{\text{Re}} \left\{ \frac{1}{R} \left[\frac{\partial \left(2R\eta \frac{\partial V}{\partial R} \right)}{\partial R} \right] - \frac{\eta V}{R^2} \right\} + \frac{\partial}{\partial Z} \left[\eta \left(\frac{\partial U}{\partial R} + \frac{\partial V}{\partial Z} \right) \right] \quad (11)$$

$$\left(V \frac{\partial U}{\partial R} + U \frac{\partial U}{\partial Z} \right) = -\frac{\partial P}{\partial Z} + \frac{1}{\text{Re}} \left\{ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left[R\eta \left(\frac{\partial U}{\partial R} + \frac{\partial V}{\partial Z} \right) \right] \right\} + \frac{Gr}{\text{Re}^2} \theta \quad (12)$$

$$\left(V \frac{\partial W}{\partial R} + U \frac{\partial W}{\partial Z} + \frac{WV}{R} \right) = \frac{1}{\text{Re}} \left\{ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \eta \frac{\partial W}{\partial R} \right) + \frac{\partial}{\partial Z} \left(\eta \frac{\partial W}{\partial Z} \right) - \eta \frac{W}{R^2} \right\} \tag{13}$$

$$\left(V \frac{\partial \theta}{\partial R} + U \frac{\partial \theta}{\partial Z} \right) = \frac{1}{\text{Re Pr}} \left\{ \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \theta}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} \right\} \tag{14}$$

The Prandtl, the Rayleigh and the Reynolds numbers are given by: $\text{Pr} = \frac{\rho c_p}{k} \left(\frac{K_0}{\rho} \right)^{\frac{1}{2-n}} R^{\frac{2-2n}{2-n}}$; $Ra = \text{Pr}^{2-n} \frac{\rho c_p g \beta \Delta T}{k} \left(\frac{\rho}{K_0} \right)^{\frac{1}{2-n}} \times R^{4-n}$ (or Grashof number, $Gr = \frac{Ra}{\text{Pr}}$) and $\text{Re} = \frac{U^{2-n} R^n \rho}{K_0}$.

In non-dimensional terms the relevant boundary conditions become:

$$W = 1, U = V = 0, \theta_1 \quad \text{at the inner cylinder}$$

$$W = 0, U = V = 0, \theta_2 \quad \text{at the outer cylinder}$$

$$W = U = V = 0 \text{ and } \frac{\partial \theta}{\partial Z} = 0 \quad \text{at the horizontal endwalls.}$$

3. Numerical resolution

When simulating an incompressible fluid flow, we demand that divergence-free discrete velocities be attainable. Attempts to ensure that the fluid flow is everywhere and always incompressible have dominated the subject of computational fluid dynamics, so we analyse Eqs. (10)–(12) using a mixed formulation rather than using a segregated approach, so that the mass and momentum conservations can be simultaneously coupled. The pressure in the incompressible Navier–Stokes equations serves as a Lagrangian multiplier. As a result, accurate predicted discrete solenoidal velocities may accompany a non-smooth pressure. Legitimate choice of finite element trial spaces for primitive variables is thus of importance because the mixed finite element method is subject to the LBB (Ladyzhenskaya–Babuska–Brezzi) stability condition. To retain a sufficiently smooth solution for the investigated elliptic system (10)–(12), we take an element free of the LBB stability constraint into consideration. By substituting the well-paired bilinear interpolation function for the pressure and the biquadratic interpolation function for the velocities into the weighted residual statement of (10)–(12), we can derive the following matrix equations along with bilinear test function for the mass conservation equation:

$$[\mathbf{C}]\{U_n\} + [\mathbf{K}]\{U_n\} = \{F\} \tag{15}$$

where

$$\{U_n\} = \begin{Bmatrix} U_j \\ V_j \\ P_j \end{Bmatrix}, \quad \{F\} = \begin{Bmatrix} F_u \\ F_v \\ 0 \end{Bmatrix} \tag{16a, b}$$

and

$$F_u = - \iint N_i \left(\frac{W^2}{R} \right) R dR dZ, \quad F_v = - \iint \frac{Gr}{\text{Re}^2} N_i(\theta) R dR dZ \tag{17a, b}$$

The matrixes $[\mathbf{C}]$ and $[\mathbf{K}]$ are organized in the following way:

$$[\mathbf{C}] = \begin{bmatrix} \mathbf{C}(u) & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{C}(u) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad [\mathbf{K}] = \begin{bmatrix} \bar{K}_{11} & \mathbf{K}_{12} & -Q_1 \\ \mathbf{K}_{21} & \bar{K}_{22} & -Q_2 \\ -Q_1^T & -Q_2^T & 0 \end{bmatrix} \tag{18a, b}$$

3.1. Calculation of the stream function and Nusselt number

The quantities of interest in the present problem are also the stream function and the Nusselt number. These can be calculated a posteriori once the solution for the velocity and temperature fields has been obtained.

The distribution of the stream function ψ can be obtained via the velocity field by solving separately the Poisson equation subject to the boundary condition $\psi=0$ on all walls:

$$\begin{cases} U = \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial R} \\ V = -\frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial Z} \end{cases}, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial R^2} - \frac{1}{R} \frac{\partial \psi}{\partial R} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} = -R \left(\frac{\partial V}{\partial Z} - \frac{\partial U}{\partial R} \right) \quad (31a, b)$$

The mean Nusselt number is defined as the ratio of heat flux crossed through the total cylindrical surface of radius r to the conduction heat flux :

$$Nu = \frac{r}{AL} \ln \frac{r_e}{r_i} \int_0^K \left(-\frac{\partial \theta}{\partial Z} + U\theta \right) dZ \quad (32)$$

where $AL = \frac{H}{r_e - r_i}$ and $AR = \frac{r_e}{r_i}$

Although a Newton–Raphson iterative scheme would be recommended for the solution of nonlinear system of equations, here we have used a direct substitution scheme (Picard method), sometimes with underrelaxation to accelerate the convergence. This avoids calculating the Jacobian which can be a time consuming calculation, and it also enjoys a wider convergence range. The solution process starts from the Newtonian field ($n=1$), which is used to obtain first approximation.

4. Results and discussion

The numerical solutions were obtained for an annulus of radius ratio $AR=2$ and $AL=1$. A single value of power law index, $n=0.6$ ($n < 1$ case of Shear-thinning fluids), was used in all computations.

Furthermore, in order to validate the numerical code used for the present study, the steady-state solutions obtained as a time-asymptotic solutions for an untilted square cavity with differentially heated sidewalls and adiabatic top and bottom walls have been compared with the benchmark results by De Vahl Davis [25]. In particular, the average Nusselt numbers obtained at Rayleigh numbers in the range between 10^4 and 10^5 , and the maximum horizontal and vertical velocity components on the vertical and horizontal midplanes of the enclosure, have been found to be within 1%–3% of the benchmark data.

In Fig. 2 we show the isotherms at $Ra=1000$ and for increasing Reynolds number. In this case, the heat transfer regime is convectif. We can see that the isotherms are tight at the bottom of the hot wall and at the top of the cold wall. The thermal gradient is more important near these zones.

In Fig. 3 we show the streamlines at $Ra=1000$. We can observe the appearance of a second cell flow occupying the high internal zone of the annular space. This cell flow is crushed where the Reynolds number is in increase and the main cell is deformed in the high left corner.

At $Ra=10,000$ (Fig. 4), we observe the thermal gradient increase, close to the vertical walls. The isotherms are independent of Re . On the other hand, the structure of flow is unicellular (Fig. 5). For increasing values of Reynolds number, the intensity of cells decreases.

In order to observe the part of the inertia on the heat transfer coefficient, we plotted (Fig. 6) the evolution of the average Nusselt number versus the Reynolds number at two values of Rayleigh number.

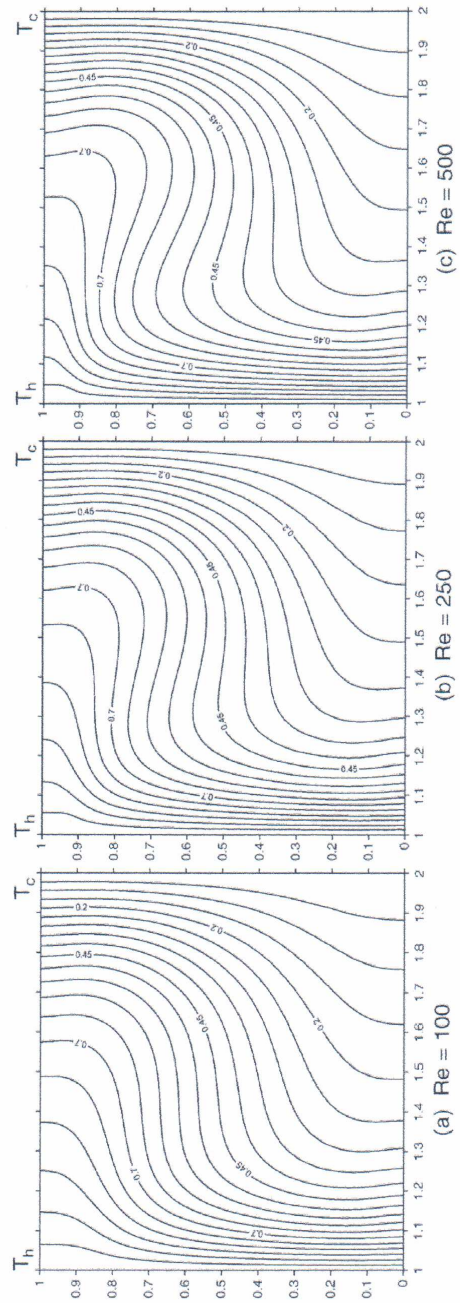
At $Ra=1000$, the effect of forced convection contributes in the Nusselt number increase and that up to Reynolds number equal 250 ($Re=250$). Further this value, the Nusselt number tends towards an asymptotic value around 2.4.

At $Ra=10,000$ and for all Reynolds number values, the heat transfer is approximately constant, expressing that the natural convection dominates in this considered Reynolds number interval.

The temperature distribution for a thermodependent and non-thermodependent fluids is shown in Figs. 7 and 8.

For a non-thermodependent fluid, we notice that for low Reynolds number ($Re < 70$), the heat transfer regime is quasi conductif. The Nusselt number increases with the Reynolds number.

On the other hand, for the thermodependent fluid and for all values of Reynolds number, the heat transfer regime is convectif. The Nusselt number increases slightly with the Reynolds number and reaches a limiting value, less than that reached in the case of non-thermodependent fluid.

Fig. 2. Isotherms at $Re = 1000$.

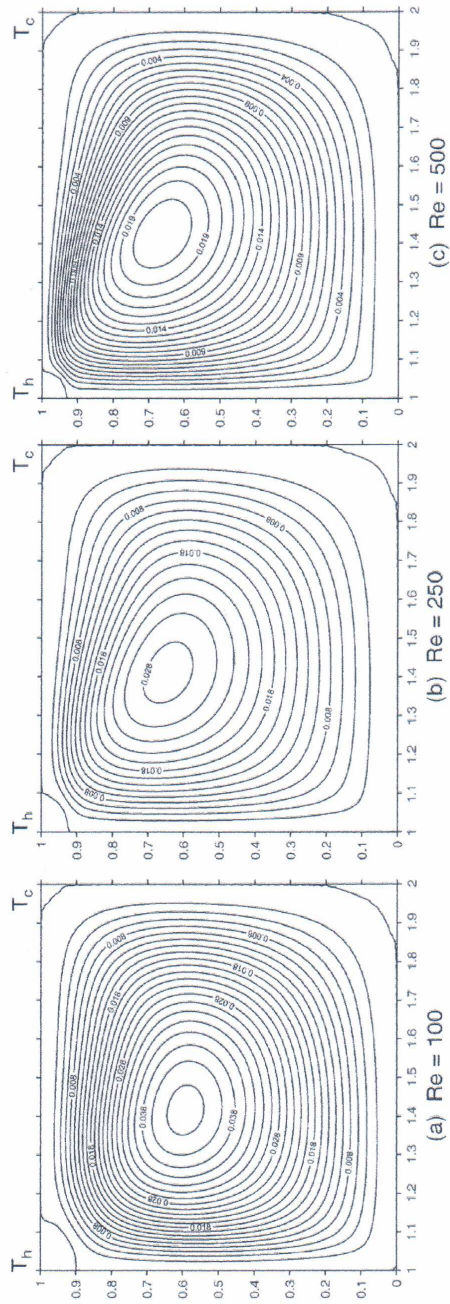
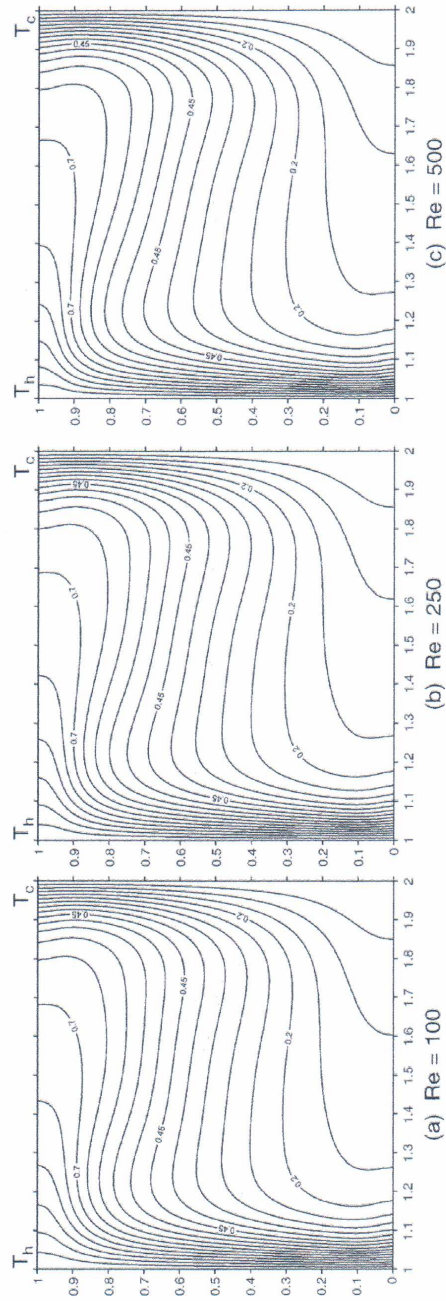


Fig. 3. Streamlines at $Re = 1000$.

Fig. 4. Isotherms at $Re = 10,000$.

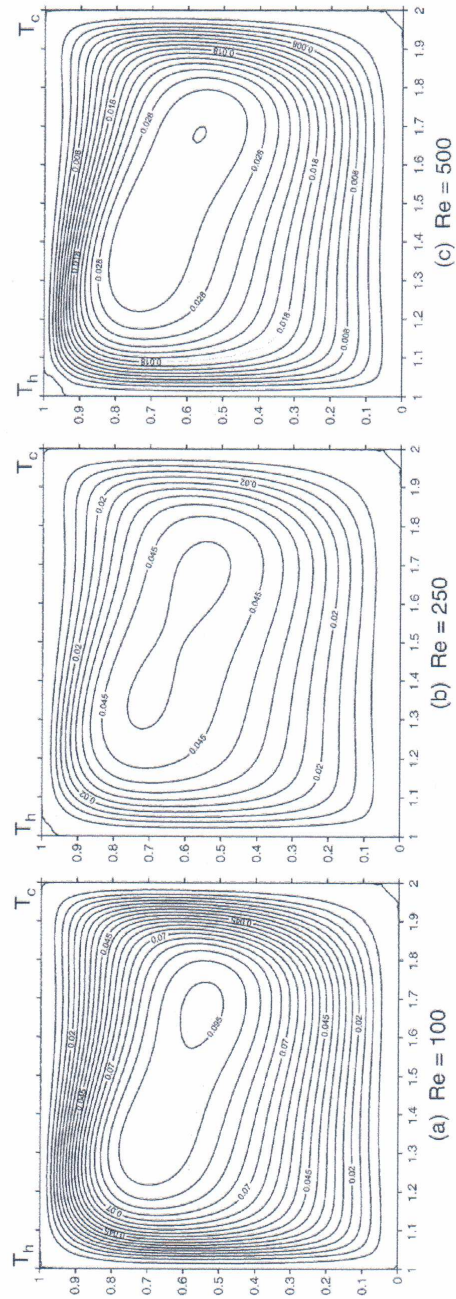


Fig. 5. Streamlines at $Re = 10,000$.

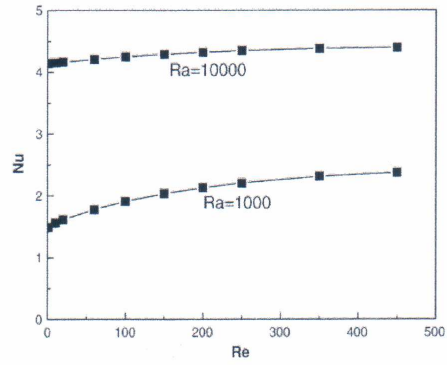


Fig. 6. Average Nusselt number as a function of the Reynolds number at $Ra=1000$ and $Ra=10,000$.

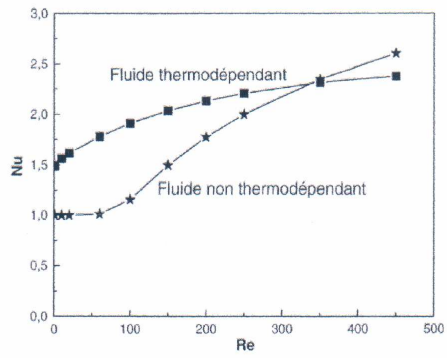


Fig. 7. Average Nusselt number as a function of the Reynolds number for a thermodependent and non-thermodependent fluid at $Ra=1000$.

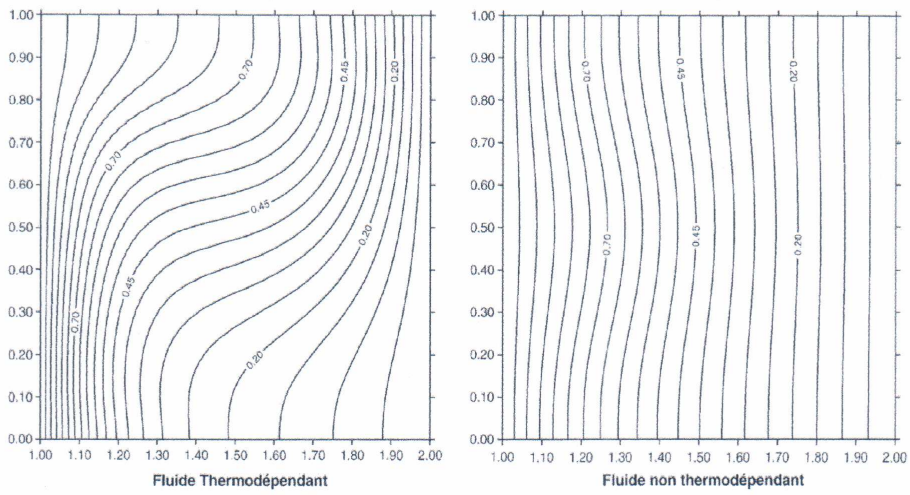


Fig. 8. Isotherms at $Ra=1000$ and $Re=60$.

5. Conclusion

A numerical study of the thermal convection for a thermodependent fluid confined in a differentially heated annular cylindrical space with rotating inner cylinder is presented. The Ostwald-De-Waele power law was adopted to model the rheological fluid characteristics.

The influence of thermodependence on the thermal field is remarkable. This allows to confirm the necessity to take into account the rheological fluid characteristics as varying with the temperature, to understand the thermodynamic behaviour of such fluids.

Nomenclature

b	$K = K_0 \exp(-bT)$
g	Gravitational acceleration
Gr	Grashof number
k	Thermal conductivity
K	Fluid consistency
n	Flow index or index structure
Nu	Mean Nusselt number
P	Pressure
Pr	Prandtl number based on the zero-shear-rate viscosity
r	Radial coordinate
r_i	Inner cylinder radius
r_e	outer cylinder radius
Ra	Rayleigh number
Re	Reynolds number
T	Temperature
u, v, w	Axial, radial and circumferential velocity components
z	Axial coordinate

Greek symbol

$\dot{\gamma}$	Magnitude of the deformation rate tensor
μ	Apparent dynamic viscosity
ρ	Density

Indices/Exposants

e	External
i	Internal

References

- [1] M. Naïmi, R. Devienne, M. Lebouché, étude dynamique et thermique de l'écoulement de Couette Taylor poiseuille: Cas d'un fluide présentant un seuil d'écoulement, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 33 (1990) 381.
- [2] C. Nouar, R. Devienne, M. Lebouché, Convection thermique pour l'écoulement de Couette avec débit axial; cas d'un fluide pseudoplastique.
- [3] C. Nouar, R. Devienne, M. Lebouché, Convection thermique pour un fluide de Hershel–Bulkley dans la région d'entrée d'une conduite, *Journal of Heat and Mass Transfer* 37 (1994) 1.
- [4] M. Naïmi, R. Devienne, M. Lebouché, Incidence du seuil d'écoulement sur les performances dynamiques et thermiques de l'échangeur de chaleur à surface raclée, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 36 (1993) 1413.
- [5] A.O. Niecekele, S.V. Patankar, Laminar mixed convection in a concentric annulus with horizontal axis, *ASME Journal of Heat Transfer* 107 (1985) 902–909.
- [6] T.H. Nguyen, P. Vasseur, L. Robillard, B. Chandra Shekar, Combined free and forced convection of water between horizontal concentric cylinders, *ASME Journal of Heat Transfer* 105 (1983) 498–504.
- [7] H. Naozo, Combined free and forced convection heat transfer for fully developed laminar flow in concentric annuli (Numerical Analysis), *Transactions of JSME* 45 (1979) 227–239.
- [8] S.C. Haldar, Combined convection in developing flow through a horizontal concentric annulus, *Numerical Heat Transfer; Part A: Application* 34 (6) (1998) 673–685.

- [9] Choudhury, Dipankar, Karki, Kailash, Laminar mixed convection in a horizontal eccentric annulus, *Numerical Heat Transfer; Part A: Application* 22 (1) (1992) 87–108.
- [10] J.D. Chung, C.J. Kim, H. Yoo, J.S. Lee, Numerical investigation on the bifurcative natural convection in a horizontal concentric annulus, *Numerical Heat Transfer; Part A: Application* 36 (3) (1999) 291–307.
- [11] R.K. Shah, A.L. London, *Laminar flow forced convection in ducts*, Academic Press, New York, 1978.
- [12] Yoo, Joo-Silk, Y. Choi, Jun, Kim, Moon Uhn, Multicellular natural convection of a low Prandtl number fluid between horizontal concentric cylinders, *Numerical Heat Transfer; Part A: Application* 25 (1) (1994) 103–115.
- [13] S.N. Hong, J.C. Matthews, Heat transfer to non-Newtonian fluids in laminar flow through concentric annuli, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 12 (1969) 1699.
- [14] M. Amoura, N. Zeraibi, A. Smati, M. Gareche, Finite element study of mixed convection for non-Newtonian fluid between two coaxial rotating cylinders, *International Communication in Heat and Mass Transfer* 33 (2006) 780–789.
- [15] H. Moghadam, E. Aung, Wing, Numerical method for laminar convection in a concentric vertical annular duct with variable properties, *Numerical Heat Transfer; Part A: Applications* 18 (33) (1998) 357–370.
- [16] M. Tanaka, N. Mitsuishi, Non-Newtonian laminar heat transfer in concentric annulu, *Kagaku-Kogaku* 38 (1974) 664.
- [17] S. Shin, Y.I. Cho, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 36 (1993) 4365.
- [18] S. Shin, Y.I. Cho, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 37 (1994) 19.
- [19] P.Y. Chang, F.C. Chou, C.W. Tung, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41 (1998) 3841.
- [20] S. Shin, H.H. Ahn, Y.I. Cho, C.H. Sohn, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 42 (1999) 2935.
- [21] C. Nouar, M. Lebouché, Thermal convection for a thermodependent Herschel–Bulkley fluid in an annular duct, *Heat and Mass transfer* 31 (1996) 257–267.
- [22] N. Midoux, *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique, technique et documentation* (ed Lavoisier), 1985.
- [23] R.B. Bird, *Dynamics of polymeric liquids, Fluid Dynamics*, vol. I, Wiley, New York, 1987.
- [24] V. Scirocco, *Convection thermique pour une fluide pseudoplastique en conduite cylindrique*. Thèse University de nancy I (1985).
- [25] G. De Vahl Davis, Natural convection of air in a square cavity. A Bench mark numerical solution, *International Journal for Numerical Methods in Fluids* 3 (1983) 249–264.