

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de la technologie

Thèse de Doctorat

Présentée par :

REMLI SAMIA

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT Sciences** en :

Filière : Sciences et Génie des Matériaux

Spécialité : Physique et Mécanique des Matériaux

**Etude de la rhéologie de dispersions de bentonite
algérienne en présence d'additifs : Influence de
l'ajout de polymères et de surfactants**

Devant le jury composé de :

Mme	YSBAA	Saadia	MCA	UMB Boumerdes	Présidente
Mr	BENYOUNES	Khaled	Professeur	UMB Boumerdes	Directeur
Mr	BENMOUNAH	Abdelbaki	Professeur	UMB Boumerdes	Co-Directeur
Mme	NAIT BOUDA	Nora	Professeur	USTHB Alger	Examinatrice
Mr	DJEMIAT	Djamal Eddine	MCA	UMB M'sila	Examineur
Mr	SOUAS	Farid	MCA	USTHB Alger	Examineur

Année Universitaire 2024/2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je dédie cette Thèse

A

**La mémoire de ma mère
Que Dieu, le miséricordieux,
l'accueille dans son éternel
paradis.**

Maman, je t'aime

RESUME

Cette thèse explore les propriétés rhéologiques des boues de forage en se concentrant sur la bentonite et ses suspensions dans des solutions d'hydroxyéthylcellulose (HEC), dans le but d'optimiser leur comportement pour des applications en forage. Les travaux ont été structurés autour de concepts fondamentaux de rhéologie, du comportement des minéraux argileux comme la bentonite et des polymères comme le HEC, qui présentent des propriétés essentielles pour stabiliser les suspensions et moduler leur viscosité en fonction des conditions de cisaillement et de température.

La caractérisation rhéologique de la bentonite a révélé son comportement non-newtonien, marqué par une dépendance de la viscosité vis-à-vis de la concentration et de la température. Ces suspensions montrent des transitions importantes entre des états fluides et gélifiés, ce qui est particulièrement utile pour les applications de forage qui exigent une résistance aux écoulements non souhaités.

Pour le HEC, l'étude a démontré son potentiel à renforcer la viscosité des suspensions, surtout à faible taux de cisaillement, et à stabiliser la bentonite. Les suspensions bentonite-HEC offrent ainsi des propriétés optimisées de rhéofluidification, où l'ajout de HEC accroît la contrainte seuil et la résilience structurelle des boues. Les modèles rhéologiques développés, incluant ceux de Herschel-Bulkley et de la loi d'Arrhenius, permettent de prédire précisément le comportement des boues sous diverses conditions de température et de cisaillement.

Enfin, des perspectives de recherche incluent l'intégration de nouveaux additifs et l'affinement des modèles rhéologiques pour une optimisation avancée des formulations de boues.

Mots clés : Bentonite, hydroxyethyl cellulose (HEC), suspensions argile-polymère, rhéologie, Fluide de forage

Abstract

This thesis explores the rheological properties of drilling muds, focusing on bentonite and its suspensions in hydroxyethyl cellulose (HEC) solutions, with the aim of optimizing their behavior for drilling applications. The research is structured around fundamental rheological concepts, examining the behavior of clay minerals like bentonite and polymers like HEC, both

of which have essential properties for stabilizing suspensions and adjusting viscosity based on shear rate and temperature conditions.

The rheological characterization of bentonite revealed its non-Newtonian behavior, showing a viscosity dependence on concentration and temperature. These suspensions exhibit significant transitions between fluid and gelled states, which is particularly useful for drilling applications requiring resistance to unwanted flows.

The study demonstrated HEC's potential to increase suspension viscosity, especially at low shear rates, and to stabilize bentonite. Bentonite-HEC suspensions thus exhibit optimized shear-thinning properties, where the addition of HEC enhances the yield stress and structural resilience of the muds. The developed rheological models, including Herschel-Bulkley and Arrhenius models, allow precise prediction of mud behavior under various temperature and shear conditions.

Finally, future research perspectives include the integration of new additives and the refinement of rheological models for advanced optimization of mud formulations.

Keywords: Bentonite, hydroxyethyl cellulose (HEC), clay-polymer suspensions, rheology, drilling fluid

المخلص

تستكشف هذه الأطروحة الخصائص الريولوجية لسوائل الحفر، مع التركيز على البنتونيت ومعلقاته في محاليل الهيدروكسي إيثيل السليلوز (HEC)، بهدف تحسين سلوكها لتطبيقات الحفر. وقد تم تنظيم البحث حول المفاهيم الأساسية في الريولوجيا، مع دراسة سلوك المعادن الطينية مثل البنتونيت والبوليمرات مثل HEC، والتي تتمتع بخصائص أساسية لتحقيق استقرار المعلقات وتعديل اللزوجة وفقاً لمعدلات القص ودرجات الحرارة.

كشفت دراسة الخصائص الريولوجية للبنتونيت عن سلوكه غير النيوتوني، حيث تبين أن لزوجته تعتمد على التركيز ودرجة الحرارة. وتُظهر هذه المعلقات تحولات مهمة بين الحالات السائلة والجيلية، وهو ما يعتبر مفيداً بشكل خاص لتطبيقات الحفر التي تتطلب مقاومة التدفقات غير المرغوب فيها.

وأظهرت الدراسة أيضاً قدرة HEC على زيادة لزوجة المعلقات، خاصةً عند معدلات القص المنخفضة، بالإضافة إلى دوره في استقرار البنتونيت. وبالتالي، تتمتع معلقات البنتونيت HEC بخصائص متميزة في خفض اللزوجة تحت تأثير القص، حيث يُعزز HEC إجهاد القص وقوة هيكل الطين. وتسمح النماذج

الريولوجية المطورة، بما في ذلك نماذج هيرشل-بولكلي ومعادلة أرهينيوس، بالتنبؤ الدقيق بسلوك الطين في ظل ظروف مختلفة من درجات الحرارة ومعدلات القص.

وأخيرًا، تتضمن آفاق البحث المستقبلية دمج إضافات جديدة وتحسين النماذج الريولوجية لتحقيق تحسينات متقدمة في تركيب سوائل الحفر

البتونيت، هيدروكسي إيثيل السليلوز، معلقات البوليمر الطينية، الريولوجيا، سائل الحفر: الكلمات المفتاحية

Remerciements

Au terme de ce travail de thèse, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes et institutions qui ont contribué à la réalisation de ce projet.

Je remercie tout d'abord le **Pr. BENYOUNES Khaled**, mon directeur de thèse, pour son encadrement, ses conseils avisés et son soutien constant tout au long de ces années. Sa rigueur scientifique et ses encouragements m'ont permis de surmonter les nombreuses difficultés que j'ai rencontrées.

Mes remerciements vont également au **Pr. BENMOUNAH Abdelbaki** pour son accompagnement, ses encouragements, ses idées et les nombreuses discussions enrichissantes qui ont ponctué cette recherche.

Je remercie également la **Dr. YSBAA Saadia** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance malgré ses multiples occupations.

Je tiens également à remercier la **Pr. NAIT BOUDA**, le **Dr. DJEMIAT** et le **Dr. SOUAS** pour avoir accepté d'évaluer cette thèse.

Un immense merci à l'équipe de l'**URMPE**. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers **Mlle DJEMAL Fatiha** pour son aide précieuse lors de mes essais au laboratoire.

Je n'oublie pas mes collègues, qui ont partagé avec moi les joies, les défis et les moments de doute de la vie en thèse. Votre amitié et votre solidarité ont été un soutien inestimable.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon amie, la **Professeure BLIZAK Djanette**. Sa présence bienveillante et sa patience inébranlable tout au long de ces années m'ont été d'un précieux soutien. Sans elle, je ne serais pas en train de taper ces mots aujourd'hui.

Mes remerciements seraient incomplets sans inclure mon mari **Chujaa** et mes enfants **Eleith**, **Chemseddine** et **Ahmed Fahd**, qui, par leur patience et leur tolérance, m'ont permis de m'investir dans ce travail.

Enfin, je tiens à remercier ma famille, en particulier mes parents, pour leur amour, leur patience et leur encouragement sans faille tout au long de ces années. Votre présence a été ma plus grande source de motivation.

À toutes et à tous, je vous exprime ma plus sincère gratitude.

Table des matières

Liste des symboles	8
Liste des figures	11
INTRODUCTION GENERALE.....	15
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA RHEOLOGIE.....	19
Introduction	19
1. La rhéologie.....	19
2. Concepts fondamentaux de la rhéologie	20
2.1. Déformation	20
2.2. Taux de déformation	21
2.3. Contrainte	21
2.4. Fluage	21
2.5. Viscosité	21
2.6. Mouvement de cisaillement	22
2.7 Courbes de rhéologie pour différents comportements des fluides	24
2.8. Modélisation des comportements	24
3. Classification des fluides et modèles rhéologiques	25
3.1. Fluides Newtoniens	26
3.2. Fluides non-Newtoniens.....	27
4. Modèles rhéologiques des fluides non Newtonien.....	27
4.1. Les fluides non newtoniens non dépendants du temps	27
4.2. Les fluides non newtoniens dépendants du temps	33
5. Techniques de mesures rhéologiques	34
5.1. Géomètre plateau-plateau (P-P)	35
5.2. Géométrie du cône- plateau (C-P).....	37
5.3. Rhéomètres rotatifs à cylindres coaxiaux (C-C)	39
6. Conclusion.....	41
Références	42
CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LA STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA BENTONITE	45
1. Introduction	45
2. Minéraux Argileux	45
3. Classification des argiles	46
3.1. Kaolinite	47

Table des matières

3.2. Smectites	48
3.3. Illite	48
4. Structure des smectites	49
4.1. Composition des feuillets	49
4.2. Présence d'une charge de surface.....	50
4.3. Classification des smectites.....	51
5. Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites).....	52
5.1. Origine de la bentonite	53
5.2. Microstructure de la montmorillonite : la bentonite.....	54
5.3.. Les modes d'organisation des feuillets	57
5.4. Application industrielle de la bentonite	59
5.5. Propriétés physicochimiques de la bentonite	61
6. Conclusion.....	62
Références	63
CHAPITRE 3 : RHEOLOGIE DES SOLUTIONS AQUEUSES DU HYDROXYLETHYL CELLULOSE (HEC)	67
1. Introduction	67
2. Méthode de préparation.....	69
2.1. Préparation des échantillons des solutions de HEC	69
2.3. Matériel et protocole des essais rhéologiques	70
3. Essai en écoulement des solutions de HEC.....	71
3.1. Courbes d'écoulements	71
4. Modélisation mathématique des courbes d'écoulement.....	74
4.1. Loi d'Ostwald-de Waele	74
4.2. Modèle de Cross.....	76
4.3. Autres modèles	80
5. Etude rhéologique en cisaillement oscillatoire.....	82
5.1. Règle de Cox-Merz	84
5.2. Le modèle de Maxwell.....	86
6. Influence de la température sur les propriétés rhéologiques des différents systèmes	88
6.1. Tests d'écoulements	89
6.2. Essais en oscillations	97
7 Conclusion.....	98
Références	99
CHAPITRE 4 : COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS DE BENTONITE	105
1. Introduction	105

Table des matières

2. Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite.....	105
2.1. Caractéristique minéralogique de la bentonite	105
2.2. Analyse granulométrique	106
2.3. Analyse par diffraction des rayons X	107
3. Etude rhéologique des suspensions de bentonite	108
3.1. Mode de préparation des échantillons	108
3.2. Effets de la Concentration	109
3.3. Modélisation de la Dépendance de la Concentration	115
4. Essais dynamiques des suspensions de bentonite	118
4.1. Balayage en fréquence	118
5. Influence de la température sur les propriétés rhéologiques de la bentonite.....	121
5.1. Courbes d'écoulements	121
5.2. Mesures rhéologiques en mode dynamique	125
6. Conclusion.....	126
Références	128
CHAPITRE 5 : RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE BENTONITE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE HEC	132
1. Introduction	132
2. Préparation des échantillons.....	132
3. Caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-HEC.....	136
3.1. Courbes d'écoulements	136
3.2. Influence du HEC sur la contrainte seuil des suspensions de bentonite	141
4. Influence de la température sur les propriétés rhéologiques des différents systèmes ...	146
4.1. Courbes d'écoulements	146
4.2. Mesures en oscillations	149
5. Conclusion.....	150
Références	152
CONCLUSION GENERALE	155
RESUME.....	1

Liste des symboles

B Bentonite

c* Concentration de recouvrement géométrique

c** Deuxième concentration critique

CMC Carboxyméthyl cellulose

C_{eq} Concentration en polymère à l'équilibre

DRX Diffraction des rayons X

E_c Energie de cohésion

HEC Hydroxyéthylcellulose

hmHEC Hydroxyéthylcellulose modifié

G Module élastique de rigidité (Pa)

G' Module de conservation (Pa)

G'' Module de perte (Pa)

G* Module complexe d'élasticité.

H-B Herschel-Bulkley

k Indice de consistance

M Masse moléculaire (g/mol)

M_t Montmorillonite.

n Indice d'écoulement

r Coefficient de corrélation

R² Coefficient de détermination

T Température

T_a Température absolue

η Viscosité de cisaillement

η₀ Viscosité à cisaillement nulle

η_∞ Viscosité à cisaillement infini

η_e Viscosité apparente à l'équilibre

η* Viscosité complexe

η_r Viscosité relative

μ Viscosité de cisaillement

τ Contrainte de cisaillement

τ_0 Contrainte seuil

$\dot{\gamma}$ Vitesse de cisaillement

λ Constante caractéristique du temps

γ Déformation

$\dot{\gamma}_{cr}$ Taux de cisaillement critique

ω Fréquence de cisaillement

2θ Angle de diffusion

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Classification des phyllosilicates (Jozja, 2003)

Tableau 3.1 : Propriétés physico-chimiques de l'échantillon de HEC.

Tableau 3.2 : Les valeurs de la consistance k et de l'indice d'écoulement n calculés après ajustement.

Tableau 3.3 : Constantes du modèle de Cross pour la solution de HEC (0,2% – 1%).

Tableau 3.4: Paramètres rhéologiques des différents modèles d'écoulement, a une température de 20°C.

Tableau 3.5 : Effet de la concentration de HEC sur les paramètres n' , n'' , k' et k'' .

Tableau 3.6: Paramètres de Maxwell pour différentes concentrations et températures.

Tableau 3.7 : Temps caractéristique de relaxation et viscosité à cisaillement nul, pour une solution de 0,5% de HEC

Tableau 3.8 : Paramètres de la viscosité apparente de la loi d'Arrhenius pour différentes concentrations.

Tableau 3.9 : Paramètres rhéologiques des modèles d'Andrade et loi de puissance, pour différentes concentrations de HEC.

Tableau 4.1 : : Composition chimique de la bentonite utilisée

Tableau 4.2 : Paramètres de la modélisation de la contrainte seuil.

Tableau 4.3 : Contrainte seuil d'une dispersion de 3% de bentonite donnée par différents modèles.

Tableau 4.4 : Paramètres du modèle de Herschel-Bulkley (HB) ajustés pour différentes températures d'une suspensions eau-bentonite à 3 %.

Tableau 5.1: Paramètres des modèles rhéologiques pour les dispersions B3%, à différentes concentrations de HEC.

Tableau 5.2 : Paramètres du modèle de Herschel-Bulkley (HB) ajustés pour différentes températures d'une suspensions bentonite à 5 % + HEC0.4%.

Liste des figures

Figure 1.1 : Force de cisaillement.

Figure 1.2 : Courbes de rhéologie des fluides.

Figure 1.3 : Classification rhéologiques des fluides (Leonowicz, 2014, p. 28).

Figure 1.4 : Rhéomètre de type plateau-plateau.

Figure. 1.5 : Principe de fonctionnement du Rhéomètre à cône-plateau (Nguyen, 2007).

Figure 1.6 : Rhéomètre à cylindres coaxiaux.

Figure 2.1 : L'empilement des feuilles d'argile.

Figure 2.2 : Production de bentonite en Algérie de 2015 au 2020 (STATISTA, 2023).

Figure 2.3 : Schématisation des divers niveaux d'organisation des feuillettes de smectite (Paumier S., 2006 , p. 25).

Figure 3.1 : (a) Rhéomètre AR 2000, (b) Géométrie de cylindres coaxiaux

Figure 3.2: Variations de la viscosité apparente en fonction de la contrainte de cisaillement à différentes concentrations.

Figure 3.3 : Variations de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes concentrations.

Figure 3.4 : Courbes d'écoulement des solutions de HEC à différentes concentrations.

Figure 3.5 : Modélisation des courbes d'écoulement des solutions de HEC, avec le modèle loi de puissance.

Figure 3.6 : Variation de l'indice d'écoulement (n) et de la consistance (k) en fonction de la concentration de HEC.

Figure 3.7 : Courbe d'écoulement (log-log) des solutions de HEC corrélés par le modèle loi de puissance.

Figure 3.8 : Courbe d'écoulement (log-log) des solutions de HEC corrélés par le modèle de cross.

Figure 3.9 : Variation des paramètres du modèle de Cross en fonction de la concentration de HEC.

Figure 3.10 : Modules élastique G' et visqueux G'' à différentes concentrations et pour une température de 20°C.

Figure 3.11: Variation de G' et G'' en fonction de la concentration pour des fréquences angulaires de 0,1 ; 1 ; et 10 (rd/s).

Figure 3.12: Courbes des viscosités complexe et apparente en fonction de la vitesse de cisaillement et de la pulsation.

Figure 3.13: Ajustement des modules G' et G'' par le modèle de Maxwell généralisé pour une solution HEC 1%.

Figure 3.14 (a) : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures pour une solution.

Figure 3.14 (b) : Changements de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures pour une solution HEC.

Figure 3.14 (c) : Changements de viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement à différentes températures pour une solution HEC.

Figure 3.15: Effets de la concentration sur l'indice d'écoulement des solutions de HEC, à différentes températures.

Figure 3.16 : Effets de la température sur l'indice d'écoulement des solutions de HEC, à différentes concentrations.

Figure 3.17: Evolution de la viscosité en fonction de la température à des contraintes de 0.1, 1 et 10 Pa, pour une concentration de HEC= 0,5%.

Figure 3.18: Courbes comparatives de la viscosité apparente en fonction de la température pour différents modèles (0.5% ; 10 Pa).

Figure 3.19: Modules élastique G' et visqueux G'' à différentes températures et pour une concentration de 0,6% de HEC.

Figure 4.1: Distribution granulométrique des particules de la bentonite.

Figure 4.2 : Diffraction des Rayons X (DRX) de la bentonite.

Figure 4.3 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des suspensions de bentonites.

Figure 4.4 : Courbes d'écoulement des suspensions de bentonites.

Figure 4.5 : Variation de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement des suspensions de bentonites.

Figure 4.6 : Modélisation de la contrainte seuil en fonction de la concentration des suspensions de bentonites.

Figure 4.7 : Modélisation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement

Figure 4.8 : Evolution des paramètres du modèle (H-B) en fonction de la concentration en bentonite.

Figure 4.9 : Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence des suspensions de bentonites.

Figure 4.10 : Modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la concentration de la bentonite.

Figure 4.11 : Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures.

Figure 4.12 : Variation de la contrainte seuil en fonction de la température Figure 13 : Variation de l'indice de consistance de Herschel-Bulkley k et de l'indice d'écoulement n en fonction de la température.

Figure 4.14 : Variations du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire pour différentes températures.

Figure 5.1 : Comparaison des rhéogrammes obtenus avec les différents protocoles pour la suspension de bentonite 5%+HEC0,4%.

Figure 5.2: Comparaison des rheogrammes avec differentes geometries de mesures.

Figure 5.3 : Courbes d'écoulement des suspension B3 HEC 0.4 et B5 HEC 0.4, au cours du vieillissement.

Figure 5.4 : Courbes d'écoulements du mélange bentonite-HEC ajustées par le modèle (H-B) et le modèle de Papanastasiou.

Figure 5.5 : Comparaison des viscosités de dispersion B3-HEC0.6 avec la solution aqueuse de HEC 0,6% et la dispersion de bentonite 3%.

Figure 5.6 : Variation du seuil d'écoulement de bentonite 3% en fonction de la concentration HEC selon les modèles de Hershel-Bulkly et Papanastasiou.

Figure 5.7 : Variations du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire.

Figure 5.9 : Variation de la viscosité complexe pour une suspension de bentonite-HEC.

Figure 5.10: Courbes des viscosités complexe et apparente en fonction de la vitesse de cisaillement et de la pulsation.

Figure 5.11 : Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures pour une bentonite de 5% +HEC 0,4%.

Figure 5.12 : Variation de l'indice de consistance de Herschel-Bulkley k et de l'indice d'écoulement n en fonction de la température.

Figure 5.13 : Courbe d'Arrhenius de la viscosité pour une contrainte de cisaillement de 10 Pa.

Figure 5.14 : Variations du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire pour différentes températures.

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les minéraux argileux jouent un rôle crucial dans divers secteurs industriels en raison de leur capacité à disperser les particules, ce qui permet d'obtenir des systèmes stables et homogènes. Ils sont essentiels dans la fabrication de céramiques, de ciment, de peintures, de papier et, surtout, dans les fluides de forage. Dans le domaine du génie civil, les argiles sont largement utilisées pour des applications comme l'étanchéité, la construction de digues, l'installation de canalisations et les injections dans le sol. En outre, elles trouvent des applications dans les secteurs pharmaceutique et agroalimentaire, où elles agissent comme déshydratants, anti-agglomérants et agents clarifiants pour divers produits alimentaires.

Dans l'industrie pétrolière, les fluides de forage remplissent plusieurs fonctions critiques : ils transportent les déblais de forage vers la surface, contrôlent la pression dans le puits, stabilisent les parois du forage et réduisent les frictions entre la tige de forage et la roche environnante. Chaque fonction nécessite que le fluide de forage s'adapte aux contraintes variées des environnements de forage, souvent à des profondeurs où température et taux de cisaillement atteignent des niveaux extrêmes. Dans ces conditions, les propriétés mécaniques et rhéologiques des argiles, telles que la viscosité, la fluidité, le seuil d'écoulement et la thixotropie, sont essentielles. Elles influencent la capacité des fluides à transporter les déblais, à stabiliser les parois et à contrôler la pression. De nombreuses études se sont concentrées sur la compréhension des comportements de déformation et de viscosité des fluides de forage afin de les adapter aux conditions spécifiques des puits, garantissant ainsi la sécurité et l'efficacité des opérations.

Parmi les composants fréquemment utilisés dans les fluides de forage, la bentonite occupe une place privilégiée en raison de ses propriétés uniques. Appartenant à la famille des smectites, la bentonite est une argile aux capacités de gonflement et de stabilité exceptionnelles, qui lui confèrent des caractéristiques rhéologiques adaptées aux environnements de forage. Cependant, la structure de la bentonite est sensible à divers facteurs, notamment la concentration et la température, rendant son comportement rhéologique complexe et parfois imprévisible. Pour renforcer la stabilité des boues de forage, des additifs polymériques, tels que l'hydroxyéthylcellulose (HEC), sont souvent incorporés aux boues de bentonite. Le HEC, un

polymère hydrosoluble qui permet un contrôle accru des propriétés du fluide en fonction des besoins spécifiques du forage.

L'objectif principal de cette thèse est de caractériser les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite et des solutions de HEC, ainsi que des mélanges bentonite-HEC, en fonction de la concentration et de la température. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une meilleure compréhension des comportements complexes de ces systèmes de fluide, afin d'optimiser leur utilisation dans des conditions variées de forage. L'étude vise à établir des modèles rhéologiques robustes permettant de prédire et d'adapter les propriétés des boues de forage en fonction des paramètres de cisaillement et de température, répondant ainsi aux besoins de l'industrie pour des opérations de forage plus sûres et efficaces.

Notre travail, se compose principalement de cinq chapitres :

Le **Chapitre 1** introduit les concepts fondamentaux de la rhéologie, en abordant la déformation, la contrainte, et les différents types de comportements fluidiques. Les modèles de fluides newtoniens et non-newtoniens, ainsi que les techniques de mesure rhéologique, sont également présentés.

Le **Chapitre 2** offre une description détaillée de la bentonite, notamment sa structure, ses propriétés physico-chimiques, et ses applications dans les boues de forage.

Le **Chapitre 3** traite des propriétés rhéologiques des solutions aqueuses d'hydroxyéthylcellulose (HEC) et explore l'impact de paramètres comme la concentration et la température sur leur comportement en écoulement et en cisaillement oscillatoire.

Le **Chapitre 4** s'intéresse spécifiquement au comportement rhéologique des suspensions de bentonite, en examinant l'effet de la concentration et de la température, et en proposant une modélisation adaptée de leur comportement.

Le **Chapitre 5** examine les systèmes mixtes bentonite-HEC, en étudiant leur stabilité et leur réponse rhéologique face aux variations de température et de cisaillement.

Ainsi, cette thèse apporte une contribution importante dans le domaine des fluides de forage, en fournissant des bases scientifiques et pratiques pour améliorer les formulations de boues adaptées aux environnements exigeants des puits. Les résultats obtenus devraient permettre une optimisation des fluides de forage, contribuant à une gestion plus durable et économique des ressources de forage.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LA

RHEOLOGIE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA RHEOLOGIE

Introduction

La rhéologie, un domaine essentiel de la science des matériaux, étudie le comportement des matériaux sous l'influence de contraintes mécaniques, notamment la manière dont ils se déforment et s'écoulent. Au cœur de ce chapitre, nous explorerons les fondements théoriques de la rhéologie, en mettant l'accent sur les concepts clés, les lois fondamentales et les outils mathématiques qui nous permettent de comprendre et de caractériser le comportement des matériaux, qu'ils soient solides, liquides ou viscoélastiques.

1. La rhéologie

La rhéologie provient de deux mots grecs : "Rheos", qui signifie mouvement, et "logia", qui implique le traitement scientifique. On attribue l'utilisation du terme "rhéologie" au professeur Crawford, qui l'a utilisé pour définir la science de l'écoulement. La rhéologie est la science de l'écoulement des matériaux, qu'ils soient liquides, solides ou gazeux, explorant comment ces matériaux se déforment et s'écoulent. Elle repose sur deux comportements extrêmes : l'écoulement idéal des liquides selon les lois de Newton et la déformation idéale des solides selon les lois de Hooke (Barnes, 2000). La viscoélasticité est un concept central, où les matériaux combinent des propriétés élastiques et visqueuses. En général, un matériau qui a tendance à s'écouler présente une résistance intrinsèque à la déformation. Les solides idéaux se déforment élastiquement, récupérant toute l'énergie de déformation une fois les contraintes retirées, tandis que les fluides idéaux se déforment de manière irréversible, dissipant l'énergie sous forme de chaleur. La rhéologie s'intéresse autant au comportement des liquides qu'à celui des solides, étudiant la relation entre la déformation et la réponse mécanique (contrainte) (Klein & D'aguanno, 1996). Cette science est essentielle pour de nombreux domaines, y compris l'industrie des polymères et de l'alimentation. Pour ce faire, elle se sert d'équations constitutives pour décrire la relation entre la contrainte et la déformation, dont la loi de Hooke, qui régit un solide élastique simple en établissant une proportionnalité entre la contrainte et la déformation.

Soit,

$$\tau = G\gamma \quad (1-1)$$

- τ est la force par unité de surface ou contrainte,
- γ est la variation de longueur relative ou déformation.
- G est appelé module d'élasticité. G est une propriété intrinsèque d'un solide (Klein & D'aguanno, 1996).

Le comportement d'un matériau mou est intermédiaire entre celui d'un liquide simple et d'un solide simple. L'un des principaux objectifs de la rhéologie est de déterminer des équations constitutives qui décrivent correctement le comportement de fluides complexes particuliers. Ces équations constitutives plus complexes sont souvent basées sur des combinaisons et des généralisations des équations ci-dessus qui reflètent les propriétés viscoélastiques de ces matériaux (Barnes, 2000).

2. Concepts fondamentaux de la rhéologie

La rhéologie qui étudie le comportement des matériaux, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux, en réponse à des contraintes ou des forces appliquées, repose sur plusieurs concepts clés qui permettent de comprendre et de caractériser la déformation et l'écoulement des matériaux.

2.1. Déformation

La déformation est un concept clé en rhéologie. Elle fait référence à la manière dont les matériaux se modifient en réponse à une contrainte ou à une force externe appliquée. Deux types de déformation sont couramment observés : élastique et visqueux (Guazzelli, 2001).

- *Déformation élastique* : Lorsqu'un matériau subit une déformation élastique, il retourne à sa forme d'origine une fois que la contrainte est relâchée. Ce comportement est typique des matériaux élastiques, tels que les ressorts, qui stockent de l'énergie sous forme de déformation réversible.

- *Déformation visqueuse* : Les matériaux qui présentent une déformation visqueuse continuent de se déformer même après la suppression de la contrainte. Cela signifie que la déformation n'est pas entièrement réversible. Les matériaux visqueux sont souvent associés à des liquides, comme les huiles, qui s'écoulent lentement et de manière irréversible.

2.2. Taux de déformation

Le taux de déformation est la vitesse à laquelle un matériau se déforme en réponse à une contrainte. Il est généralement mesuré en unités de temps inverses, telles que les secondes inverses. Ce concept permet d'évaluer à quelle vitesse un matériau réagit aux contraintes qui lui sont appliquées.

Le taux de déformation joue un rôle clé dans la caractérisation du comportement rhéologique d'un matériau. Il est lié à la relation entre la contrainte et la déformation, et sa mesure permet de mieux comprendre comment un matériau réagit aux sollicitations mécaniques.

2.3. Contrainte

En rhéologie, l'objectif est d'examiner comment la contrainte affecte la déformation d'un matériau (Cross, 1965). La contrainte qui est exprimée en force par unité de surface, est cruciale pour comprendre comment les matériaux répondent à une force externe, qu'il s'agisse de la compression d'un solide, de l'écoulement d'un liquide ou d'une combinaison des deux. La relation entre la contrainte et la déformation est fondamentale pour caractériser le comportement rhéologique des matériaux.

2.4. Fluage

Le fluage est un phénomène dans lequel un matériau subit une déformation continue sous l'effet d'une contrainte constante. La rhéologie étudie comment les matériaux se comportent dans des situations de fluage. Il s'agit d'un concept important pour comprendre comment les matériaux réagissent sous des charges prolongées.

En rhéologie, l'analyse du fluage permet de caractériser la déformation visqueuse des matériaux sous contrainte constante. Cela s'applique à divers domaines, de la géologie à l'ingénierie des matériaux, où la durée de la contrainte est un facteur critique.

2.5. Viscosité

La viscosité d'un matériau, en particulier pour les fluides non newtoniens, est un aspect clé de son comportement rhéologique. Elle détermine la résistance à l'écoulement de ce matériau en réponse à une contrainte. Plusieurs types de viscosité sont définis pour mieux comprendre ce concept :

2.5.1. Viscosité Dynamique (ou Apparente) η

La viscosité dynamique, souvent désignée comme la viscosité apparente, est une mesure de la résistance à l'écoulement d'un fluide, généralement exprimée en pascals seconde (Pa.s) ou poiseuille. Elle est donnée par la relation :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1-2)$$

τ représente la contrainte de cisaillement et $\dot{\gamma}$ est le taux de déformation.

Pour les fluides newtoniens, la viscosité reste constante pour toutes les valeurs de taux de déformation, mais pour les fluides non newtoniens, elle varie en fonction du taux de déformation, nécessitant la notion de viscosité apparente.

2.5.2. Viscosité Cinématique ν

La viscosité cinématique est un paramètre essentiel lorsque la viscosité dépend de la densité du fluide, par exemple, dans le cas des huiles. Elle est exprimée en mètres carrés par seconde ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et est donnée par la relation :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1-3)$$

ρ représente la masse volumique du fluide.

La viscosité cinématique est particulièrement utile pour comparer le comportement d'écoulement entre des fluides de densités différentes.

En comprenant ces types de viscosité, nous pouvons mieux appréhender les propriétés d'écoulement des matériaux. Les valeurs de viscosité plus élevées indiquent une résistance plus grande à l'écoulement.

2.6. Mouvement de cisaillement

Le mouvement de cisaillement désigne un type d'écoulement laminaire où le matériau, généralement un fluide, se présente sous la forme de couches minces adjacentes, sans transfert de matière entre elles. Ce mouvement est caractérisé par un glissement relatif ordonné des couches, sans mélange ou variation de volume (Midoux, 1993). Pour illustrer ce concept, imaginez une plaque métallique recouverte d'une fine couche de graisse, avec une autre plaque de même taille positionnée à une distance "h" de l'autre côté. Pour déplacer la plaque supérieure parallèlement

aux plaques (Figure 1.1), une force est requise. Une petite force suffit pour un déplacement lent sur une courte distance, mais pour une vitesse plus élevée, une force plus importante est nécessaire (Guazzelli, 2001).

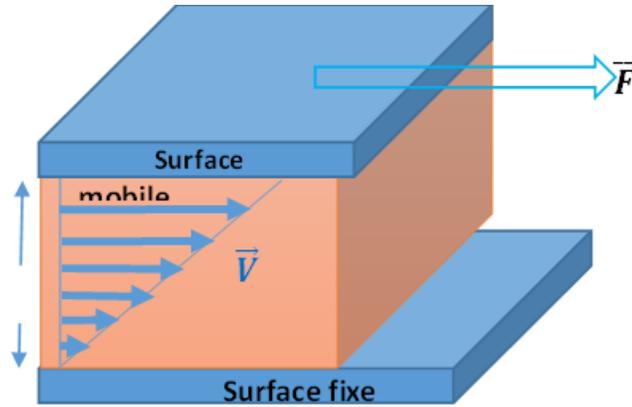


Figure 1.1 : Force de cisaillement

2.6.1. Vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$)

La vitesse de cisaillement, également appelée gradient de vitesse, est le rapport entre la vitesse d'écoulement et l'épaisseur du fluide. Elle est définie par :

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} \quad (1-4)$$

dy représente le changement de vitesse dans le temps " dt ". Cette grandeur caractérise comment la vitesse varie entre les différentes couches du fluide et s'exprime (s^{-1}).

2.6.2. Contrainte de cisaillement (τ)

La contrainte de cisaillement est un paramètre fondamental en rhéologie. Elle résulte de l'interaction entre deux couches en mouvement relatif, générant des forces de frottement tangentiel à leur surface. Ces forces dépendent de la surface considérée. La contrainte de cisaillement est définie comme :

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (1-5)$$

Cette grandeur est une indication précise de la résistance à l'écoulement d'un matériau en réponse à un mouvement de cisaillement spécifique. Elle est présentée dans tout le matériau et varie généralement d'une couche à l'autre, mais reste constante au sein d'une même couche.

7 2. Courbes de rhéologie pour différents comportements des fluides

Les courbes de rhéologie, telles qu'illustrées par la Figure 1.2, offrent des outils essentiels pour explorer les comportements d'écoulement des matériaux en fournissant une représentation graphique de la variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Les fluides newtoniens, caractérisés par une relation linéaire entre la contrainte et le taux de cisaillement, se font relativement rares en comparaison des matériaux exhibant divers comportements non newtoniens. Même l'eau, bien que représentant l'archétype d'un fluide newtonien, démontre un comportement non linéaire à des échelles de temps très courtes. Ces courbes permettent de distinguer divers comportements rhéologiques (Cross, 1965). Par exemple, certains matériaux, tels les fluides à écoulement facilité (rhéofluidifiant), comme les solutions polymères, réduisent leur viscosité à mesure que le taux de cisaillement augmente, ce qui peut être d'origine naturelle ou intentionnelle, comme dans le cas du dentifrice ou des peintures. À l'inverse, certains d'autres, comme la crème pâtissière ou l'amidon, montrent un épaississement à mesure que la contrainte augmente. De plus, certains matériaux présentent un comportement plastique, nécessitant une contrainte minimale, appelée contrainte seuil, pour s'écouler comme un fluide. Plusieurs modèles, tels que le modèle de Bingham ou le modèle de Herschel-Buckley, permettent de décrire ces matériaux avec des courbes de contrainte linéaires ou non linéaires (Guazzelli, 2001).

2.8. Modélisation des comportements

Souvent, il est difficile de représenter un fluide à l'aide d'une seule caractéristique, telle que la viscosité, car cette dernière peut évoluer de manière plus ou moins complexe. On peut être enclin à expliquer ces comportements au moyen d'une équation mathématique qui peut ensuite être intégrée dans un logiciel de simulation dédié à ce fluide spécifique. Nous constaterons que cette étape est parfois nécessaire et qu'il existe des lois bien connues qui doivent être prises en considération.

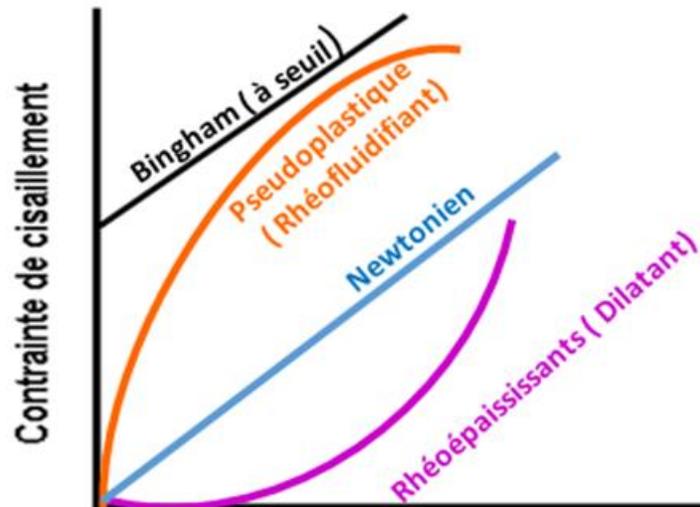


Figure 1.2 : Courbes de rhéologie des fluides

3. Classification des fluides et modèles rhéologiques

Les fluides sont des éléments qui ont la capacité de s'écouler. En équilibre, ils ne supportent pas de forces tangentielles ou de cisaillement. Ainsi, ils peuvent être classés en fonction de la relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de déformation. Selon cet aspect, les fluides sont soit des fluides newtoniens ou non newtoniens. Ces derniers peuvent toujours être classés en : viscoélastiques, dépendants du temps et indépendants du temps, comme le montre la figure 1.3.

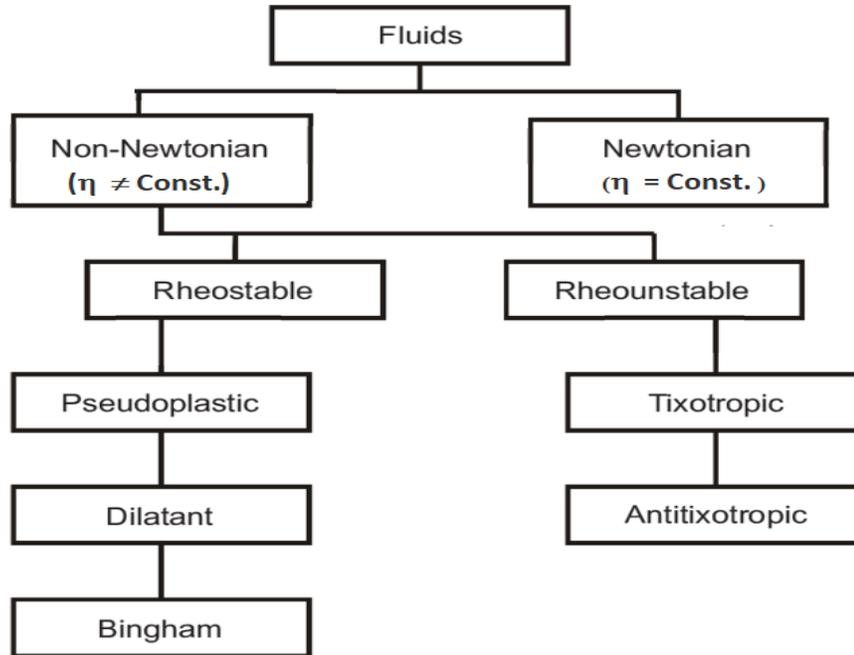


Figure 1.3 : Classification rhéologiques des fluides

3.1. Fluides Newtoniens

Un fluide newtonien peut changer sa viscosité en réponse aux variations de température et de pression, mais cette viscosité ne varie pas en fonction de la vitesse de déformation ou du temps. De plus, un fluide newtonien n'exhibe pas de propriétés élastiques ni d'anomalies en extension (Guazzelli, 2001). Il s'agit bien sûr d'une idéalisation, mais il constitue une bonne représentation d'une vaste catégorie de fluides dans des conditions normales.

Ce sont donc ceux dont la viscosité est constante pour n'importe quelle vitesse et moment de déformation, et leur limite d'élasticité est nulle, c'est-à-dire :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1-6)$$

Cette équation est la loi de Newton sur la viscosité, qui stipule que la contrainte τ est proportionnelle à $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$ que l'on appelle la vitesse de déformation : Ce modèle est linéaire, et le comportement rhéologique est directement proportionnel à la viscosité absolue (η), ce qui signifie que si la contrainte de cisaillement (τ) double, la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) double également.

3.2. Fluides non-Newtoniens

Les fluides non newtoniens sont ceux qui n'affichent pas un comportement d'écoulement idéal. En réalité, la plupart des matériaux visqueux ont un comportement non newtonien, et trouver un matériau ayant un comportement newtonien est rare. Le comportement rhéologique d'un fluide non newtonien dépend également de sa micro ou nanostructure. Par exemple, dans le cas des argiles minérales comme la bentonite sodique, leurs particules ont une forme de disque et forment une structure semblable à un château de cartes (Cross, 1965).

Pour ces fluides non newtoniens, si la relation entre l'effort de cisaillement et la vitesse de déformation n'est pas linéaire, le fluide présente une fonction de viscosité non newtonienne ou viscosité apparente. La relation entre la contrainte de cisaillement τ et le taux de déformation γ n'est pas constante, même en écoulement laminaire à température et pression constantes. On définit une viscosité apparente η_a qui varie en fonction de l'ampleur du taux de déformation γ :

$$\eta_a = \frac{\tau}{\gamma} \quad (1-7)$$

4. Modèles rhéologiques des fluides non Newtonien

La description du comportement rhéologique des matériaux repose sur des modèles mathématiques qui établissent la relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de déformation. Plusieurs modèles sont couramment utilisés, notamment le modèle du Plastique de Bingham, le modèle de Herschel-Bulkley, le modèle de Casson et le modèle d'Ostwald-de-Waele (Loi de puissance). Ces modèles rhéologiques permettent de décrire comment la contrainte de cisaillement varie en fonction de la vitesse de déformation. Alors que la loi de viscosité de Newton convient aux fluides newtoniens, Les fluides non newtoniens, nécessitent des modèles spécifiques pour décrire leur comportement d'écoulement. En raison de la diversité des fluides aux propriétés non newtoniennes, de nombreux modèles rhéologiques ont été développés. Cette variété de modèles permet de mieux comprendre et prédire le comportement des fluides dans différentes situations. Certains de ces modèles sont présentés ci-dessous.

4.1. Les fluides non newtoniens non dépendants du temps

La majorité des fluides, à l'exception de l'eau et de l'air, présentent des caractéristiques non newtoniennes. Leurs propriétés rhéologiques demeurent constantes indépendamment du moment

où la contrainte de cisaillement est appliquée. Cette catégorie englobe les pseudoplastiques, qui s'amincissent lors du cisaillement, et les dilatants, qui s'épaississent sous l'effet du cisaillement. Elle inclut également les fluides à seuil, nécessitant une contrainte de cisaillement initiale pour débiter leur écoulement (figure 1.3). Pour rendre compte des diverses propriétés de ces fluides, plusieurs modèles ont été élaborés. Certains d'eux, indépendants du temps (ceux pris en considération dans cette étude), sont explicités ci-dessous.

4.1.1 Modèle de Bingham

Le modèle de Bingham, proposé en 1922, est utilisé pour décrire les matériaux capables de s'écouler sous l'influence d'une contrainte suffisamment élevée, tels que les suspensions minérales, la pâte dentifrice ou la mayonnaise. Ce modèle est représenté mathématiquement par l'équation (1-8) (Agwu et al., 2021):

$$\begin{cases} \text{Si } \tau > \tau_0 \rightarrow \tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma} \\ \text{Si } \tau \leq \tau_0 \rightarrow \dot{\gamma} = 0 \end{cases} \quad (1-8)$$

Où τ_0 est la contrainte seuil et η_B est la viscosité de Bingham.

Lorsque l'on calcule la viscosité apparente de ces fluides à partir de cette équation, une singularité apparaît à $\dot{\gamma} = 0$. Cette singularité découle de l'hypothèse selon laquelle ces matériaux se comportent comme des solides parfaits avant de commencer à s'écouler, bien que cette hypothèse puisse sembler instable compte tenu des échelles temporelles du phénomène (Barnes & Walters, 1985). Le modèle de Bingham est le plus simple parmi les fluides non newtoniens, car il présente une relation linéaire entre l'effort de cisaillement et la vitesse de cisaillement une fois que le seuil de contrainte initial est dépassé (Figure 1.2).

4.1.2. Modèle d'Ostwald-de Waele

Le modèle rhéologique d'Ostwald-de Waele, également connu sous le nom de modèle de loi de puissance, est un modèle mathématique simple largement utilisé pour décrire le comportement des fluides non-newtoniens sans seuil. Ce modèle a été proposé pour la première fois par Ostwald en 1925 et est couramment utilisé en rhéologie pour caractériser les comportements de fluides tels que les polymères fondus, les encres, le chocolat fondu, et les suspensions de sphères de latex dans l'eau (Ostwald, 1925.).

Le modèle d'Ostwald-de Waele relie la contrainte de cisaillement (τ) au taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) à l'aide de l'équation suivante :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (1-9)$$

Dans cette équation, k est une constante appelée indice de consistance, et n est un nombre sans dimension appelé indice de structure ou d'écoulement. Cette relation permet de calculer la viscosité dynamique apparente (η) du fluide à partir de ces paramètres en utilisant la formule

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (1-10)$$

La signification de l'indice de structure (n) est cruciale pour comprendre le comportement du fluide.

- Si $0 < n < 1$, le fluide est considéré comme rhéofluidifiant ou pseudoplastique, ce qui signifie que sa viscosité diminue à mesure que le taux de cisaillement augmente.
- Si $n = 1$, le fluide se comporte de manière newtonienne, ce qui signifie que sa viscosité reste constante quel que soit le taux de cisaillement.
- Si $n > 1$, le fluide est rhéoépaississant ou dilatant, ce qui signifie que sa viscosité augmente avec l'augmentation du taux de cisaillement.

Il est important de noter que ce modèle est approximatif et ne s'applique que dans une certaine plage de cisaillement, qui dépend du fluide spécifique en question (Barnes H.A., 1989).

4.1.3. Modèle d'Herschel-Bulkley

Le modèle rhéologique d'Herschel-Bulkley, développé en 1926 par Herschel et Bulkley, est une représentation mathématique essentielle pour décrire le comportement des fluides qui présentent un épaissement par cisaillement ou un comportement dilatant en plus d'une contrainte de cisaillement seuil. Il est particulièrement adapté pour les fluides pseudoplastiques et dilatants qui ont une certaine résistance à l'écoulement avant d'atteindre leur seuil d'écoulement (Agwu et al., 2021).

L'équation fondamentale de ce modèle est la suivante :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1-11)$$

L'introduction du seuil d'écoulement (τ_0) est une caractéristique clé du modèle d'Herschel-Bulkley. Il indique la contrainte minimale nécessaire pour que le fluide commence à s'écouler. Si

la contrainte de cisaillement est inférieure au seuil (τ_0), le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) est considéré comme nul, ce qui signifie que le fluide reste immobile. Cependant, lorsque la contrainte de cisaillement dépasse le seuil, l'écoulement devient effectif et suit la relation puissance décrite par l'équation ci-dessus.

Ce modèle est plus général que d'autres modèles rhéologiques tels que la loi de Newton, le modèle de Bingham, et le modèle d'Ostwald-de Waele. En effet, il englobe ces modèles comme des cas particuliers. Par exemple,

- Lorsque n est égal à 1 et τ_0 est nul \rightarrow modèle de Newton.
- Lorsque τ_0 est différent de zéro \rightarrow modèle Bingham.
- Lorsque n est différent de 1 et τ_0 est nul \rightarrow modèle de la loi de puissance.

Le modèle d'Herschel-Bulkley est particulièrement utile pour caractériser les fluides qui présentent un seuil d'écoulement. Il permet de décrire de manière précise le comportement des fluides rhéofluidifiants ou rhéoépaississants, en prenant en compte le seuil d'écoulement, l'indice de consistance, et le paramètre d'écoulement (Benchabane., 2006).

4.1.4. Modèle de Cross

Le modèle rhéologique de Cross, formulé par Cross en 1965 (Cross, 1965), est conçu pour représenter le comportement de fluides présentant des propriétés newtoniennes aux limites de faibles et de forts taux de cisaillement, tout en maintenant une stricte monotonie. Il se base sur une équation de la viscosité, η , définie comme

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (k\dot{\gamma})^n} \quad (1-12)$$

où η_0 et η_{∞} sont les viscosités limites à zéro et à l'infini respectivement, k représente une échelle de temps caractéristique, et n est un exposant supérieur à zéro qui détermine le comportement rhéologique. Le modèle de Cross peut caractériser des fluides qui présentent un amincissement sous contrainte ($\eta_{\infty} < \eta_0$) ou un épaissement ($\eta_{\infty} > \eta_0$) en fonction du rapport entre ces deux viscosités limites. Dans la région intermédiaire, la variation de η en fonction de $\dot{\gamma}$ est contrôlée par l'exposant n , qui peut avoir des valeurs différentes, influençant ainsi la rhéologie du fluide (Cross, 1965). Ce modèle s'applique avec succès à des systèmes tels que les suspensions

d'argile et les dispersions, où les comportements complexes sous cisaillement peuvent être décrits de manière quantitative.

4.1.5. Modèle de Carreau

Le modèle rhéologique de Carreau, proposé par Carreau en 1972 (Carreau, 1972), est défini par la loi de Carreau, exprimée comme :

$$\tau = \left[\eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (k^2 \dot{\gamma}^2)^{\frac{n-1}{2}}} \right] \dot{\gamma} \quad (1-13)$$

Cette équation met en lumière cinq paramètres clés qui jouent un rôle essentiel dans la caractérisation du comportement rhéologique d'un fluide. Les deux premiers paramètres, η_0 et η_{∞} , correspondent respectivement à la viscosité à cisaillement nul et à la viscosité à cisaillement infini, cette dernière étant souvent associée à la viscosité du solvant. L'exposant sans dimension n , partageant la même valeur que celui de la loi d'Ostwald, influence la dépendance du fluide par rapport au taux de cisaillement. Enfin, le paramètre k , représentant un temps caractéristique, intervient dans la variation temporelle du taux de cisaillement (Carreau, 1972).

Le modèle de Carreau se distingue par sa capacité à décrire de manière exhaustive la courbe de viscosité d'un fluide, prenant en compte le comportement newtonien à faibles taux de cisaillement. Ce modèle intègre un plateau de viscosité, une caractéristique commune à de nombreux polymères. Ainsi, il s'écrit également comme :

$$\eta = \eta_0 + \frac{\eta_{\infty} - \eta_0}{1 + (k\dot{\gamma})^n} \quad (1-14)$$

Où η_0 représente la viscosité à cisaillement nul, k est la constante de temps, et n est l'indice de la loi de puissance. Le modèle de Carreau offre ainsi une représentation plus complète de la courbe de viscosité, offrant une approche adaptée pour décrire les propriétés rhéologiques complexes de diverses substances, notamment celles présentant un comportement newtonien à faibles taux de cisaillement.

4.1.6. Modèle de Quemada

Le modèle rhéologique de Quemada, élaboré par Quemada en 1977, vise à caractériser les variations de viscosité dans des matériaux contenant des agrégats rigides, sphériques et non

interactifs, tels que les suspensions de particules concentrées. Ce modèle, basé sur le principe de dissipation minimale d'énergie, est exprimé par l'équation clé suivante :

$$\tau = \eta_{\infty} \left(\frac{1 + \sqrt{k\dot{\gamma}}}{\alpha + \sqrt{k\dot{\gamma}}} \right)^2 \dot{\gamma} \quad (1-15)$$

Dans cette équation, η_{∞} représente la viscosité à très fort taux de cisaillement, k est la constante de temps, α est la constante liant η_{∞} à la viscosité à très faible taux de cisaillement. Ce modèle, particulièrement applicable aux fluides non newtoniens tels que les suspensions colloïdales, se focalise sur la prédiction précise de la viscosité en fonction du taux de cisaillement, offrant ainsi une compréhension approfondie du comportement asymptotique à faibles et forts taux de cisaillement (Quemada, 1977). Les paramètres de l'équation permettent de décrire efficacement le passage d'un comportement newtonien à pseudo-plastique, ce qui en fait un outil précieux pour appréhender les propriétés rhéologiques complexes de différents fluides, notamment ceux comprenant des agrégats rigides et non interactifs.

4.1.7. Le modèle de Mendes-Dutra (SMD)

Le modèle rhéologique de Mendes-Dutra, également connu sous le nom de SMD, est une approche avancée pour caractériser le comportement viscoplastique des dispersions. Cette loi rhéologique est définie par quatre paramètres essentiels : la viscosité asymptotique à des taux de cisaillement très faibles (η_0), la consistance (k), la limite d'élasticité (τ_0), et l'indice de comportement d'écoulement (n). L'équation qui régit ce modèle innovant est donnée par :

$$\tau = \left[1 - \exp\left(\frac{-\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}\right) \right] \cdot (\tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n) \quad (1-16)$$

Cette expression reflète la régularisation exponentielle introduite par Souza Mendes et Dutra (Mendes & Dutra, 2004), laquelle influe sur tous les termes de viscosité. Cette régularisation est déterminée par un paramètre rhéologique qui dépend de la viscosité du fluide à cisaillement nul et de la limite d'élasticité. En effet, le modèle SMD propose une fonction de viscosité régularisée qui s'apparente à une régularisation de la loi de Herschel-Bulkley. Cette formulation permet non seulement une description complète du plateau de viscosité à taux de cisaillement nul, mais également une représentation précise du comportement en loi de puissance à des taux de cisaillement élevés. La validation du modèle SMD a été effectuée à travers des simulations numériques ainsi que des comparaisons avec des données expérimentales qui ont démontré la

capacité du modèle à simuler de manière fiable le comportement viscoplastique des matériaux (Benyounes et al., 2018).

4.1.8. Modèle de Williamson

Le modèle fluide de Williamson, développé dans les années 1929, offre une description précise du comportement rhéologique des matériaux pseudoplastiques. La loi rhéologique de puissance modifiée, généralement associée aux fluides de Williamson (Benyounes et al., 2018), est exprimée par l'équation :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1+(k.\dot{\gamma})^n} \quad (1-17)$$

Cette formulation décrit la viscosité apparente (η) en fonction du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$), avec η_0 représentant la viscosité à faible cisaillement, k une constante caractéristique, et n l'indice de comportement d'écoulement. Les fluides soumis à cette loi démontrent un comportement non newtonien, adaptant leur viscosité de manière significative en réponse à des variations de cisaillement, typiquement associées à des propriétés pseudoplastiques.

Williamson a expérimentalement validé son modèle, considérant les viscosités minimale et maximale. Cela permet une représentation réaliste des fluides pseudoplastiques, où la viscosité apparente ne tend pas vers zéro à l'infini, améliorant ainsi la précision des résultats, en particulier à faible taux de cisaillement (Williamson, 1929). Cette approche théorique fournit une base solide pour comprendre et modéliser le comportement complexe des fluides non newtoniens dans divers contextes scientifiques et industriels.

4.2. Les fluides non newtoniens dépendants du temps

Les fluides non newtoniens dépendants du temps constituent une classe complexe de matériaux dont le comportement viscoélastique est influencé par des variations de taux de cisaillement constants. Deux phénomènes majeurs, la tixotropie et la rhéopexie, ainsi que la catégorie générale des fluides viscoélastiques, caractérisent ces comportements complexes.

4.2.1. Tixotropie :

La tixotropie se manifeste par une diminution réversible de la viscosité apparente avec le temps de cisaillement constant. Cette caractéristique est observée dans des systèmes tels que les suspensions concentrées, les émulsions, les solutions protéiques, le pétrole brut, les peintures et le

ketchup. La thixotropie est due à la rupture d'une structure organisée dans le fluide, contribuant ainsi à une diminution de la viscosité. Cette diminution est réversible, et la force de gel mesure la résistance développée pendant la formation de l'état gel (Gurt & Khonsari, 2024).

4.2.2. Rhéopexie :

En opposition à la tixotropie, les fluides rhéopétiques (anti-thixotropiques) présentent une augmentation de la viscosité au fil du temps lorsqu'ils sont soumis à une déformation constante. La viscosité revient à sa valeur initiale lorsque la déformation cesse. L'argile bentonite est un exemple classique de fluide rhéopétique (Hernandez et al., 2020).

4.2.3. Viscoélasticité

Les fluides viscoélastiques combinent des propriétés visqueuses et élastiques. Ils résistent à la déformation avec une composante élastique dépendante du temps. Ces fluides incluent des exemples variés tels que les masses de farine de blé, les gelées, les fromages, les liquides polymériques, le plasma sanguin, les biopolymères, la salive et la gomme xanthane. Le modèle de Maxwell est souvent utilisé pour décrire ce comportement, où la capacité à emmagasiner et libérer de l'énergie caractérise la viscoélasticité. Ces fluides jouent un rôle crucial dans de nombreuses applications, de l'industrie alimentaire à la biologie, en raison de leur comportement unique sous contrainte (Fan et al., 2022).

5. Techniques de mesures rhéologiques

Les techniques de mesures rhéologiques sont fondamentales pour comprendre comment les matériaux se comportent lorsqu'ils sont soumis à des contraintes ou des déformations. Elles nous permettent d'analyser et de prédire le comportement de substances variées, qu'il s'agisse de liquides, de gels ou de solides, dans des conditions réelles d'utilisation. La rhéométrie, une des principales méthodes utilisées, joue un rôle crucial dans cette analyse (Graessley, 2024). En utilisant un rhéomètre, un appareil conçu pour mesurer des propriétés telles que la contrainte et la viscosité, les scientifiques peuvent soumettre un matériau à des conditions contrôlées. Le rhéomètre fonctionne avec une partie mobile qui tourne sur l'échantillon, soit à un taux de cisaillement précis, soit à une contrainte déterminée. Cela permet de tester le matériau de manière très précise, selon deux modes principaux : le contrôle du taux de cisaillement ou le contrôle de la contrainte de cisaillement (Espinosa, 2017). Grâce à ces mesures, il est possible de mieux

comprendre la structure microscopique des matériaux et de prédire leur comportement en situation réelle.

Les parties mobiles et fixes du rhéomètre peuvent avoir des géométries différentes en fonction du matériau à étudier, les différentes géométries utilisées sont :

5.1. Géomètre plateau-plateau (P-P)

Il s'agit de la géométrie la plus simple pour les mesures rhéométriques, constituée de deux plaques parallèles dont la plaque supérieure tourne en cisillant le matériau (voir la figure 1.4). La distance entre les plateaux est appelée Gap. Cette géométrie ne peut pas être utilisée pour des mesures de fluides à faible viscosité, en plus, des paramètres tels que la vitesse de déformation et la contrainte étudiés dans cette géométrie présentent une dépendance à la position radiale de la géométrie (Graessley, 2001 ; Espinosa, 2017).

Le fluide à étudier est emprisonné entre un plateau et un autre plateau de révolution, de rayon R . La distance entre les plateaux, h , est très petite devant le rayon R .

Le mouvement laminaire de cisaillement est obtenu en communiquant au plateau supérieur une vitesse de rotation constante Ω_0 , le plateau inférieur demeurant fixe.

Par suite du mouvement des couches les unes par rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon une vitesse de cisaillement et une contrainte de cisaillement τ . Pour les fluides de faible viscosité, il est préférable d'utiliser un PP de grand diamètre. Pour les fluides de haute viscosité, on utilise un (P-P) avec un petit diamètre, h doit être au moins 5 fois plus grande que la taille des particules en suspension, des agrégats ou d'autres.

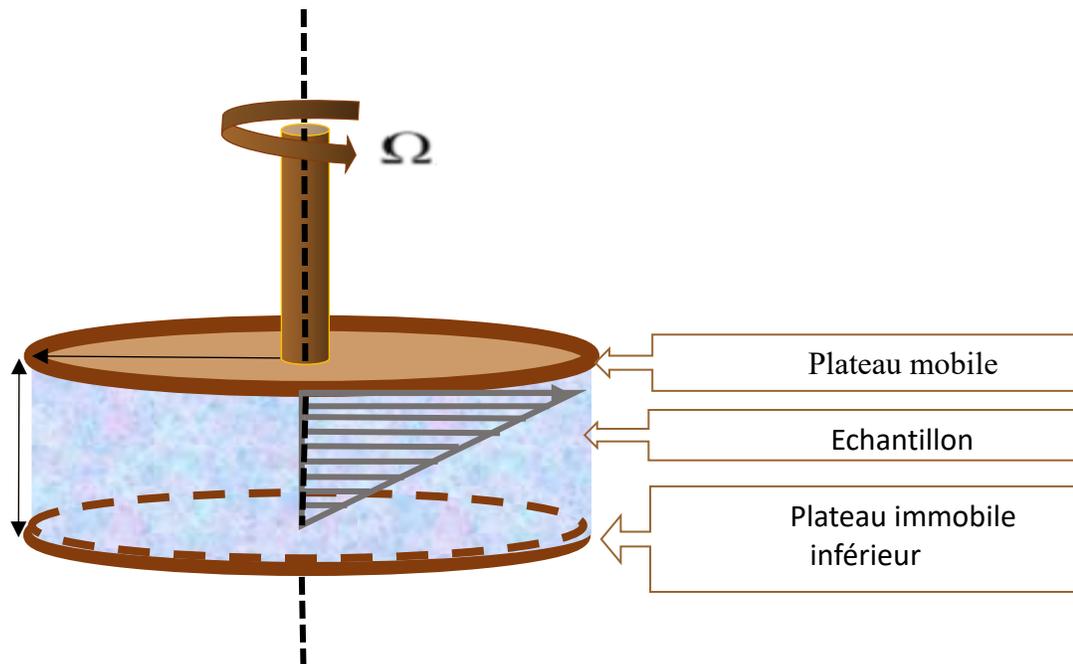


Figure 1.4 : Rhéomètre de type plateau-plateau

5.1.1. Avantages et inconvénients :

Comme tout instrument de mesure, le rhéomètre de type plateau-plateau présente à la fois des avantages distincts et des limitations spécifiques qui doivent être soigneusement considérés en fonction des besoins expérimentaux (El Kissi et al., 2006).

Avantages :

- Il est possible de mesurer les grandeurs rhéologiques des systèmes dispersés, contenant des particules de grande taille.
- Mesure de très hautes viscosités des fluides avec un large entrefer h .
- On peut changer le domaine de la vitesse de déformation par simple changement

de la hauteur h de l'entrefer.

- Nettoyage très facile.
- Les bulles d'air sont éliminées lors de la compression avant le test.

Inconvénients :

- L'appareil est délicat avec l'utilisation des liquides peu visqueux ou à faible tension superficielle.
- La vitesse de cisaillement n'est pas constante de l'entrefer qui risquerait d'être détruits dans le petit volume compris entre le cône et le plateau.
- La taille des particules en suspension est limitée.
- Pour les fluides très visqueux, une longue période de repos est nécessaire (30 minutes) pour qu'il y ait régénération de la structure après la mise en place du système cône - plateau par ajustement de l'entrefer.
- Difficultés de contrôle de la température lors de la mesure.

5.2. Géométrie du cône- plateau (C-P)

Comme on peut le voir sur la figure 1.5, la géométrie de la plaque supérieure est un cône avec une légère inclinaison, ce qui résout le problème présenté par la géométrie de la géométrie plaque-plateau de la dépendance du rayon de la vitesse et de la contrainte. Comme la géométrie plateau-plateau, il n'est pas possible d'utiliser des fluides à faible viscosité (Nguyen, 2007).

Le fluide à étudier est placé entre un plateau et un cône de révolution, de rayon R , dont le sommet est situé sur le plateau avec un axe perpendiculaire à ce dernier. L'angle θ que fait la génératrice du cône et du plateau est petit ; il est compris entre 5° et 0.3° . Le mouvement laminaire de cisaillement est obtenu en communiquant au cône une vitesse de rotation constante Ω_0 , le plateau demeurant fixe. La substance se décompose en couches, qui sont constituées par des cônes de révolution de même sommet et de même axe que le cône solide, animées de vitesses angulaires de rotation différentes, variant continûment de zéro (pour la couche en contact avec le plateau) à Ω_0 (pour la couche en contact avec le même solide). Par suite du mouvement des couches les unes par

rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et une contrainte de cisaillement τ .

On peut imposer au cône :

- Soit un couple de rotation connu M et on mesure alors la vitesse angulaire Ω_0 correspondante.
- Soit une vitesse angulaire de rotation Ω_0 donnée et on mesure le couple de rotation M correspondant.

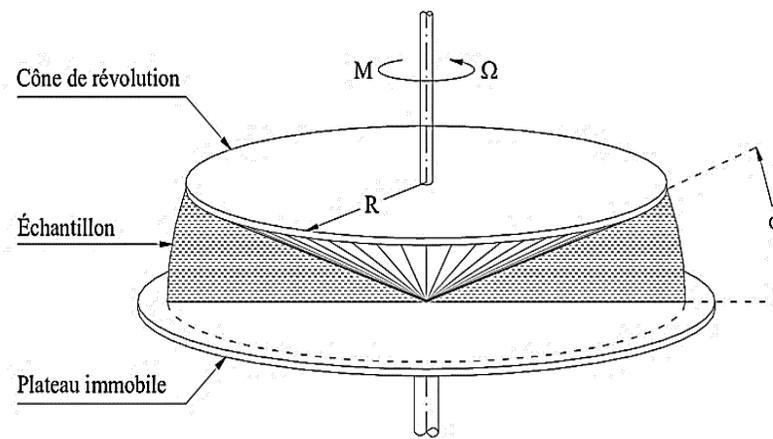


Fig. 1.5 : Principe de fonctionnement du Rhéomètre à cône-plateau (Nguyen, 2007)

5.2.1. Avantages et inconvénients :

Comme tout outil de mesure, le rhéomètre à cône-plateau offre des avantages uniques ainsi que certaines limitations qu'il est important de prendre en compte selon les exigences expérimentales (El Kissi et al., 2006).

Avantages :

- Le gradient et la déformation de cisaillement sont constants dans tout l'entrefer ; par conséquent la majorité des chercheurs en recherche et développement préfèrent le rhéomètre (C-P) aux autres.
- Large domaine de mesure.

- Faible volume de fluide nécessaire.
- Nettoyage très facile.
- Les bulles d'air sont éliminées lors de la compression avant le test.

Inconvénients :

- L'appareil est délicat avec les liquides peu visqueux ou à faible tension superficielle.
- L'appareil ne convient pas à l'étude des matériaux dont la structure est complexe et fragile, qui risqueraient d'être détruits dans le petit volume compris entre le cône et le plateau.
- La taille des particules en suspension est limitée.
- Pour les fluides très visqueux, une longue période de repos est nécessaire (30 minutes) pour qu'il y ait régénération de la structure après la mise en place du système cône - plateau par ajustement de l'entrefer.

5.3. Rhéomètres rotatifs à cylindres coaxiaux (C-C)

Les rhéomètres rotatifs à cylindres coaxiaux sont fréquemment utilisés pour analyser les propriétés rhéologiques des coulis cimentaires. Dans cet appareil, le fluide à tester est placé entre deux cylindres coaxiaux de rayons différents, R_1 et R_2 , et de hauteur h . Un mouvement de cisaillement laminaire est créé en faisant tourner uniformément l'un des cylindres à une vitesse angulaire Ω_0 , tandis que l'autre cylindre reste immobile (figure 1.6).

Dans ce dispositif, la substance est divisée en couches cylindriques concentriques, chacune se déplaçant à une vitesse angulaire distincte, allant de zéro pour la couche en contact avec le cylindre fixe à Ω_0 pour la couche en contact avec le cylindre mobile (Nguyen, 2007).

Par suite du mouvement relatif des couches les unes par rapport aux autres, il apparaît en tout point de l'échantillon une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ et une contrainte de cisaillement τ . Des effets secondaires d'écoulement peuvent avoir lieu lorsqu'on caractérise les liquides à faible viscosité à des cisaillements très élevés (Benchabane., 2006). Ces conditions peuvent générer de la turbulence au sein de l'écoulement causant ainsi une augmentation de la résistance à l'écoulement.

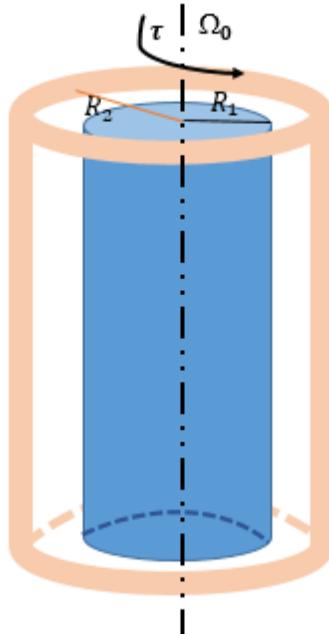


Figure 1.6 : Rhéomètre à cylindres coaxiaux

5.3.1. Avantages et inconvénients :

Le rhéomètre à cylindres coaxiaux présente des atouts particuliers ainsi que des inconvénients qu'il convient de bien évaluer en fonction des exigences de l'expérience.

Avantages :

- Il permet d'atteindre facilement les faibles contraintes de cisaillement.
- Le viscosimètre de Couette opère à gradient pratiquement constant.
- Les liquides à faible viscosité ne peuvent pas déborder du cylindre lorsque le cisaillement est élevé.
- Le contrôle de température de l'échantillon est meilleur à cause à la largeur

relativement importante de la surface de contact de la paroi du cylindre.

Inconvénients:

- Nécessité de disposer d'un volume d'échantillon relativement important.
- Impossibilité d'étudier les substances très visqueuses.
- Difficile pour le nettoyage.
- Des bulles d'air invisibles peuvent être contenues dans les formes pâteuses.

6. Conclusion

Ce premier chapitre a offert une vue d'ensemble des concepts fondamentaux de la rhéologie, en introduisant la science qui examine le comportement des matériaux soumis à différentes forces de déformation. Nous avons passé en revue des notions essentielles telles que la déformation, le taux de déformation, la contrainte, le fluage et la viscosité, ainsi que leur importance dans la caractérisation des matériaux.

Nous avons également exploré les divers comportements des fluides face aux contraintes, en distinguant clairement entre les fluides newtoniens et non-newtoniens. Des modèles rhéologiques ont été présentés pour expliquer et anticiper ces comportements complexes, accompagnés de courbes illustratives.

Enfin, nous avons discuté des techniques de mesure rhéologique, mettant en lumière leur rôle crucial dans l'analyse précise des propriétés mécaniques des matériaux. Ces bases théoriques établissent un cadre solide pour les chapitres suivants, où nous approfondirons l'application de ces concepts à des systèmes plus spécifiques et complexe.

Références

- Agwu, O. E., Akpabio, J. U., Ekpenyong, M. E., Inyang, U. G., Asuquo, D. E., Eyoh, I. J., & Adeoye, O. S. (2021). A critical review of drilling mud rheological models. *Journal of petroleum science and engineering*, 203, 108659.
- Barnes, H. y., & Walters, K. (1985). The yield stress myth. *Rheologica acta*, 24(4), 323-326.
- Barnes., H. (2000). *A Handbook of Elementary Rheology*. (I. o.-N. Mechanics, Ed.) Cardiff, UK: Univerity of Wales.
- Benchabane., A. (2006). *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères, Effets de l'ajout de polymères". Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur. (Strasbourg)(1971-2008.*
- Benyounes, K., Remli, S., & Benmounah, A (2018). Rheological behavior of hydroxyethylcellulose (HEC) solutions. *Journal of Physics: Conference Series*, 1045(1), 012008.
- Carreau, P. (1972). Rheological Equations from Molecular Network Theories. *Journal of Rheology*, 16(1), 99-127.
- Cross, M. (1965). Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of colloid science*. 20:, 417–437.
- El Kissi, N., Nigen, S., & Pignon, F. (2006). Glissement et rhéométrie. *Rhéologie*, 10, 13-39.
- Espinosa, C. S. (2017). Étude et caractérisation rhéologique de fluides de forage à base d'eau et de bentonite sodique naturelle. *Sangolquí: Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE*.
- Guazzelli, E. (2001). *Rhéologie des fluides complexes*. Paris. Retrieved from <https://cel.hal.science/cel-01522165>
- Hernandez, F. J., Toro, J. H., & Flor, N. M. (2020). Testing shear thinning/thixotropy and shear thickening/antithixotropy relationships in a fumed silica suspension. . *Journal of Rheology*, Vol. 64(N. 4). , 785-797.
- Klein, R., & D'aguanno, B. (1996). *Light Scattering: Principles and Development* (Vol. 140). (Oxford, Ed.) Clarendon Press.
- Mendes, P. R. S., & Dutra, E. S. (2004). Viscosity Function for Yield-Stress Liquids. *Applied Rheology*, 14(6).
- Gurt, A., & Khonsari, M. (2024). A review of the rheological consistency of materials. *Lubricants*, 12(7), 236.
- Midoux, N. (1993). *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*.

- Graessley, W. W. (2024). *Polymeric liquids & networks: dynamics and rheology*. Taylor & Francis.
- Nguyen, V. H. (2007). Comportement rhéologique et écoulement au cône de Marsh des coulis cimentaires. *Thèse de doctorat*.
- Ostwald, W. (1925.). About the rate function of the viscosity of dispersed systems. *Kolloid-z*, 36: p. 99-117.
- Quemada, D. (1977). Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. *Rheologica Acta*, 16(1): p. 82-94.
- Fan, Z., Cheng, P., Zhang, P., Zhang, G., & Han, J. (2022). Rheological insight of polysaccharide/protein based hydrogels in recent food and biomedical fields: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 222, 1642-1664.
- Williamson, R. V. (1929). The flow of pseudoplastic materials. *Industrial & Engineering Chemistry*, 21(11), 1108-1111.

CHAPITRE 2

GÉNÉRALITÉS SUR LA STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA BENTONITE

CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LA STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA BENTONITE

1. Introduction

Ce chapitre se consacre à une exploration approfondie des minéraux argileux, des silicates en feuillets, en se penchant sur leur importance et leur diversité au sein de l'environnement géologique et de leurs applications dans divers secteurs industriels. Les minéraux argileux se forment suite à l'altération physico-chimique des roches, et leur composition, structure, et taille dépendent largement du contexte géologique, du climat, et de la topographie du site. Plus spécifiquement, ce chapitre se penche sur l'argile connue sous le nom de "bentonite", qui tire son nom du lieu de sa première découverte, Fort Benton, Wyoming, aux États-Unis. La bentonite est largement utilisée dans de multiples secteurs, notamment la pharmacie, la cosmétique, la chimie, le génie civil, et l'agroalimentaire. Ce chapitre vise à offrir une compréhension approfondie de la bentonite, de ses composants et de ses applications variées, ainsi que de son importance dans divers domaines d'activité. En outre, il explorera les critères de classification des argiles et se concentrera sur les smectites, en mettant en évidence la montmorillonite en tant que composant essentiel de cette famille d'argiles.

2. Minéraux Argileux

Les minéraux argileux, composés de silicates en feuillets d'aluminium plus ou moins hydratés, se caractérisent par leurs fines particules de l'ordre du micromètre. Ils revêtent une importance capitale en tant que constituants prédominants des sols formés par l'altération physico-chimique de roches naturelles. Leur diversité dépend étroitement des caractéristiques des roches d'origine, du climat, et de la topographie environnante. Outre ces influences, des facteurs géologiques, comme la présence de matières organiques et d'autres minéraux, exercent un impact significatif sur la composition des minéraux argileux. Ce groupe hétérogène englobe une variété de types, tels que la kaolinite, l'illite, la smectite et la montmorillonite, chacun se distinguant par des propriétés cristallines uniques, des capacités d'échange cationique spécifiques, et des degrés variables d'hydratation (Rautureau et al., 2017). La structure poreuse de ces minéraux les dote d'une remarquable aptitude à l'adsorption, ce qui les rend particulièrement précieux dans la

dépollution des sols et l'élimination de substances indésirables dans les eaux usées. Leur polyvalence s'étend à une multitude d'industries, de la fabrication de produits cosmétiques à la gestion des déchets (Kumari, 2021).

3. Classification des argiles

Il existe plusieurs critères de classification des argiles. Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants :

- La combinaison des feuillets (T:O ou 1:1 ; T:O:T ou 2 :1 ; T:O:T:O ou 2:1:1) ;
- Le type de cations dans l'octaèdre ;
- La charge de la couche ;
- Le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...).

La classification la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet (Besq, 2000).

On distingue quatre groupes :

- Minéraux à 7 Å : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1 :1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.
- Minéraux à 10 Å : le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2 :1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.
- Minéraux à 14 Å : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Il existe d'autres critères de classification qualifiés de critères secondaires, à savoir :

- Le mode d'empilement,
- La composition chimique,
- Le type d'espèces argileuses.

Le tableau 2.1 présente une classification tirée des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996) (cité par (Jozja, 2003)) qui donne les valeurs de la charge permanente du feuillet qui a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2 :1.

Chapitre 2 : Généralités sur la structure et propriétés de la bentonite

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau 2-1, les trois familles les plus importantes sont les kaolonites, les illites et les smectites.

Tableau 2.1: Classification des phyllosilicates (Jozja, 2003)

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1 :1	0	Kaolinite $(\text{Si}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Antigorite $(\text{Si}_4)(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	0		Berthierines $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}^{2+6-x}\text{ }^{3+x})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	0	Pyrophyllite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Talc $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
2 :1	0.4 à 1.2	SMECTITES	
		Montmorillonite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{My}^+$	Hectorite $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{My}^+$
		Beidellite $\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{Mx}^+$	Saponite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{Mx}^+$
	1.2 à 1.8	Illites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{M}^{2+y})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ K^+_{x+y}	Vermiculites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{M}^{3+y})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ K^+_{x-y}
	MICAS		
	2	Muscovite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}^+_2$	Phlogopite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}^+_2$
	4	Margarite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}^{2+}_2$	Clintonite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}^{2+}_2$

3.1. Kaolinite

La kaolinite est caractérisée par un feuillet toujours neutre, présentant une structure dioctatédrrique composée d'aluminium, et sa formule chimique par demi-maille est

$(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ (Pédro, 1994). Du point de vue de la morphologie, la kaolinite se manifeste sous la forme de particules hexagonales, résultant de l'empilement des feuillets (Jozja, 2003). Cette structure distincte confère à la kaolinite des propriétés qui la distinguent des autres minéraux argileux.

3.2. Smectites

Les smectites sont classées en fonction de la structure de leur couche octaédrique et de la localisation de leurs substitutions, ce qui les divise en deux catégories principales. La première catégorie, appelée smectites dioctaédriques, se caractérise par l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi ces smectites, certaines présentent principalement des substitutions dans la couche octaédrique, comme c'est le cas de la montmorillonite, tandis que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques, à l'exemple de la beidellite. Dans ce contexte, l'aluminium en site octaédrique peut être remplacé par du magnésium ou du fer, tandis que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe également un troisième type de smectites dioctaédriques, caractérisées par la présence prédominante de fer au degré d'oxydation III dans leur couche octaédrique, qui peut être remplacé par de l'aluminium ou du magnésium, comme c'est le cas de la nontronite.

La seconde catégorie de smectites est appelée smectites trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. Le magnésium est généralement l'ion en site octaédrique prédominant. Parmi ces smectites, certaines présentent des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique, comme c'est le cas de l'hectorite, tandis que d'autres ont des substitutions principalement dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium, comme observé dans la saponite. La localisation des substitutions joue un rôle crucial dans les propriétés d'adsorption des smectites, ce qui explique l'importance de cette classification. Toutefois, les smectites les plus courantes dans la nature sont la montmorillonite et l'hectorite, qui présentent des substitutions principalement dans la couche octaédrique, et sont donc les plus étudiées (Viallis-Terrisse, 2000).

3.3. Illite

Cette famille, tout comme les smectites, appartient également à la catégorie des phyllosilicates 2:1. Les feuillets de ces minéraux possèdent une charge globale négative, bien que plus élevée que celle des smectites, mais cette charge est compensée par des ions potassium. La

caractéristique clé qui différencie cette famille des smectites réside dans le fait que les ions compensateurs, tels que le potassium, présentent une faible capacité d'échange cationique. Contrairement aux smectites, les espaces interfoliaires des minéraux de cette famille ne subissent pas d'hydratation significative (M'bodj et al., 2004).

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux smectites car la montmorillonite fait partie de la famille des smectites.

4. Structure des smectites

Les smectites, une famille de minéraux argileux, se distinguent par leur capacité à absorber l'eau et à se gonfler. Comprendre leur structure est essentielle pour comprendre leurs propriétés uniques et leur comportement dans différentes conditions (Jozja, 2003).

4.1. Composition des feuillets

Les smectites se composent de particules plates, dont le diamètre peut varier de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, créant une structure spatiale ressemblant à un "jeu de cartes."

Chaque feuillet des smectites est constitué d'une couche octaédrique principalement composée d'aluminium ou de magnésium, prise en sandwich entre deux couches de silice organisées de manière tétraédrique (structure appelée T:O:T ou 2:1). L'épaisseur totale du feuillet, y compris l'espace interfoliaire associé, est d'environ 14 Å (Viallis-Terrisse, 2000). Des molécules d'eau ont la capacité de s'insérer dans l'espace interfoliaire, comme illustré dans la figure 2.1. Le degré d'hydratation dépend du type de cation hydraté et du taux d'humidité relative. Cette propriété de "gonflement" des espaces interfoliaires est la raison pour laquelle ces argiles sont souvent désignées sous le terme « d'argiles gonflantes ».

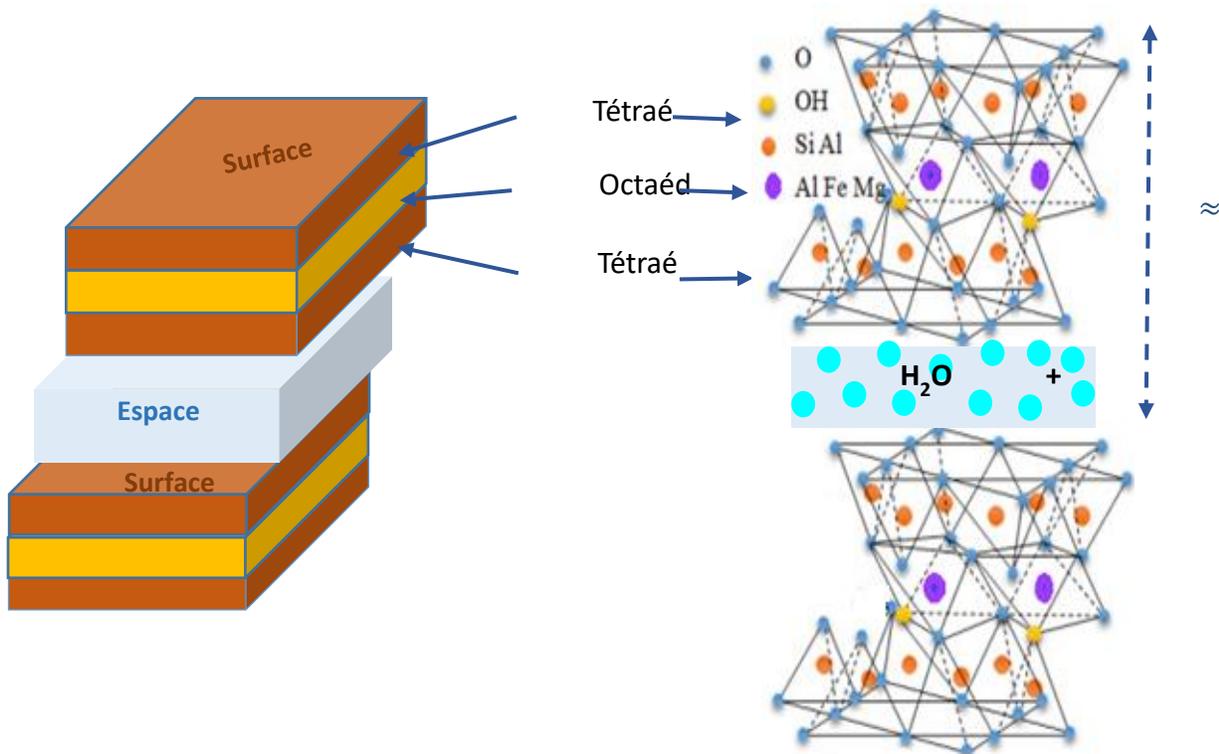


Figure 2.1 : L'empilement des feuilles d'argile

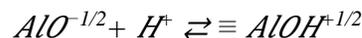
4.2. Présence d'une charge de surface

Les études électrocinétiques menées sur les smectites révèlent qu'à tout pH supérieur à 2 ou 3, ces minéraux portent une charge négative à leur surface, compensée par des cations connus sous le nom de « compensateurs ». La principale source de cette charge de surface provient des substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, impliquant le remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de taille égale mais de charge inférieure (Odom, 1984). Cette charge négative est couramment désignée comme la charge structurale permanente et s'élève à

environ 7.10^{-3} e/ Å². Elle est responsable du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la création de cette charge de surface, notamment les imperfections dans la structure cristalline, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou encore les hydroxyles structuraux en surface. Les illites possèdent également une charge structurale permanente, d'amplitude plus élevée que celle des smectites, mais d'origine différente (Viallis-Terrisse, 2000).

Cependant, la substitution de cations hautement chargés par des cations de charge inférieure dans la structure génère un excès de charge structurale négative, également appelée charge permanente. Cette charge permanente est indépendante de la composition de la phase dans laquelle les particules sont immergées. Ce déséquilibre électrique augmente la réactivité du minéral, favorisant une forte affinité pour les espèces cationiques. Pour compenser cet excès de charge structurale négative, des cations, principalement Ca²⁺, Mg²⁺ et Na⁺, sont situés dans l'espace interlaminaire des feuillets (Kouloughli & Lehocine, 2007).

En outre, les sites AIO réagissent différemment. Initialement, ils portent une charge électrique de -1/2, mais après avoir adsorbé un proton H⁺, ils acquièrent une charge positive de +1/2, comme illustré dans la réaction suivante.



Le pH du milieu environnant joue un rôle clé dans le contrôle de la charge électrique des bords des feuillets d'argile. À faible pH, les équilibres sont déplacés vers la droite, ce qui entraîne une charge nette positive sur les bords. À un pH élevé, les équilibres sont déplacés vers la gauche, et la charge nette devient négative. Il existe un pH intermédiaire où les sites chargés positivement neutralisent ceux chargés négativement, et la charge nette sur les bords devient neutre (Kouloughli & Lehocine, 2007).

En raison de la configuration spécifique surface face/bord, les charges de bord sont presque insignifiantes en comparaison de la charge structurale. Par conséquent, c'est cette dernière qui prédomine dans les phénomènes de surface.

4.3. Classification des smectites

La classification des smectites est fondée sur la structure de leur couche octaédrique et la localisation des substitutions. Ces minéraux se répartissent en deux grandes catégories. La

première catégorie, dite dioctaédrique, se caractérise par l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. À l'intérieur de cette catégorie, certaines smectites présentent des substitutions prédominantes dans la couche octaédrique, comme c'est le cas de la montmorillonite, tandis que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques, comme la beidellite. Généralement, l'aluminium occupe les sites octaédriques, mais il peut être remplacé par du magnésium ou du fer, tandis que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe également un troisième type de smectite dioctaédrique, principalement composé de fer au degré d'oxydation III dans la couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium, appelé nontronite (Stucki, 2013).

La deuxième catégorie, les smectites trioctaédriques, occupe tous les sites octaédriques. Dans cette catégorie, l'ion prédominant en site octaédrique est généralement le magnésium. Parmi les smectites trioctaédriques, certaines se distinguent par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique, telles que l'hectorite, tandis que d'autres présentent des substitutions principalement dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium, comme la saponite (Kumari, 2021).

La localisation des substitutions joue un rôle déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, ce qui confère une grande importance à cette classification. Cependant, il est essentiel de noter que la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions se produisent principalement dans la couche octaédrique, sont les plus courantes dans la nature et, par conséquent, les plus étudiées. Ces informations permettent de mieux comprendre la diversité des smectites et de cibler celles qui sont les plus répandues dans la recherche scientifique et industrielle.

5. Les argiles montmorillonitiques (les Bentonites)

L'argile utilisée dans notre travail est connue sous le nom de "bentonite", ce nom provient de fort Benton (Wyoming, les Etats-Unis), le lieu où elle a été trouvée pour la première fois. Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés (Krupskaya et al., 2024). La bentonite est utilisée

sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentonitiques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactées). En phase liquide, la boue de bentonite peut être décrite comme une dispersion d'argile dans de l'eau. La principale source d'origine de cette boue réside dans l'industrie du forage pétrolier. Elle est utilisée en raison de ses propriétés rhéologiques, qui permettent de répondre aux multiples besoins du forage. Cela inclut assurer la stabilité de l'emplacement de forage en imprégnant le sol et en formant une couche protectrice pour réduire la filtration vers les parois, ainsi que faciliter l'élimination des déblais (Besq, 2000). . De plus, la bentonite est utilisée dans la production de géosynthétiques, notamment les géomembranes bentonitiques, servant de barrières étanches pour divers types de déchets. Elle est également un ingrédient essentiel dans l'industrie pharmaceutique, la cosmétique, la chimie et le génie civil, où ses propriétés rhéologiques et sa capacité à former des suspensions visqueuses sont exploitées pour une variété d'applications. Cette diversité d'applications confère à la bentonite une valeur inestimable dans le contexte de l'industrie moderne.

5.1. Origine de la bentonite

La bentonite tire son origine de processus d'altération et de transformation hydrothermale qui affectent les cendres des tufs volcaniques riches en verre. Ces processus de transformation conduisent à la néoformation de minéraux argileux, principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses qui en résultent portent le nom de bentonite, en référence au gisement situé près de Fort Benton dans le Wyoming, aux États-Unis. La bentonite est composée en grande partie de montmorillonite, représentant plus de 75 % de sa composition. Il est intéressant de noter que la montmorillonite a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne, en France (Airoldi & Critter, 1997). Cette découverte en France a contribué à l'histoire de la bentonite, bien que son nom soit fortement associé au gisement américain de Fort Benton en raison de son importance dans la production de ce matériau.

Les gisements de bentonite en Algérie, d'une importance économique majeure, se concentrent principalement dans la région nord-ouest du pays. L'Algérie présente un potentiel considérable pour le développement de son industrie de la bentonite, avec des réserves géologiques estimées à environ 11 millions de tonnes, dont 3,15 millions de tonnes sont jugées exploitables (Babahoum & Ould Hamou, 2021). En 2016, la production totale de bentonite en Algérie a atteint

37 100 tonnes métriques (figure 2.2). À titre d'exemple, la carrière de Maghnia à Hammam Bougrara se distingue par ses réserves d'environ un million de tonnes et une teneur élevée en dioxyde de silicium (SiO_2). De manière similaire, la carrière de Mostaganem, située à M'zila, renferme des réserves d'environ deux millions de tonnes (Abderrahim et al., 2006). Les bentonites algériennes extraites sont principalement destinées à être utilisées dans les boues de forage et dans l'industrie des fonderies.

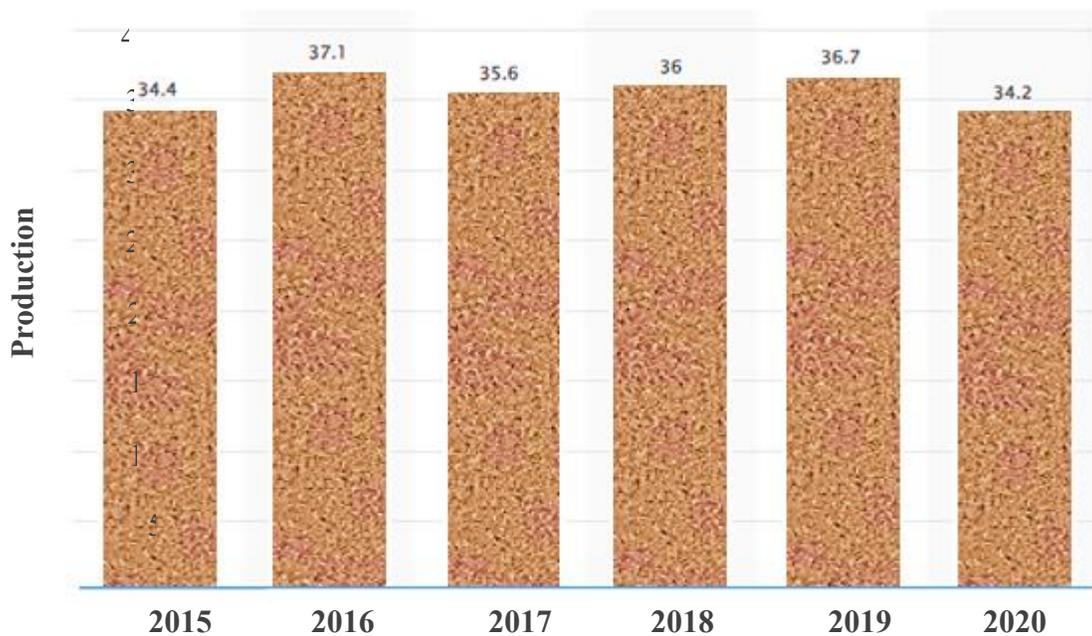


Figure 2.2 : Production de bentonite en Algérie de 2015 au 2020 (STATISTA, 2023)

5.2. Microstructure de la montmorillonite : la bentonite

La microstructure de la bentonite est constituée de trois unités structurales fondamentales, à savoir le feuillet, dont l'épaisseur varie de 15 à 25 Ångströms, la particule, avec des dimensions allant de 200 à 1500 Ångströms, et enfin l'agrégat, dont la taille se situe entre 1,5 et 16 micromètres (Bekiri, 2022). Une compréhension approfondie de la structure des feuillets de bentonite s'avère fondamentale pour optimiser son utilisation dans divers domaines (Figure 2.3).

5.2.1. Les Feuilletés

La structure des feuillets est un élément fondamental dans la composition des minéraux argileux, notamment dans le cas de la bentonite. Les feuillets représentent les unités structurales de base qui composent la cristallite, cellule principale dans ces minéraux (figure 2.3). Ils se

manifestent sous la forme de plaquettes flexibles, caractérisées par une épaisseur d'environ un nanomètre et des dimensions latérales de l'ordre du micron. Chaque feuillet est lui-même composé de la superposition de deux ou trois couches cristallisées dans lesquelles les atomes sont régulièrement distribués. L'interfeuillet, quant à lui, est constitué d'eau, assurant la liaison électrochimique entre les feuillets. L'épaisseur totale du feuillet, incluant l'espace interfeuillet qui lui est associé, mesure approximativement 14 Ångströms (Viallis-Terrisse, 2000). Cette charge a une influence significative sur la nature minéralogique de la bentonite. De plus, les cations compensateurs, habituellement du calcium ou du sodium, jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés électrostatiques des feuillets. Cette compréhension approfondie de la structure des feuillets est cruciale pour saisir les propriétés et le comportement de la bentonite dans diverses applications (Benchabane, 2006 ; Bekiri, 2022).

5.2.2. Particule

Les particules, constituant les unités structurelles élémentaires de la bentonite, résultent de l'empilement de feuillets ou de cristallites, formant ainsi le premier niveau d'organisation (figure 2.3). Ces particules se caractérisent par trois formes principales d'empilements, chacune ayant un impact significatif sur le comportement des suspensions de bentonite (Benchabane, 2006).

- **Empilement Ordonné** : Il se caractérise par une disposition régulière des feuillets les uns sur les autres, ce qui est courant dans les minéraux argileux tels que les kaolinites et les illites.
- **Empilement Semi-Ordonné (ou Désordre Translationnel)** : Il est observé lorsque les feuillets successifs présentent des translations partiellement définies, séparés par quelques molécules d'eau. L'épaisseur de la particule varie en fonction du degré d'hydratation, et cela a un impact sur la viscosité des suspensions.
- **Empilement Désordonné (ou Désordre Turbostratique)** : Ce type d'empilement se produit lorsque les feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations aléatoires. Les feuillets sont séparés par un film d'eau qui permet une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule

Les particules, qu'elles soient ordonnées ou désordonnées, sont le résultat de l'association de plusieurs particules primaires . Après une dispersion dans des conditions appropriées, elles

s'associent pour former des particules plus grossières, qualifiées de "particules libres". L'épaisseur des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets a été estimée par Pédro, (1981) (cité par Jozja, 2003) à une dizaine de feuillets, bien que cette mesure puisse varier en fonction du degré d'hydratation de l'échantillon. Les montmorillonites calciques fortement hydratées présentent une structure particulière. Elles constituent les "parois" du réseau de pores développé à l'intérieur de l'échantillon, avec une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau (Whittaker et al., 2020). La compréhension de la structure et de l'organisation des particules est cruciale pour appréhender les propriétés et le comportement de la bentonite dans diverses applications.

5.2.3. Flocc et agrégat

Les agrégats formant un réseau, au sein des suspensions argileuses, jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés mécaniques et de la viscoélasticité du matériau. Ils se forment à partir de particules qui s'associent en réponse à diverses interactions, tant attractives que répulsives, et leur disposition dépend du degré de compaction et des forces en jeu. Lorsque les forces répulsives dominent, les particules tendent à s'orienter de manière parallèle, ce qui donne naissance à une structure dispersée (Bergaya et al., 2011). Les particules se regroupent au sein d'agrégats dont la densité varie en fonction de la texture du matériau, du nombre de particules impliquées et des distances entre elles (Figure 2.3). L'agrégat, formé de plusieurs particules primaires, est souvent désigné comme une "unité morphologique." La structuration des agrégats peut prendre plusieurs formes selon la quantité d'eau présente dans le système et la nature du matériau considéré (Benchabane, 2006).

Le terme "floc" provient de l'abréviation "masse floculante" et désigne des amas souples qui se forment par la précipitation ou l'agrégation de particules en suspension dans un milieu aqueux, créant un agrégat gorgé d'eau. Cette structure se caractérise par sa grande déformabilité lorsqu'elle est soumise à des forces de cisaillement, principalement en raison de la présence d'une quantité substantielle d'eau. Lorsque ces agrégats se regroupent pour former des structures plus vastes, on parle alors de super-agrégats, représentant le niveau ultime d'organisation dans ces systèmes complexes (Lee et al., 2012). En fin de compte, la compréhension des propriétés et de la structuration des agrégats et des floccs revêt une importance cruciale pour appréhender le comportement des suspensions argileuses dans diverses applications (Paumier, 2006).

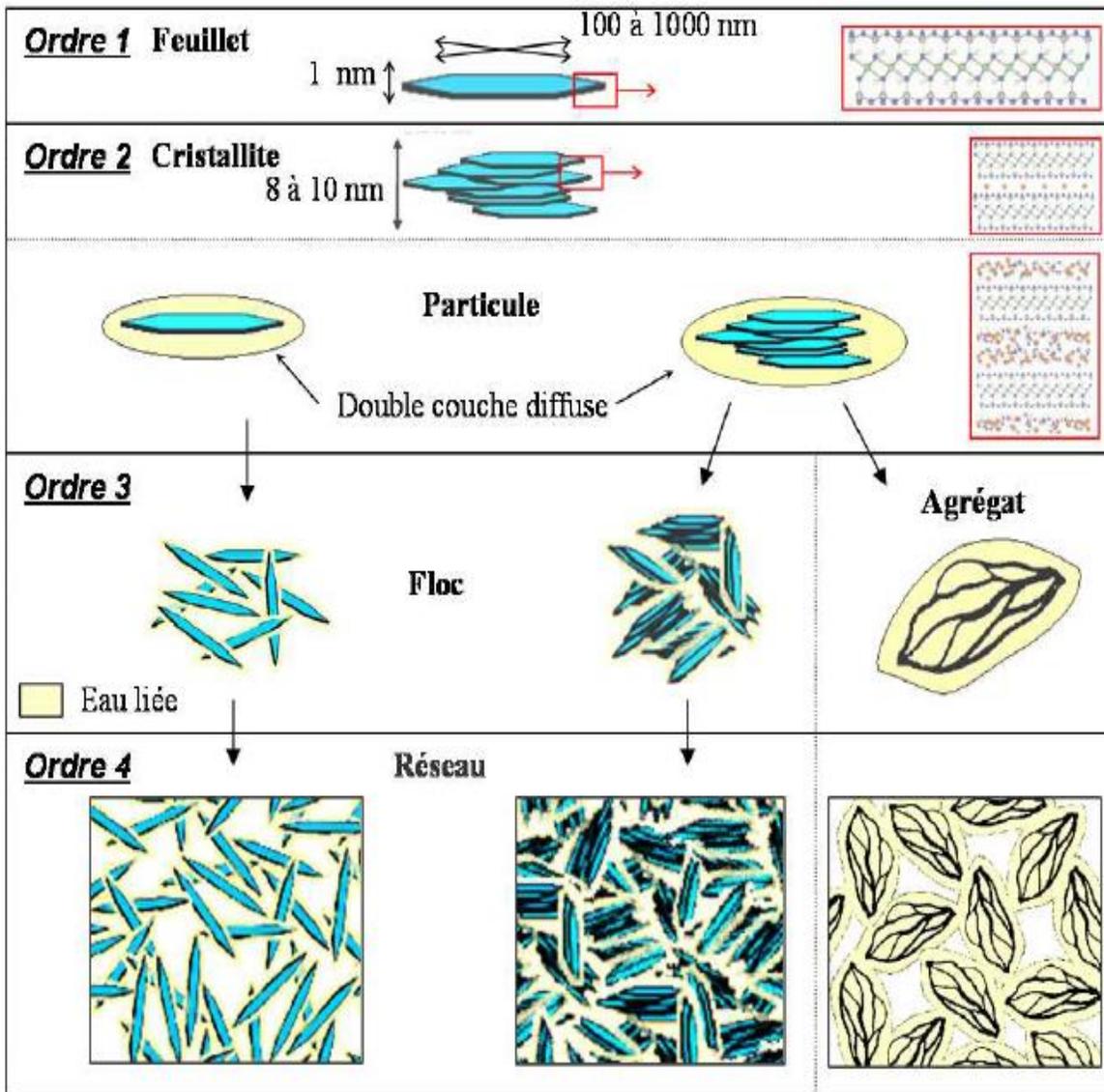


Figure 2.3 : Schématisation des divers niveaux d'organisation des feuillets de smectite (Paumier, 2006, p. 25)

5.3. Les modes d'organisation des feuillets

Les feuillets de montmorillonite dispersés dans une suspension bentonite présentent différentes associations selon plusieurs paramètres, principalement la concentration des particules. Van Olphen (Van Olphen, 1964) a décrit trois modes d'associations.

Tout d'abord, la dispersion (figure 2.4 : (a)) se produit lorsque la concentration de la suspension est faible, favorisant l'optimisation de la double couche diffuse et permettant aux feuillets de se répartir dans la suspension tout en se repoussant pour minimiser les interactions. Cette dispersion résulte en une forte occupation volumique et une viscosité relativement élevée, caractérisant un état de « sol » (Besq, 2000).

Ensuite, l'association face/face des feuillets (figure 2.4 : (b)) donne naissance à la formation de cristallites, impliquant la coalescence des doubles couches. Cette organisation peut se manifester de deux manières : soit par l'existence de petites unités compactes avec un recouvrement quasi total, soit par la création d'une structuration extensive dans la suspension avec un recouvrement partiel, suggérant un modèle en bandes. Cette flexibilité structurale peut aboutir à un réseau tridimensionnel, souvent qualifié d'état de "gel attractif." (Abend & Lagaly, 2000)

L'association bord/face (figure 2.4 : (c)) est théoriquement possible entre les faces chargées négativement en permanence et les bords, qui sont chargés positivement lorsque le pH est inférieur au point isoélectrique. Ce mode d'association est à la base de la théorie de l'organisation en "château de cartes," ce qui permet le piégeage de grandes quantités d'eau, expliquant ainsi l'apparence gélique des suspensions et leur viscosité élevée.

Enfin, l'association bord/bord des feuillets (figure 2.4 : (d)) peut survenir lorsque les bords des feuillets présentent un potentiel électrostatique minimal. Ces liaisons sont privilégiées lors de la compaction du système par augmentation de la concentration. L'organisation en ruban, basée

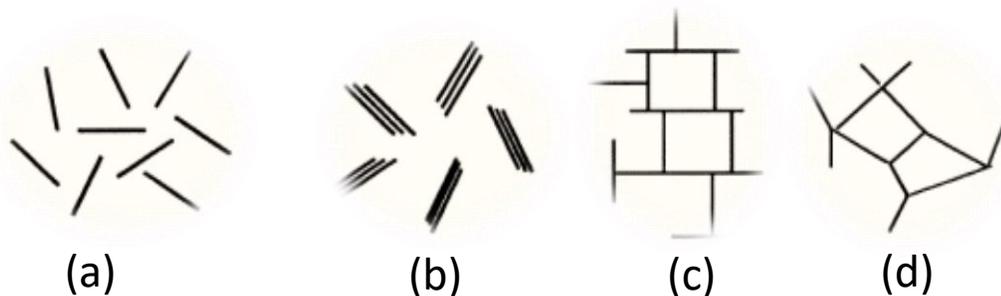


Figure 2.4 : Modes d'organisation supposés des feuillets selon la théorie de Van Olphen (Van Olphen, 1964). (a) dispersion, (b) association face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord

sur cette hypothèse, peut mobiliser une grande quantité d'eau, contribuant ainsi à expliquer les propriétés mécaniques des suspensions (Bekiri, 2022).

5.4. Application industrielle de la bentonite

L'utilisation industrielle de la bentonite est diversifiée et couvre un large éventail d'applications en raison de ses propriétés chimiques et physiques exceptionnelles. Les étapes de l'obtention des bentonites, y compris le concassage du matériau, l'extraction et le traitement, sont cruciales pour leur utilisation (Paumier, 2006). Voici une liste des principales applications de la bentonite :

- **Moules de fonderie :** La bentonite est utilisée dans la fabrication de moules de fonderie. Elle est mélangée au sable pour apporter cohésion et plasticité, facilitant ainsi le moulage de pièces métalliques. La proportion de bentonite dans le mélange varie entre 5 % et 10 %, avec des différences entre la bentonite sodique et la bentonite calcique en fonction de la température de fusion (Kamińska, 2020).
- **Fluides de forage (Forage et Excavation) :** Les fluides de forage, essentiels lors du forage de puits, intègrent fréquemment de la bentonite sodique pour augmenter la viscosité du fluide, facilitant ainsi le transport des déblais. Lors d'un forage, la boue bentonitique est injectée sous pression pour lubrifier la tête de forage, encapsuler les cuttings, et déposer une pellicule stabilisatrice sur les parois. Lors d'arrêts temporaires des travaux, la boue gélifie pour maintenir les cuttings en suspension, puis se fluidifie lors de la reprise. Elle peut également être utilisée pour améliorer la perméabilité du sol et imperméabiliser les parois d'excavation (Apaleke et al., 2012 ; Borah et al., 2022).
- **Pelletisation :** La bentonite est employée dans le processus de pelletisation, notamment pour la fabrication de granulés à partir de matériaux pulvérisés (Paumier, 2006).
- **Industrie pharmaceutique :** La bentonite est largement employée dans l'industrie pharmaceutique en tant qu'excipient pour la fabrication de préparations orales et topiques. En tant qu'absorbant, elle est utilisée dans la clarification de liquides et pour masquer les goûts désagréables de certains médicaments. Elle joue également un rôle dans le traitement de l'intoxication (Gomes & Silva, 2007).

- **Ingénierie environnementale** : Les géosynthétiques bentonitiques sont utilisés pour étanchéifier de larges zones, notamment les fonds et les couvertures de décharges, les lacs artificiels, la protection des terrains sensibles, et l'enfermement de contaminants tels que les hydrocarbures, les lixiviats, le méthane et les sols contaminés (Paumier, 2006).
- **Céramiques** : La bentonite permet de maintenir des mélanges de particules relativement grossières en suspension dans les émaux céramiques (Murra, 2006).
- **Peinture** : Dans l'industrie de la peinture, la bentonite est employée comme agent épaississant pour permettre un écoulement suffisant de la peinture tout en structurant le liquide en gel après l'arrêt des cisaillements (Paumier, 2006).
- **Agroalimentaire** : Dans le secteur agroalimentaire, la bentonite est utilisée pour épaissir les aliments pour animaux, lier les aliments en comprimés ou en pastilles, et comme agent anti-agglomérant. De plus, ses propriétés d'hydratation permettent de réduire les pertes liquides à moindre coût, et elle peut être ajoutée à l'ensilage de maïs pour favoriser la production d'acides organiques (Murra, 2006).
- **Cosmétique** : Les smectites sont largement employées en dermopharmacie et dermocosmétiques pour leurs propriétés de gonflement et leurs propriétés mécaniques. Elles sont utilisées comme principes actifs et excipients dans les produits cosmétiques (Gomes & Silva, 2007).
- **Papier** : La bentonite trouve une application dans l'industrie du papier en améliorant le processus de transformation de la pâte en papier, en augmentant la qualité du papier par la prévention de l'agglomération des particules de caoutchouc. De plus, grâce à sa capacité d'absorption, elle sert de désencollant, ce qui se révèle bénéfique pour le recyclage des matériaux papier (Murra, 2006).

En somme, la bentonite est un matériau polyvalent qui trouve des applications essentielles dans des secteurs variés, répondant ainsi aux besoins industriels les plus divers.

5.5. Propriétés physicochimiques de la bentonite

La bentonite est reconnue pour ses propriétés physicochimiques exceptionnelles qui jouent un rôle crucial dans une variété d'applications industrielles et environnementales. Parmi les propriétés notables de la bentonite, on peut citer :

➤ **Surface Spécifique** : La bentonite, comme d'autres argiles, possède une surface spécifique qui comprend à la fois une surface externe entre les particules et une surface interne associée à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique conduit à un plus grand pouvoir de gonflement, augmentant ainsi le potentiel de gonflement. Plusieurs méthodes permettent de mesurer cette surface spécifique, notamment l'utilisation du bleu de méthylène (Borah et al., 2022).

➤ **Capacité de Gonflement** : La bentonite présente une capacité de gonflement notable due à sa faible charge négative dans ses feuillets. L'eau pénètre aisément entre les feuillets, entraînant un gonflement caractéristique. Cette capacité de gonflement varie selon le type de bentonite, notamment entre la bentonite sodique et calcique. Les phénomènes responsables du gonflement incluent l'hydratation par adsorption, l'hydratation par osmose, l'hydratation par capillarité, et des transformations chimiques (Laird, 2006). Les cations présents dans les feuillets jouent un rôle crucial dans le gonflement

➤ **Capacité d'Échange Cationique (CEC)** : La CEC représente la quantité totale de cations qu'une bentonite peut absorber à un pH donné. Elle varie généralement de 80 à 150 meq/100 g et dépend de la préférence de la bentonite pour certains cations en solution. La CEC est influencée par le pH, le coefficient de sélectivité des cations, et peut être mesurée à pH=7 en utilisant différentes méthodes normalisées (Borah et al., 2022).

➤ **Capacité d'Adsorption** : La capacité d'adsorption de la bentonite dépend de ses caractéristiques textuelles et peut être de nature physique (rétention par capillarité) ou chimique en fonction de la substance absorbée (Bekiri, 2022).

➤ **Plasticité** : Les argiles, y compris la bentonite, sont reconnues pour leur grande plasticité, qui résulte de l'effet lubrifiant de l'eau entourant les particules en feuilles. En présence d'eau, l'argile forme une pâte plastique qui adhère aux doigts, permettant son façonnage et son modelage. Ce processus est réversible par déshydratation (Kumari, 2021).

➤ **Activation des Argiles :** Les argiles, dont la bentonite, peuvent être activées pour améliorer leurs propriétés physicochimiques, telles que la capacité de gonflement et d'adsorption. Les méthodes d'activation incluent l'activation thermique, chimique et mécanique, et visent à adapter les argiles à des utilisations spécifiques (Borah et al., 2022).

6. Conclusion

Ce chapitre a offert une analyse détaillée de la bentonite, en débutant par une présentation des minéraux argileux et de leur classification. Nous avons étudié en profondeur la structure des smectites, élément clé pour comprendre les propriétés distinctives de la bentonite, telles que sa capacité d'absorption et ses caractéristiques rhéologiques.

Les particularités des argiles montmorillonitiques ont également été mises en avant, soulignant leur rôle crucial dans diverses applications industrielles et environnementales. La connaissance des propriétés des bentonites est essentielle pour leur utilisation dans des domaines comme le génie civil, la pétrochimie, ou le traitement des eaux.

Références

- Abderrahim, O., Didi, M. A., Moreau, B., & Villemin, D. (2006). A new sorbent for selective separation of metal: polyethylenimine methylenephosphonic acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 24(6), 943-955.
- Abend, S., & Lagaly, G. (2000). Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied clay science*, 16(3-4), 201-227.
- Airoldi, C., & Critter, S. A. (1997). Brazilian red latosol A typic soil as an exchanger: A thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na. *Clays and clay minerals*, 45, 125-131.
- Apaleke, A. S., Al-Majed, A., & Hossain, M. E. (2012). Drilling fluid: state of the art and future trend. *n SPE North Africa Technical Conference and Exhibition* , (pp. pp. SPE-149555).
- Babahoum, N., & Ould Hamou, M. (2021). Characterization and purification of Algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosmetic applications. *BMC chemistry*, 15, 1-11.
- Bekiri, F. (2022). Etude du comportement rhéologique de dispersions de particules minérales et/ou métalliques dans des solutions organiques. *Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra*.
- Benchabane, A. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères, Effets de l'ajout de polymères". *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur*. (Strasbourg)(1971-2008).
- Bergaya, F., Jaber, M., & Lambert, J. F. .. (2011). Clays and clay minerals. *Rubber-Clay Nanocomposites : Science, Technology, and Applications*, 1-44.
- Besq, A. (2000). 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*.
- Borah, D., Nath, H., & Saikia, H. (2022). Modification of bentonite clay & its applications: A review. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 42(3), 42(3), 265-282.

- Gomes, C. D. S. F., & Silva, J. B. P. (2007). Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science*, 36(1-3), 4-21.
- Jozja, N. (2003). 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*.
- Kamińska, J. P. (2020). Effect of bentonite clay addition on the thermal and mechanical properties of conventional moulding sands. *Archives of Foundry Engineering*, 20(1), 111-116.
- Kouloughli, S., & Lehocine, M. B. (2007). Etude des mélanges sable-bentonite utilisés dans la construction de barrières de confinement de déchets solides. *Sciences & Technologie. B, Sciences de l'ingénieur*, 34-42.
- Kumari, M. (2021). Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay Clay Miner*, 24, 1-29.
- Krupskaya, V., Zakusin, S., Zakusina, O., Belousov, P., Pokidko, B., Morozov, I., ... & Koroleva, T. (2024). On the Question of Finding Relationship Between Structural Features of Smectites and Adsorption and Surface Properties of Bentonites. *Minerals*, 15(1), 30.
- Laird, D. A. (2006). Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied clay science*, 34(1-4), 74-87.
- Lee, B. J., Fettweis, M., Toorman, E., & Molz, F. J. (2012). Multimodality of a particle size distribution of cohesive suspended particulate matters in a coastal zone. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117(3).
- M'bodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi & A. Magnin, (2004). Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan. *J. Colloid Interface Sci.* 273, 675-684 .
- Murra, H. H. (2006). Current industrial applications of clays. *Clay Science*, 12((Supplement2)), 106-112.
- Odom, I. E. (1984). Smectite clay minerals: properties and uses. *311(1517)*, 391-409.

- Paumier, S. (2006). Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de smectites",. *thèse de doctorat de l'université de Poitiers*. .
- Pédro, G. (1994). Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol). Eds.Duchaufour Ph. et Southier B. Masson Paris 665.
- Rautureau, M., Figueiredo Gomes, C. D. S., Liewig, N., Katouzian-Safadi, M., Rautureau, M., Figueiredo Gomes, C. D. S., ... & Katouzian-Safadi, M. (2017). Clay and clay mineral definition. *Clays and Health: Properties and Therapeutic Uses*, 5-31.
- Stucki, J. W. (2013). Properties and behaviour of iron in clay minerals. In *Developments in clay science* (Vol. 5, pp. 559-611). Elsevier.
- Van Olphen, H. (1964). An introduction to clay colloid chemistry. *Soil Science*, 97(4), 290.
- Viallis-Terrisse, H. (2000). "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* .
- Whittaker, M. L., Comolli, L. R., Gilbert, B., & Banfield, J. F. (2020). Layer size polydispersity in hydrated montmorillonite creates multiscale porosity networks. *Applied Clay Science*, 190, 105548.

CHAPITRE 3

RHEOLOGIE DES SOLUTIONS AQUEUSES DU HYDROXYLETHYL CELLULOSE (HEC)

CHAPITRE 3 : RHEOLOGIE DES SOLUTIONS AQUEUSES DU HYDROXYLETHYL CELLULOSE (HEC)

1. Introduction

L'étude du comportement rhéologique des fluides polymériques demeure un domaine de recherche fascinant, en raison de leur complexité et de la croissance continue de leurs applications industrielles. L'hydroxyéthylcellulose (HEC) a attiré une attention considérable dans l'industrie alimentaire, les détergents, les cosmétiques, les revêtements décoratifs et protecteurs, les produits pharmaceutiques, les textiles, le papier, les adhésifs, la polymérisation en émulsion, les céramiques, les boues de forage et de nombreuses utilisations diverses (Cahn & Lai, 2006 ; Li et al., 1999). La littérature a fait état de certains progrès dans ce domaine fondamental. L'HEC a été utilisée pour retarder l'hydratation du ciment (Pourchez et al., 2006 ; Singh et al., 2003). L'ajout de l'HEC aux couleurs de revêtement a été étudié pour améliorer ses propriétés de rétention d'eau. Fadat et al. (1988) ont étudié son influence sur le drainage de l'eau des couleurs et a discuté de l'effet du polymère sur les propriétés rhéologiques d'une couleur de revêtement à base d'argile. Wang et ses collègues (2015) ont étudié les propriétés hydrodynamiques et la gélification du HEC en fonction de la concentration de la substitution molaire (MS) et de la température. Les polymères dérivés de la cellulose sont intensivement utilisés dans les applications pharmaceutiques pour modifier la libération des médicaments dans les comprimés et les gélules et pour améliorer leur dissolution dans les fluides gastro-intestinaux. Ce processus est connu sous le nom d'hydrophilisation. Kamel et al. (2008) ont montré que les polymères d'éther de cellulose de faible et de haute viscosité peuvent être mélangés uniformément, dans différentes proportions, afin de produire des matrices avec des propriétés de libération de médicaments modulées.

De plus, ces caractéristiques sont intéressantes dans de nombreux autres domaines industriels et l'on peut s'attendre à un développement de l'utilisation de ce polymère à partir de ces études. En particulier l'étude de Dinic et Sharma (2020) confirme que les solutions aqueuses de HEC ont des degrés élevés de pseudo plasticité et de stabilité sur de longues périodes. Castelain et al. (1987) ont étudié le comportement d'écoulement de deux types de dérivés de cellulose (CMC et HEC) en solution aqueuse, ils ont montré que le comportement visqueux est à peu près similaire avec deux concentrations critiques c^* et c^{**} , délimitant trois régions d'écoulement, et une troisième

concentration critique c_e , intermédiaire entre c^* et c^{**} , déterminée à partir de la variation du temps de relaxation avec les concentrations.

Les dérivés de la cellulose sont souvent utilisés comme additifs dans les fluides de forage pour assurer un bon effet de stabilisation et ajuster les propriétés rhéologiques des suspensions d'argile, tout en minimisant leur impact sur l'environnement (Benyounes et al., 2010 ; Arisz, et al., 2014) . Ces polymères sont couramment utilisés comme agents réducteurs de filtrat dans la plupart des formulations de boues de forage à base d'eau. Ils servent à réguler la viscosité et à diminuer les pertes de liquide dans les formations traversées (Shettigar et al., 2018). Les propriétés rhéologiques des solutions polymériques sont reconnues pour être influencées par divers paramètres, notamment la concentration, les caractéristiques du polymère (composition chimique, masse moléculaire, etc.), le solvant utilisé, les conditions externes tels que la température, ainsi que les interactions microscopiques à l'intérieur du système (Yang et al., 2007). D'autres études rhéologiques ont démontré que ces matériaux permettent de forer les puits plus rapidement, tout en ayant un impact minimal sur la perméabilité des formations rocheuses lors des opérations de forage et de complétion (Cole et al., 1995 ; Himes et al., 1991). L'hydroxyéthylcellulose HEC est utilisée dans les boues de forage pour augmenter leur stabilité et éviter le gonflement des couches d'argile. Wencong Wang (2015) a étudié les propriétés hydrodynamiques et la gélification de HEC en fonction de la substitution molaire (MS), de la concentration et de la température. Ils ont montré que la viscosité intrinsèque et le temps de gélification des solutions de HEC diminuent avec la température et que leur cinétique de gélification est beaucoup plus lente que celle des solutions de cellulose microcristalline dans le même solvant. D'autres chercheurs (Lauer, 1999 ; Patruyo et al., 2002) se sont intéressés à l'étude de l'interaction entre les HEC et trois de leurs dérivés (HMHEC, cat-HEC et cat-HMHEC), avec le SDS , ils ont montré que ces interactions conduisent à une séparation de phase dans une gamme de concentration intermédiaire de SDS et, pour des concentrations plus élevées de tensioactifs, lorsqu'une phase homogène a été obtenue, ces interactions conduisent à une viscosité apparente de cisaillement et d'extension plus élevée, ce qui rend le polymère plus épais et plus résistant à l'écoulement et à l'étirement..

Les études rhéologiques des dérivés de la cellulose sont importantes pour estimer et comprendre, sur une base moléculaire, la fonction de ces composants dans les systèmes alimentaires. Plusieurs travaux ont été réalisés pour améliorer la stabilité des émulsions en ajoutant des dérivés cellulosiques naturels pour augmenter la viscosité du milieu (Radi & Amiri, 2013 ;

He et al., 2021), pour réaliser et contrôler la texture des aliments, ils sont également utilisés comme épaississant, liant, stabilisant, suspenseur et agent de rétention d'eau (Mirhosseini et al., 2008 ; Menezes et al., 2010).

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'aspect rhéologique de l'HEC en étudiant l'effet de la concentration et de la température sur les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses de HEC.

Par conséquent, ce chapitre entreprend une étude préliminaire axée sur la rhéologie des solutions d'un polymère non ionique, le HEC. Les investigations englobent des essais d'écoulement, des tests d'oscillation, et une analyse des effets de la concentration et de la température sur les propriétés viscoélastiques du HEC. La plage des concentrations étudiées s'étend de 0,2 % à 1 % de HEC, avec des variations de température allant de 10 °C à 80 °C. Le HEC utilisé dans cette étude a été fourni par SH-FCP Oil Company. Son poids moléculaire moyen (7×10^5 g/mol) a été déterminé en utilisant les relations de Mark-Houwink (Houwink, 1940), (Mark, 1938). Les propriétés physico-chimiques de l'échantillon de HEC sont mentionnées dans le [tableau 3.1](#).

Tableau 3.1 : propriétés physico-chimiques de l'échantillon de HEC

Aspect	Couleur	Goût	Poids moléculaire g/mol	Degré de polymérisation	Température de décomposition °C	Solubilité
Poudre	Blanche-Jaune-Pale	Neutre	$7,2 \cdot 10^5$	2,6	205-210	Eau

2. Méthode de préparation

2.1. Préparation des échantillons des solutions de HEC

Dans cette étude, des solutions de HEC dérivé de cellulose non ionique avec une concentration de 0,2% à 1% (w/w) ont été préparées, le polymère a été dissous dans de l'eau distillée, tandis qu'un agitateur magnétique a dispersé la solution à température ambiante pendant 24 heures jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement dissoute. La préparation des solutions de HEC a été

réalisée en utilisant de l'eau déminéralisée à température ambiante. Tous les essais rhéologiques ont été effectués après une agitation magnétique douce du polymère pendant 24 heures.

2.3. Matériel et protocole des essais rhéologiques

La caractérisation rhéologique des solutions a été effectuée à des températures comprises entre 20°C et 80°C, par paliers de 10°C, en utilisant un rhéomètre (Figure 3.1) à contrainte imposée (AR2000 de TA Instrument). La géométrie d'écoulement utilisée est de type plan-cône (6 cm, 4°). Dans un souci d'éviter les problèmes d'évaporation au cours des manipulations, le dispositif de mesure a été placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau.

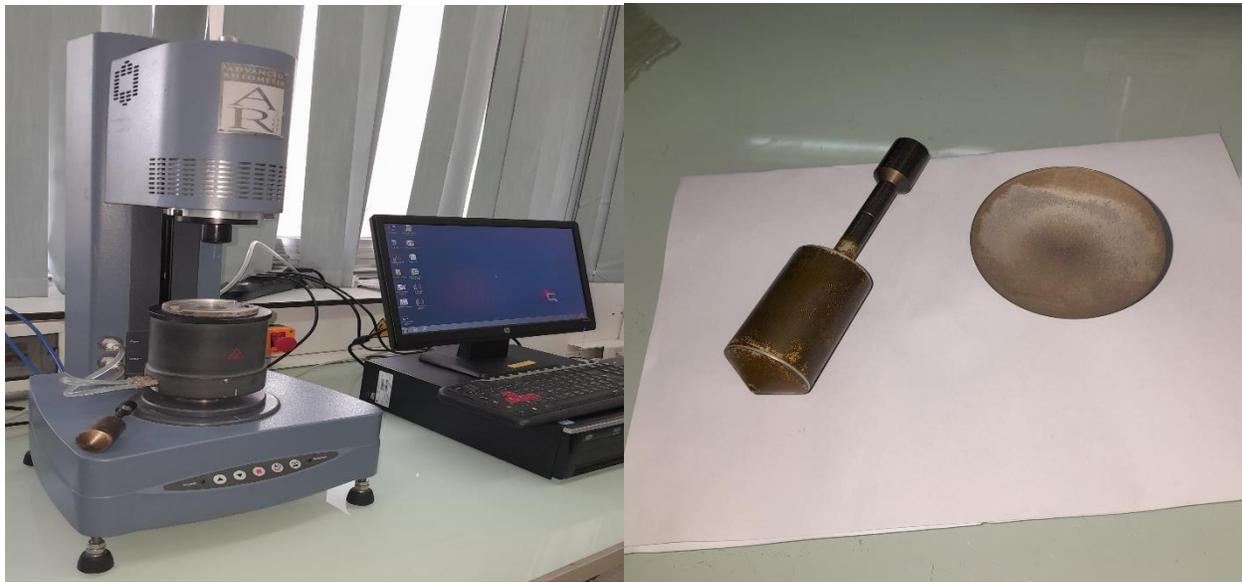


Figure 3.1 : (a) Rhéomètre AR 2000

(b) Géométrie de cylindres coaxiaux

Avant la prise des mesures et afin d'obtenir une solution bien homogène, l'échantillon est soumis à une agitation magnétique d'une heure, ensuite, après la mise en place de l'échantillon sous la géométrie de mesure et avant chaque essai nous procédons en suivant le protocole suivant :

- Pré-cisaillement à une vitesse de cisaillement constante 100 s^{-1} , pendant 2 min afin d'homogénéiser le fluide sous la géométrie, suivi d'un repos de 10 min.

- Tous les rhéogrammes ont été obtenus en suivant une même rampe montante de contrainte imposée, relativement lente, choisie en respectant le temps de relaxation du matériau (0,033 Pa/s).

3. Essai en écoulement des solutions de HEC

3.1. Courbes d'écoulements

Les figures 3.2 et 3.3 illustrent les variations de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement et de la vitesse de cisaillement pour des concentrations (0,2%-1%) des solutions aqueuses de HEC. A partir de ces figures, on peut observer que le comportement de ces solutions est initialement newtonien à de faibles vitesses de cisaillement. Cependant, au-delà d'un certain taux de cisaillement critique ($\dot{\gamma}_{crt}$), on observe un comportement rhéofluidifiant, qui devient plus prononcé lorsque la concentration de HEC augmente, ces observations ont été également reportés dans la littérature (Del Giudice et al., 2017 ; Castelain et al., 1987 ; Opong & de Bruyn & de Bruyn, 2010). Ces propriétés peuvent être attribuées aux longues chaînes moléculaires du polymère qui ont tendance à s'orienter dans la direction du champ d'écoulement. A mesure que la contrainte de cisaillement augmente, les chaînes se réorganisent davantage dans la direction du cisaillement, cet alignement moléculaire facilite le glissement entre les chaînes polymériques entraînant une diminution de la viscosité (rhéofluidification) (Wang et al., 2015 ; Benyounes, et al., 2018). Il convient de noter qu'aucun comportement rhéoépaississant n'a été observé, ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature (Remli et al., 2022 ; Li et al., 1999 ; Castelain et al., 1987).

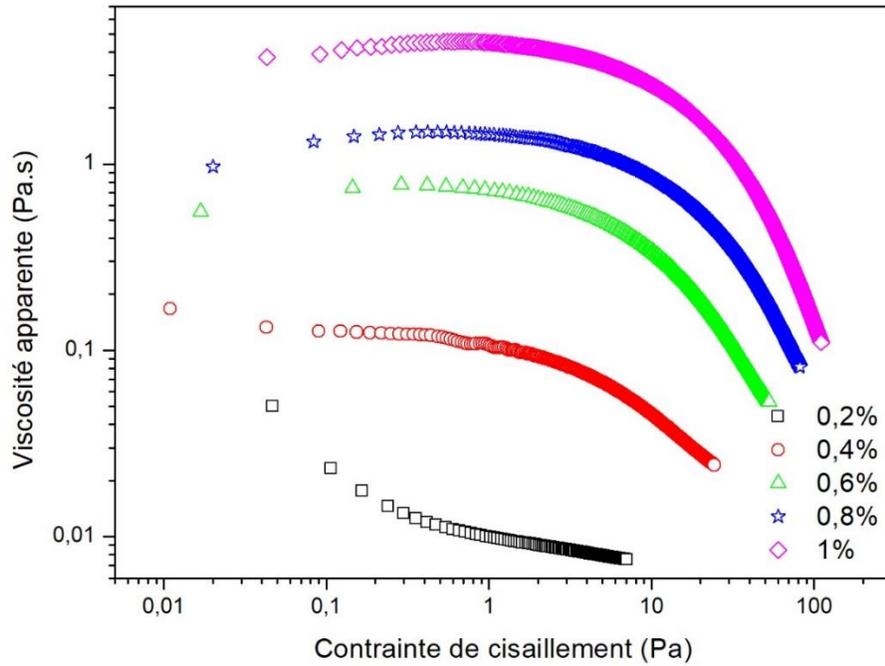


Figure 3.2: variations de la viscosité apparente en fonction de la contrainte de cisaillement à différentes concentrations

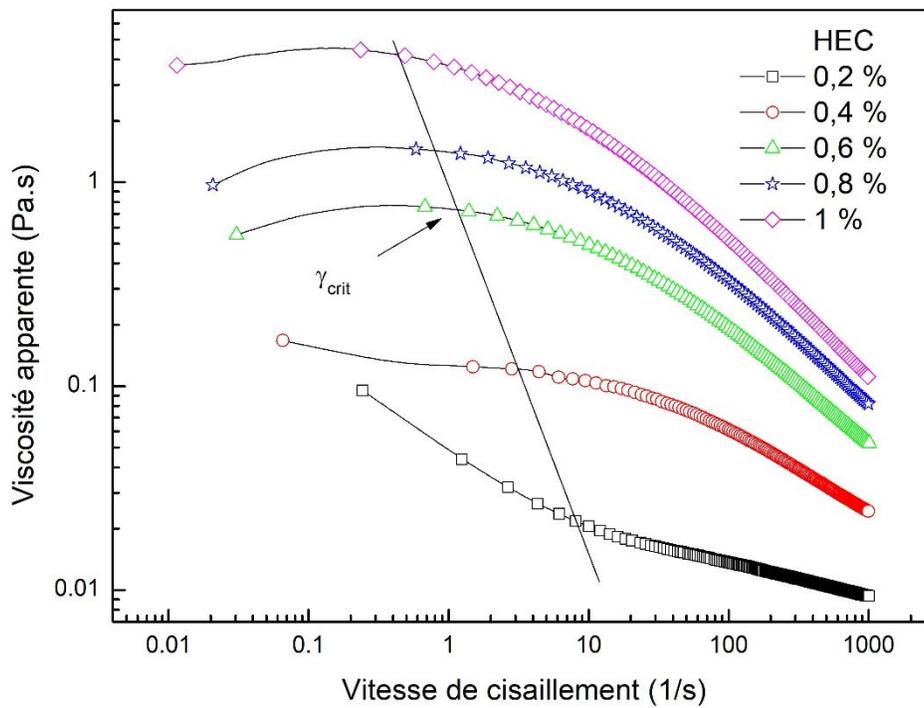


Figure 3.3: variations de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes concentrations

La compréhension des propriétés rhéologiques et du comportement d'écoulement des fluides complexes tels que les solutions polymériques dérivées de la cellulose permet d'optimiser leurs performances et de les adapter à des applications spécifiques. En ajustant la concentration, le poids moléculaire ou d'autres paramètres du polymère tel que le PH et le sel, il est possible de contrôler les propriétés rhéologiques et d'obtenir les caractéristiques d'écoulement souhaitées (Harding, 1997).

Sur la courbe d'écoulement présentée sur la figure 3.4 ,on remarque l'absence de contrainte seuil pour toutes les concentrations étudiées. Le comportement des solutions aqueuses du HEC est bien non-Newtonien.

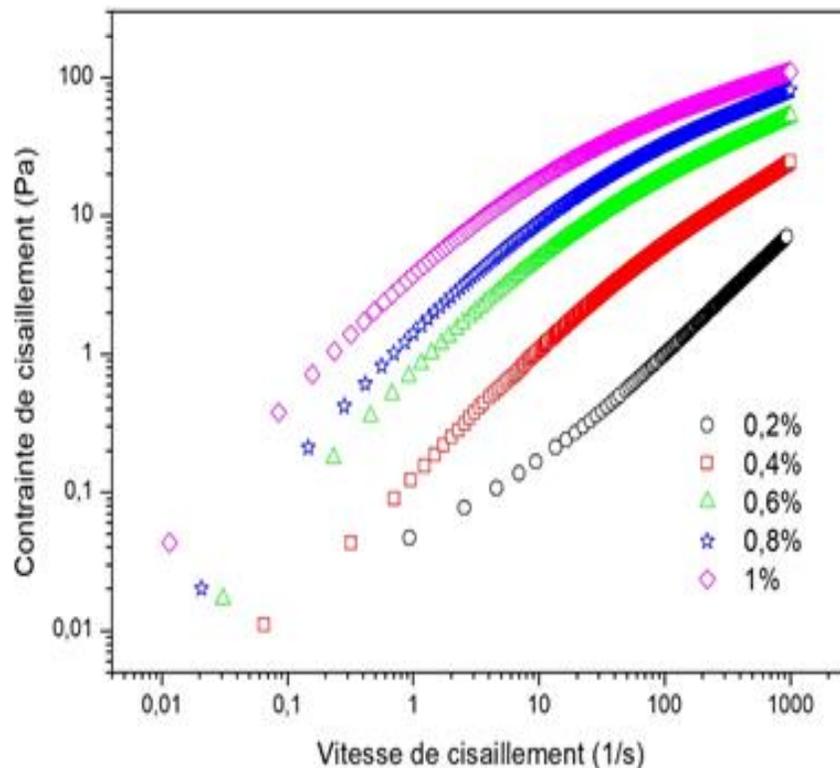


Figure 3.4 : Courbes d'écoulement des solutions de HEC à différentes concentrations.

4. Modélisation mathématique des courbes d'écoulement

4.1. Loi d'Ostwald-de Waele

Pour représenter le comportement rhéologique des solutions de HEC, les chercheurs ont fréquemment recours au modèle d'Ostwald-de Waele (modèle en puissance) représenté par l'équation (3-1) :

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (3-1)$$

Où : k représente la constante du fluide et n est l'indice d'écoulement.

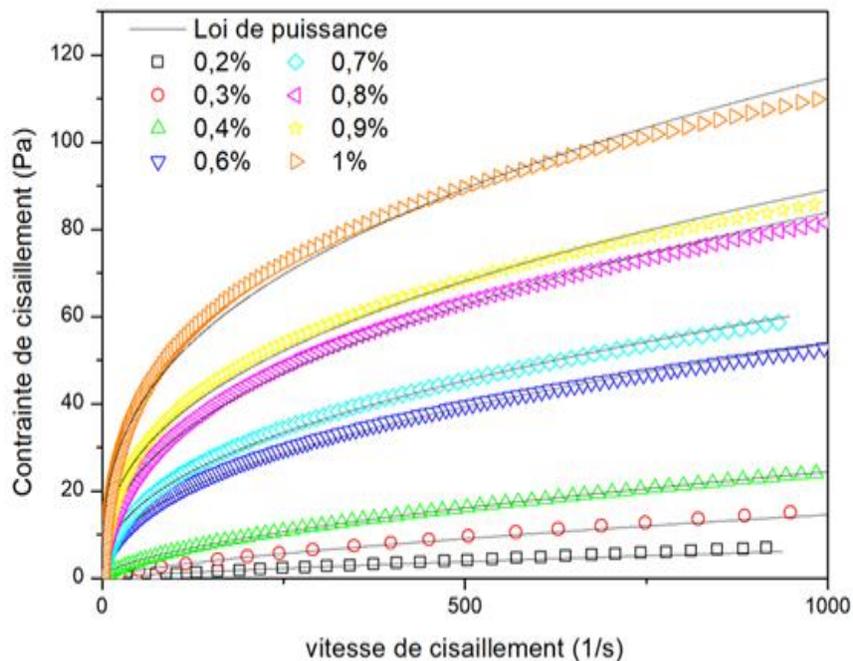


Figure 3.5 : Modélisation des courbes d'écoulement des solutions de HEC, avec le modèle loi de puissance

Ce modèle, caractérisé par deux paramètres, est utilisé pour corrélérer le comportement d'écoulement des solutions de HEC sur une large plage de cisaillement, comme illustré dans la figure 3.5.

Les valeurs de la consistance k et de l'indice d'écoulement n sont calculées après ajustement, les résultats sont mentionnés dans le tableau 3.2. Pour évaluer la qualité de l'ajustement des deux

paramètres, nous avons utilisé le coefficient de corrélation r (équation 3-2), ainsi qu'une méthode (équation 3-3), basée sur la meilleure valeur itérative (BIV) (Maglione, 1999).

$$r = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}} \quad (3-2)$$

$$BIV = \frac{\sum(\hat{y}-\bar{y})^2}{\sum(y-\bar{y})^2} \quad (3-3)$$

Où : r est le coefficient de corrélation, \bar{x}, \bar{y} sont les valeurs moyennes, x et y les valeurs mesurées et finalement \hat{y} est la valeur prévue

Plus la valeur de BIV est proche de 1, meilleure est la capacité de l'équation analytique à fournir une approximation des données. Les valeurs de BIV supérieures à 1 indiquent une tendance à la sur-prédiction, tandis que les valeurs inférieures à 1 indiquent une tendance à la sous-prédiction.

Tableau 3.2 : Les valeurs de la consistance k et de l'indice d'écoulement n calculés après ajustement

Concentration %	n (-)	k (Pa.s ^{n})	r	BIV
0.2	0.8726	0.0179	0.9999	0.9935
0.3	0.7017	0.1265	0.9990	1.0330
0.4	0.6270	0.3017	0.9997	0.9818
0.5	0.5323	0.8989	0.9990	0.9986
0.6	0.4539	2.3434	0.9987	0.9894
0.8	0.4183	4.6600	0.9970	0.9525
1.0	0.3589	9.5982	0.9964	0.9339

La figure 3.6 illustre les variations de l'indice d'écoulement et de la consistance en fonction de la concentration de polymère dans une solution aqueuse de HEC allant de 0.2% à 1%. L'augmentation de la concentration de polymère entraîne un renforcement de l'enchevêtrement des

chaînes et une plus grande entrave à l'écoulement du fluide. Cette résistance au mouvement des chaînes polymériques conduit à un comportement "rhéofluidifiant", caractérisé par une diminution de l'indice d'écoulement (n) avec la concentration en polymère, ceci est en accord avec les résultats de (Benchabane., 2006). Par ailleurs, l'augmentation de la concentration en polymère provoque une transition du système d'un état dilué à un état concentré (Dinic & Sharma, 2020).

4.2. Modèle de Cross

Le comportement rhéologique des solutions aqueuses de HEC semble être adéquatement

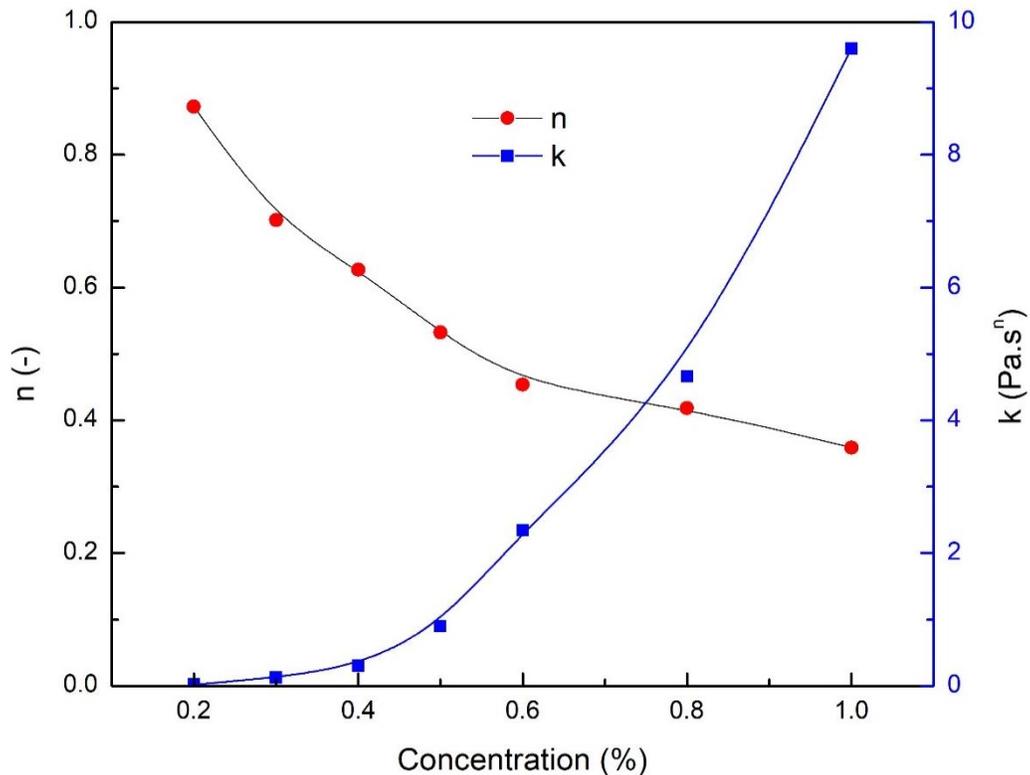


Figure 3.6 : Variation de l'indice d'écoulement (n) et de la consistance (k) en fonction de la concentration de HEC à $T=20^{\circ}\text{C}$

décrit par le modèle de la loi en puissance (figure 3.7), il est noté que le comportement de ces solutions est Newtonien à faible vitesse de cisaillement. Cependant, une analyse minutieuse des rhéogrammes en échelle logarithmique révèle que le lissage par une loi de puissance est une approximation très rudimentaire. En effet, dans cette représentation logarithmique, on peut observer que l'indice d'écoulement n varie en fonction du taux de cisaillement. Il est important de noter que dans le cadre du modèle de la loi en puissance, n représente la pente de la droite représentative des rhéogrammes en log-log, tel que :

$$n = \log\tau / \log\dot{\gamma}$$

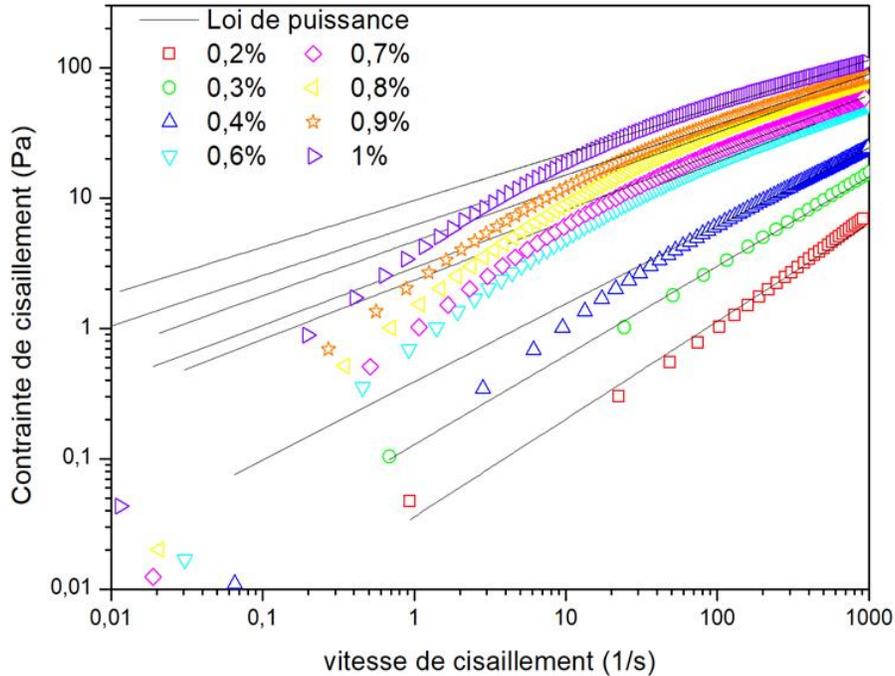


Figure 3.7 : courbe d'écoulement (log-log) des solutions de HEC corrélés par le modèle loi de puissance

Nous avons représenté également sur la figure 3.8 le modèle de Cross appliqué aux mesures expérimentales obtenues qui reproduit d'une manière satisfaisante les données expérimentales pour différentes concentrations des solutions de HEC. Le modèle de (Cross, 1965), défini au chapitre 1, est donné par l'équation (3-4) :

$$(\eta - \eta_{\infty}) = (\eta_0 - \eta_{\infty}) \frac{1}{1 + (\lambda\dot{\gamma})^n} \quad (3-4)$$

Où η_0 est la viscosité à cisaillement nul, η_{∞} est la viscosité à cisaillement infini, λ est un temps caractéristique de relaxation et n est un paramètre sans dimension, mesurant la rapidité de la décroissance de la viscosité dans la zone de fluidification.

Ce modèle reproduit d'une manière très satisfaisante les données expérimentales des solutions de HEC.

On voit clairement que les courbes de viscosité en fonction du gradient de vitesse présentent, à faible vitesse de cisaillement, un plateau Newtonien, et suivent le modèle de Cross. Les paramètres de ce modèle tels que η_0 , η_∞ , λ et n sont récapitulés dans le tableau 3.3. On remarque que η_0 , η_∞ et λ augmentent avec l'augmentation de la concentration de HEC en raison des fortes interactions entre les chaînes de polymères, ce qui renforce l'entrecroisement des longues chaînes polymériques. Cela conduit à un important accroissement de la viscosité à cisaillement nul (η_0) pour les concentrations élevées de polymère. D'un autre côté, l'indice n reste constant.

Lorsque les concentrations en HEC augmentent (figure 3.9), on observe une prolongation du temps caractéristique λ , qui est généralement considéré comme un temps de relaxation. Cette extension du temps de relaxation signifie que l'établissement d'un équilibre entre les processus d'enchevêtrement et de dés-enchevêtrement, lesquels sont influencés par la vitesse de cisaillement, nécessite davantage de temps (Remli, 2022).

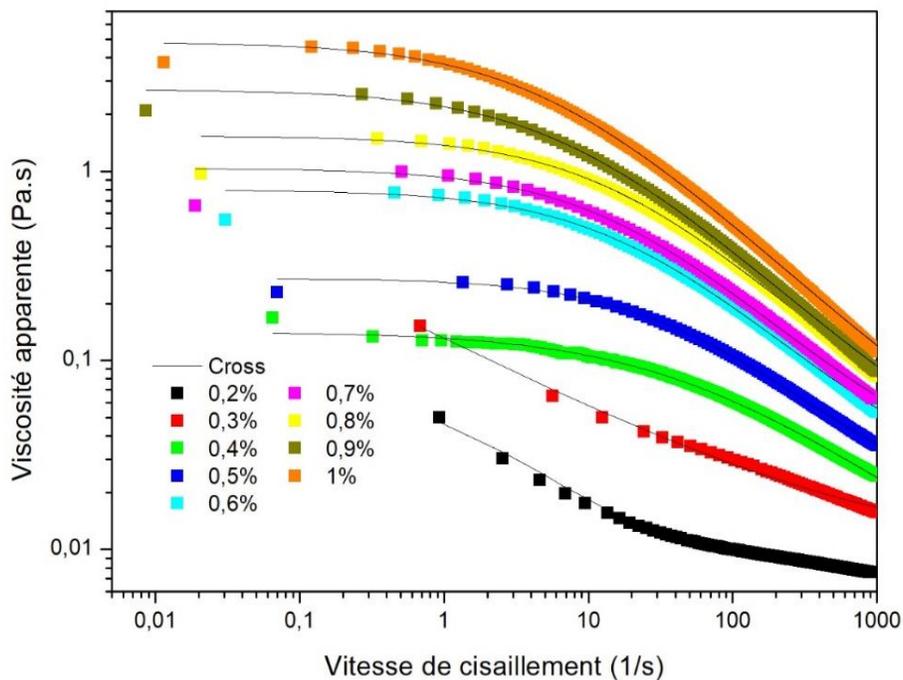


Figure 3.8: courbe d'écoulement (log-log) des solutions de HEC corrélées par le modèle de cross

Tableau 3.3 : Constantes du modèle de Cross pour la solution de HEC (0,2% – 1%)

Modèle	Concentration (%)	η_0 (Pa.s)	η_∞ (Pa.s)	λ (s)	n (-)	r	BIV
--------	-------------------	-----------------	----------------------	---------------	-------	---	-----

Cross	0.2	0.0760	0.0072	0.0016	0.6590	0.9296	0.9965
	0.3	0.0857	0.0059	0.0047	0.7039	0.9178	0.9973
	0.4	0.1216	0.0028	0.0132	0.604	0.9989	0.9979
	0.5	0.3124	0.0140	0.0227	0.7615	0.9995	0.9995
	0.6	0.8262	0.0190	0.0575	0.7552	0.9982	0.9973
	0.7	1.0760	0.0210	0.0677	0.7453	0.9979	0.9972
	0.8	2.0990	0.0230	0.1165	0.7537	0.9989	0.9973
	0.9	2.9830	0.0250	0.1459	0.7543	0.9972	0.9989
	1	5.0210	0.0270	0.2127	0.7230	0.9994	0.9988

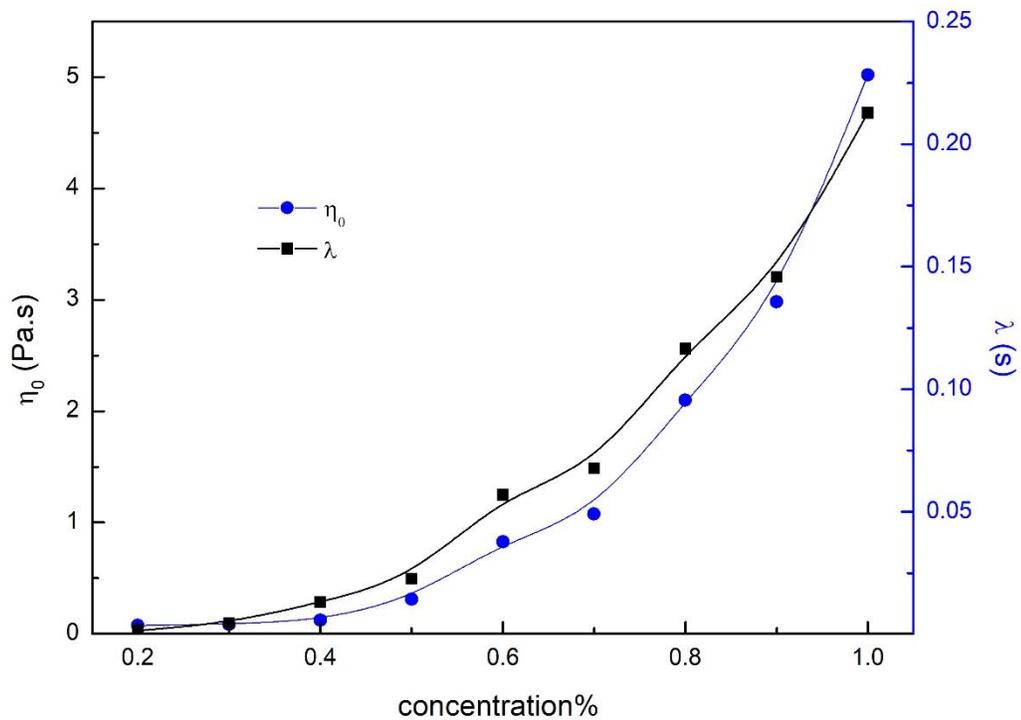


Figure 3.9: Variation des paramètres du modèle de Cross en fonction de la concentration de HEC.

4.3. Autres modèles

Les courbes d'écoulement des solutions aqueuses de HEC s'ajustent bien à plusieurs autres modèles à savoir les modèles de Mendes (Mendes & Dutra, 2004), Williamson (Williamson R. V., 1929) et Carreau (Carreau, 1972), (voir les équations 3-5, 3-6 et 3-7). Ils sont en bonne concordance avec les données expérimentales, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 et des meilleures valeurs itératives (BIV) comprises entre 0,98 et 1,026. De plus, pour un taux de cisaillement supérieur à 10 s^{-1} , aucune divergence n'est observée entre ces modèles, ce qui indique qu'ils ont la même capacité à prédire le comportement d'écoulement des solutions de polymères concentrés. Le Tableau 3.4, résume les paramètres rhéologiques des solutions de HEC à différentes concentrations de ces trois modèles (Remli, 2022).

$$\text{Mendes-Dutra: } \tau = \left(1 - e^{-\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}}\right) (\tau_0 + \lambda \dot{\gamma}^n) \quad (3-5)$$

$$\text{Williamson: } \eta = \eta_0 \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad (3-6)$$

$$\text{Carreau: } (\eta - \eta_\infty) = (\eta_0 - \eta_\infty) \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^2\right)^{\frac{n-1}{2}} \quad (3-7)$$

Tableau 3.4: Paramètres rhéologiques des différents modèles d'écoulement, à une température de 20°C

Flow Model	HEC (%)	η_0	λ	n	R ²	BIV
Carreau	0.2	0.0947	13.325	0.638	0.996	0.992
	0.3	0.2896	8.0014	0.604	0.997	0.995
	0.4	0.1186	0.0678	0.6336	0.995	0.976
	0.5	0.2448	0.0816	0.583	0.995	0.982
	0.6	0.7082	0.1736	0.529	0.997	0.975
	0.7	1.6668	0.0635	0.698	0.958	0.997
	0.8	1.3634	0.1998	0.5134	0.997	0.998
	0.9	2.3456	0.3946	0.5043	0.981	0.972

Chapitre 3 : Rhéologie des solutions aqueuses du HEC

	1	4.1572	0.5558	0.494	0.997	0.926
Mendes - Dutra	0.2	0.0616	0.0274	0.8477	0.999	0.997
	0.3	0.3474	0.0917	0.779	0.980	0.595
	0.4	0.0923	0.1742	0.7168	0.982	1.026
	0.5	0.2399	0.2783	0.889	0.926	0.724
	0.6	0.6832	0.3180	0.7709	0.993	0.982
	0.7	0.8886	0.4193	0.757	0.989	0.997
	0.8	1.3170	0.5756	0.7586	0.993	0.980
	0.9	2.2793	0.5592	0.7984	0.989	0.989
	1	3.9505	1.5634	0.7011	0.993	0.972
Williamson	0.2	0.0686	0.6539	0.3052	0.979	0.988
	0.3	0.0848	0.0369	0.4097	0.984	0.992
	0.4	0.1448	0.0175	0.5689	0.989	0.999
	0.5	0.2839	0.0217	0.6571	0.999	0.999
	0.6	0.8216	0.0543	0.6894	0.998	1.007
	0.7	1.0665	0.0635	0.698	0.998	0.997
	0.8	1.5726	0.0647	0.7090	0.989	1.005
	0.9	2.7303	0.1355	0.7029	0.997	1.002
	1	4.8453	0.1976	0.7112	0.999	1.002

5. Etude rhéologique en cisaillement oscillatoire

Les essais dynamiques constituent un outil essentiel pour étudier et évaluer le comportement viscoélastique des polymères. Dans cette étude, ils sont spécifiquement utilisés pour détecter la viscoélasticité des solutions de HEC. Les mesures rhéologiques en régime dynamique permettent d'analyser les propriétés viscoélastiques, notamment à travers l'évaluation du module élastique G' , qui représente l'énergie élastique stockée et restituée lors d'un cycle, et du module visqueux G'' , correspondant à l'énergie dissipée par frottement visqueux. Ces paramètres dépendent de la nature du matériau, de la température et de la fréquence ω appliquée lors des essais, ce qui peut entraîner des comportements variés d'un échantillon à l'autre. L'étude des propriétés rhéologiques en régime dynamique et transitoire nous aide à mieux comprendre les structures responsables de ces comportements, tout en caractérisant les propriétés de ces solutions aqueuses dans des conditions proches de l'état de repos, sans altérer la structure interne du polymère.

Pour la plage de concentrations et de fréquences étudiée, les résultats sont représentés dans les figures 3.10 et 3.11. Les valeurs des modules de stockage G' et de perte G'' augmentent avec l'augmentation des concentrations et des fréquences (Figure 3.10).

Les solutions de concentrations de HEC allant de 0.2% à 0.8% montrent des valeurs élevées de G'' par rapport à G' , indiquant des propriétés à forte dominante visqueuse. Cependant le comportement rhéologique de la solution de HEC à 1% passe du domaine visqueux ($G'' > G'$) à un domaine élastique ($G'' < G'$), le croisement de ces deux modules ($G'' = G'$) est observé à la fréquence 2,5 (rd /s) indiquant la transition à un autre état. L'augmentation des deux modules avec l'augmentation de la concentration en polymère peut être expliquée par des phénomènes d'enchevêtrement macromoléculaire (le nombre de contacts intermoléculaires par unité de volume) (Talukdar et al., 1996). Étant donné que des concentrations plus élevées augmentent la densité d'enchevêtrement, les propriétés viscoélastiques augmentent proportionnellement.

Nous avons porté les valeurs des modules G' et G'' en fonction de la concentration (Figure 3.10) pour trois fréquences considérées. Nous remarquons que le module de viscosité et le module élastique augmentent lorsque la concentration augmente, l'écart entre les deux modules diminue à mesure que les concentrations de HEC augmentent, la nature élastique du fluide devient plus prononcée. En général, les données rhéologiques dynamiques (G' et G''), présentées en fonction de la fréquence sont ajustées linéairement selon les équations 3-8 et 3-9 (Rao, M. A., 1999).

$$G' = k' \omega^{n'} \quad (3-8)$$

$$G'' = k'' \omega^{n''} \quad (3-9)$$

Le tableau 3.5 contient les valeurs des pentes (n' et n'') et des intersections (k' et k''), ainsi que le coefficient de corrélation r .

Les paramètres k' et k'' augmentent avec l'augmentation de la concentration de HEC, on remarque que les valeurs de k'' sont beaucoup plus élevées que celles de k' , confirmant ainsi le caractère visqueux des échantillons.

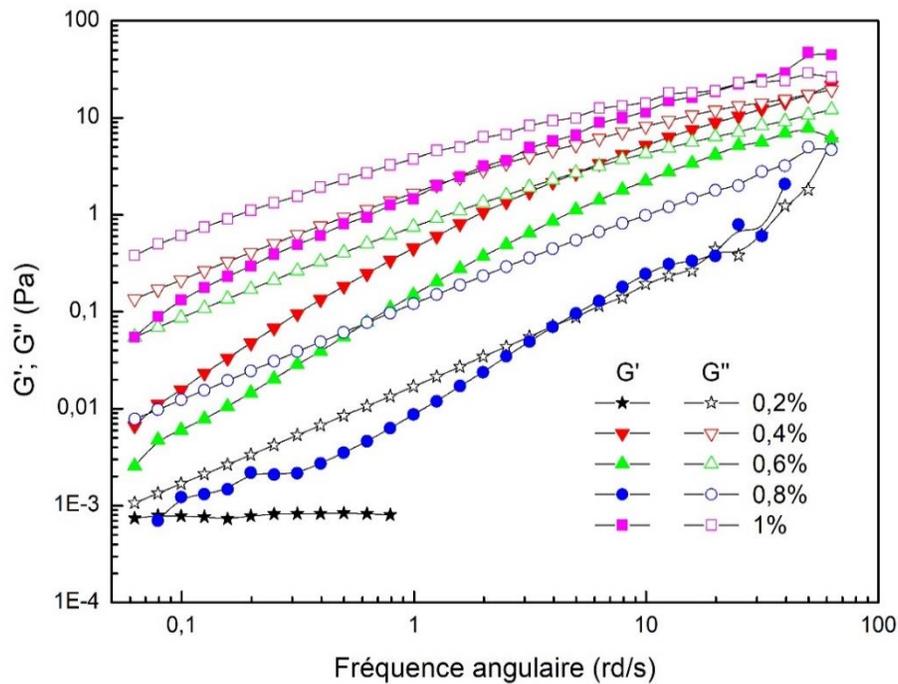


Figure 3.10: Modules élastique G' et visqueux G'' à différentes concentrations et pour une température de 20°C.

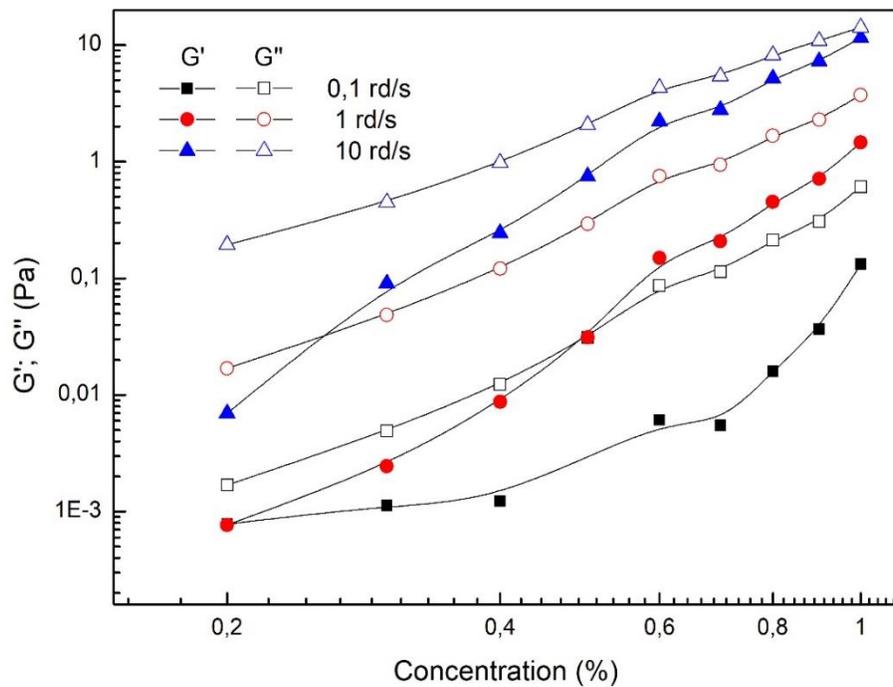


Figure 3.11: Variation de G' et G'' en fonction de la concentration pour des fréquences angulaires de 0,1 ; 1 ; et 10 (rd/s)

Tableau 3.5 : Effet de la concentration de HEC sur les paramètres n' , n'' , k' et k''

Concentration n de HEC (%)	G' (Pa)			G'' (Pa)		
	k' (Pa.s ^{n'})	n'	r	k'' (Pa.s ^{n''})	n''	r
0.2	0.0075	1.999	0.999	0.014	1.06	0.968
0.4	0.0447	1.856	0.999	0.067	1.003	0.999
0.6	0.0469	1.355	0.999	0.242	0.797	0.998
0.8	0.2249	1.1576	0.999	0.546	0.692	0.999
1	0.6636	1.0595	0.999	2.236	0.694	0.998

5.1. Règle de Cox-Merz

La viscosité apparente obtenue à partir de la courbe d'écoulement et la viscosité complexe obtenue d'essais oscillatoires sont tracées respectivement en fonction du taux de cisaillement et de la fréquence (Figure 3.12), pour différents échantillons de concentration et à une température de

20°C. Les propriétés en régime permanent ont été comparées aux propriétés dynamiques à l'aide de la règle de Cox-Merz.

La règle de Cox-Merz stipule que la viscosité de cisaillement complexe à une fréquence donnée est égale à la viscosité de cisaillement apparente à la même vitesse de cisaillement $|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega)$.

Dans notre étude nos résultats expérimentaux indiquent clairement que cette règle s'est avérée inapplicable directement (Figure 3.11). Il est généralement nécessaire de modifier la règle originale (Gunasekaran, 2000 ; Salehi, 2021). Selon Ahmed et Ramaswamy (2006) l'inadéquation de la règle de Cox-Merz pour les dispersions complexes est attribuée à la dégradation structurelle due à la déformation importante appliquée, à la présence d'enchevêtrements de haute densité, ou au développement de la structure et de l'agrégation intermoléculaire dans la solution (Da Silva & Rao, 1992).

Les propriétés rhéologiques oscillatoires et de cisaillement sont généralement corrélés par des modifications linéaires de la règle de Cox-Merz.

La règle de Cox-Merz modifiée a été utilisée avec succès sur divers polymères, solutions et systèmes alimentaires complexes (Stefano, 2005 ; Yasar et al., 2009).

Pour nos échantillons, la viscosité complexe a été ajustée avec succès, à de basses fréquences angulaires ou vitesses de cisaillement, à la viscosité en utilisant une modification linéaire de la règle de Cox-Merz sous la forme suivante : $|\eta^*(\omega)| = C \cdot \eta(\dot{\gamma} = \omega)$ (Augusto, 2013). La constante multiplicatrice C a été trouvée égale à **1.60**, **2.34** et **1.55** pour des échantillons de concentration de **0,4** ; **0,6** et **1 %** respectivement (Remli et al., 2022). À des taux de cisaillement élevés, la valeur de η^* devient nettement supérieure à la valeur de η , et cette augmentation devient plus importante avec la diminution de la concentration de HEC. Selon Chamberlain et Rao (1999), cette différence pourrait s'expliquer par la dégradation de la structure due à l'effet de la déformation de contrainte appliquée au système par cisaillement oscillatoire ou stable (c'est-à-dire des dommages structurels dus au cisaillement excessif utilisé pour obtenir les courbes d'écoulement ; faibles en cisaillement oscillatoire et élevés en cisaillement stable).

Les résultats sont présentés à une température de 20°C, mais des résultats similaires sont obtenus à toutes les températures étudiées.

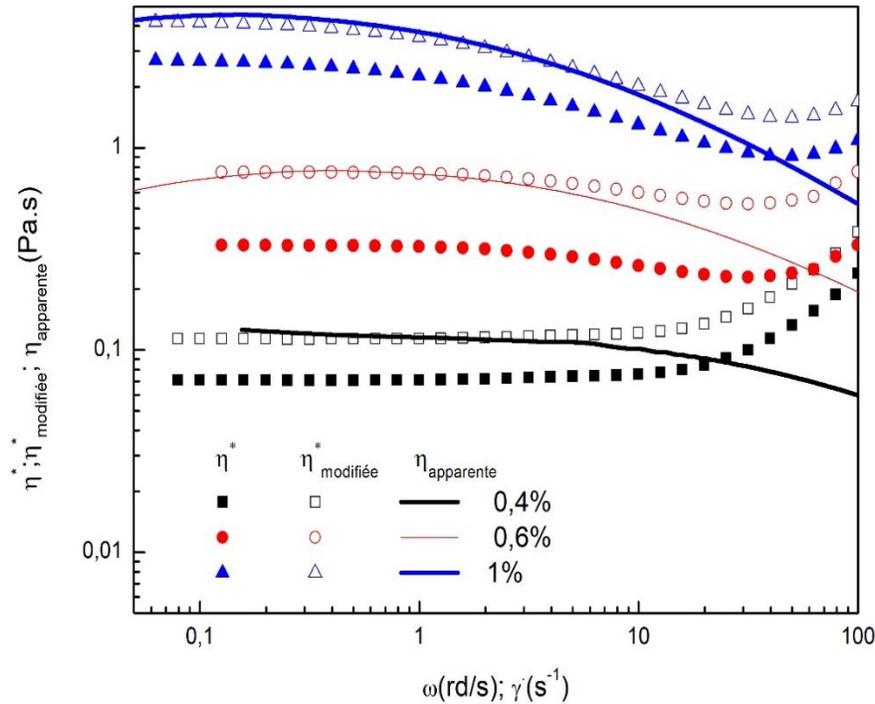


Figure 3.12: courbes des viscosités complexe et apparente en fonction de la vitesse de cisaillement et de la pulsation

5.2. Le modèle de Maxwell

Les modules, élastique ou de stockage (G') et visqueux ou de perte (G'') ont été modélisés en fonction de la fréquence en utilisant le modèle de Maxwell généralisé (Équations 3-10 et 3-11),

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{(\lambda_i \omega)^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (3-10)$$

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{\lambda_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (3-11)$$

Où n est le nombre d'éléments de Maxwell considérés, G_i est le module de plateau (Pa), λ_i est le temps de relaxation (s) et ω est la fréquence (Hz). L'étude de ces paramètres en fonction de variables telles que la température et la concentration sera nécessaire pour comprendre le mécanisme d'épaississement. La Figure 3.13 montre l'incapacité du modèle de Maxwell simple à corrélérer les données expérimentales, donc pour ajuster nos données expérimentales, nous avons utilisé un modèle avec cinq éléments de Maxwell.

Pour caractériser adéquatement le comportement viscoélastique des solutions aqueuses, deux à quatre éléments étaient nécessaires.

L'analyse du paramètre G_i , qui représente la partie imaginaire du module de perte G'' , met en évidence une tendance significative, il est observé que G_i décroît à mesure que le temps de relaxation λ_i augmente pour des valeurs constantes de température et de concentration des solutions de HEC, comme indiqué dans le Tableau 3.6. L'augmentation du temps de relaxation pourrait être liée à la formation d'agrégats entre les molécules dans les solutions. Ce phénomène semble être déclenché par l'augmentation de la concentration de polymère. En augmentant la concentration de HEC, les molécules de polymère se regroupent davantage. Cela se produit car une concentration plus élevée de polymère entraîne une densité moléculaire accrue, favorisant ainsi les interactions entre ces molécules et conduisant à la formation d'agrégats intermoléculaires.

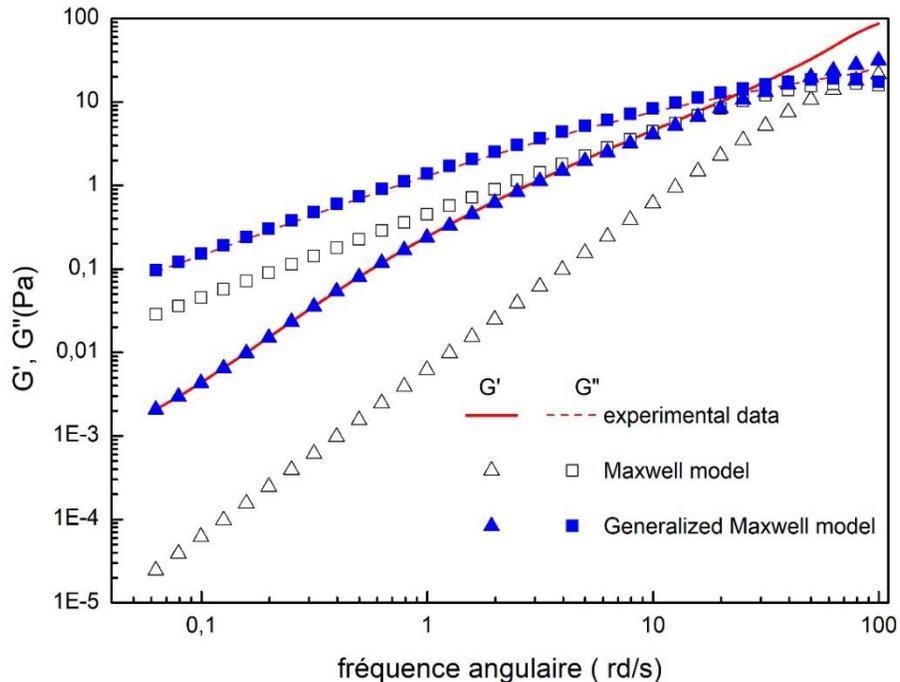


Figure 3.13: Ajustement des modules G' et G'' par le modèle de Maxwell généralisé pour une solution HEC 1%

Tableau 3.6: Paramètres de Maxwell pour différentes concentrations et températures.

HEC	0.4%		0.6%		1%	
	λ_i	G_i	λ_i	G_i	λ_i	G_i
30°C	0.0098	3.016	0.0049	3.299	0.0137	33.133
	0.068	0.355	0.0292	6.702	0.049	8.191
	-	-	-	-	0.230	1.972
	-	-	-	-	1.082	0.212
50°C	0.0074	1.99	0.0114	3.610	0.0081	20.73
	0.132	0.043	0.0374	1.281	0.034	4.96
	0.132	0.038	-	-	0.122	1.399
	-	-	-	-	-	-
80°C	0.0057	0.516	0.0116	1.453	0.008	8.88
	0.0058	0.477	0.1956	0.0392	0.0918	0.799
	0.437	0.0096	-	-	-	-

6. Influence de la température sur les propriétés rhéologiques des différents systèmes

La température a une influence cruciale sur les propriétés rhéologiques des matériaux, notamment des solutions polymériques telles que l'hydroxyéthylcellulose (HEC). Il est essentiel de comprendre ces effets pour anticiper le comportement des solutions dans diverses conditions et assurer des performances optimales. Les variations de température peuvent provoquer des changements significatifs dans la viscosité, l'élasticité et d'autres propriétés mécaniques, ce qui affecte directement la stabilité et l'efficacité des procédés industriels. Dans cette section, nous explorons comment la température influence les solutions de HEC à travers des études expérimentales approfondies.

6.1. Tests d'écoulements

Pour mieux comprendre l'effet de la température sur les propriétés rhéologiques, des tests d'écoulement ont été réalisés sur des solutions polymériques à différentes températures, de 10°C à 80°C, par paliers de 10°C. Ces tests, effectués selon un protocole strict, montrent comment la température change le comportement des solutions.

Les résultats, présentés sous forme de courbes d'écoulement logarithmiques pour les solutions aqueuses de HEC (hydroxyéthylcellulose) (figures 3.14 a, b et c) illustrent les changements de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement et de la contrainte de cisaillement à différentes températures et à une concentration indicative de 0,5 %. On observe une nette disparité dans les valeurs de viscosité à des taux de cisaillement plus bas, mais à des taux de cisaillement plus élevés, les valeurs de viscosité se rapprochent les unes des autres. L'élévation de la température provoque une diminution de la viscosité du fluide. Lorsqu'une énergie externe est fournie par chauffage, cela accroît les distances intermoléculaires en raison de l'expansion thermique, entraînant ainsi une réduction de la viscosité. À des taux de cisaillement élevés, cependant, l'écoulement devient moins sensible à la température, ce qui indique que l'effet de la température est plus prononcé à des taux de cisaillement plus bas, lorsque la structure du fluide commence à se déformer. Toutefois, à des taux de cisaillement plus élevés, l'influence du taux de cisaillement dans la réduction de la viscosité prédomine sur l'effet de la température. Les viscosités sont parfaitement ajustées par le modèle de Cross (équation 3-4) dont les paramètres sont résumés dans le tableau 3.7, Il apparaît la viscosité à cisaillement nul, η_0 et le temps de relaxation λ , diminuent avec l'augmentation de la température, en effet L'augmentation de la température diminue généralement le temps de relaxation des matériaux viscoélastiques. Cette réduction est due à l'augmentation de l'énergie thermique, qui améliore la mobilité des chaînes polymériques et réduit les interactions intermoléculaires, abaissant ainsi la viscosité et facilitant une réponse plus rapide à la déformation, (Yalin Liu, 2020 ; Spruij et al., 2010 ; Siqi Meng et al., 2020).

Tableau 2.7 : Temps caractéristique de relaxation et viscosité à cisaillement nul, pour une solution de 0,5% de HEC

Température (°C)	η_0 (Pa.s)	λ (s)
10	1.464	0.0967
20	0.798	0.0530
30	0.498	0.0368
40	0.293	0.0213
50	0.192	0.0146
60	0.131	0.0114
70	0.093	0.0087
80	0.084	0.0033

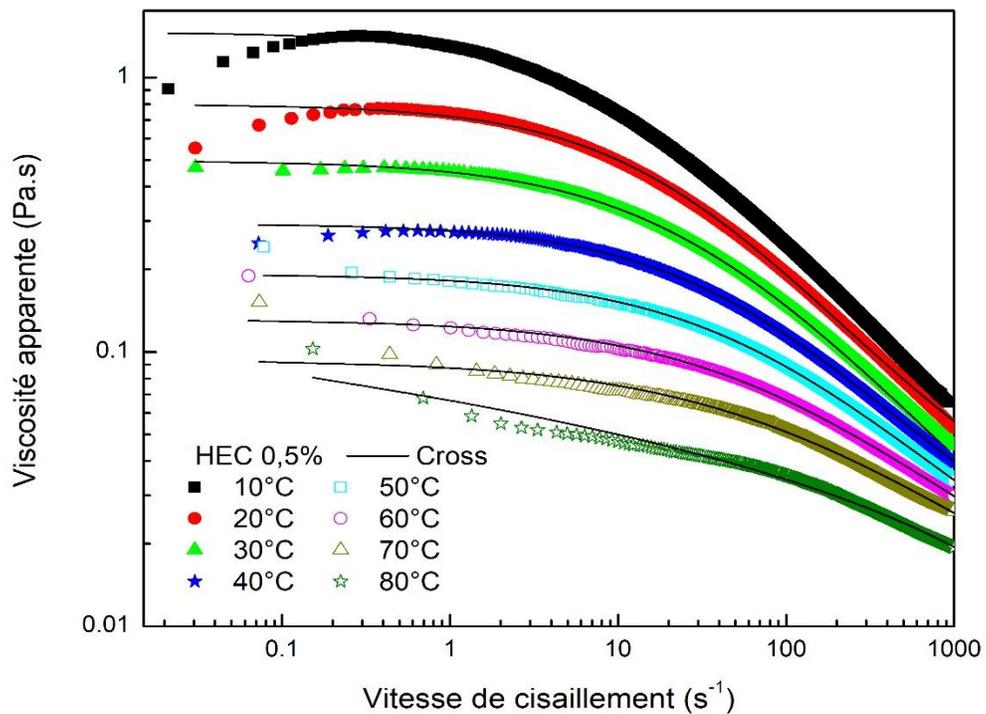


Figure 3.14 (a) : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures pour une solution HEC

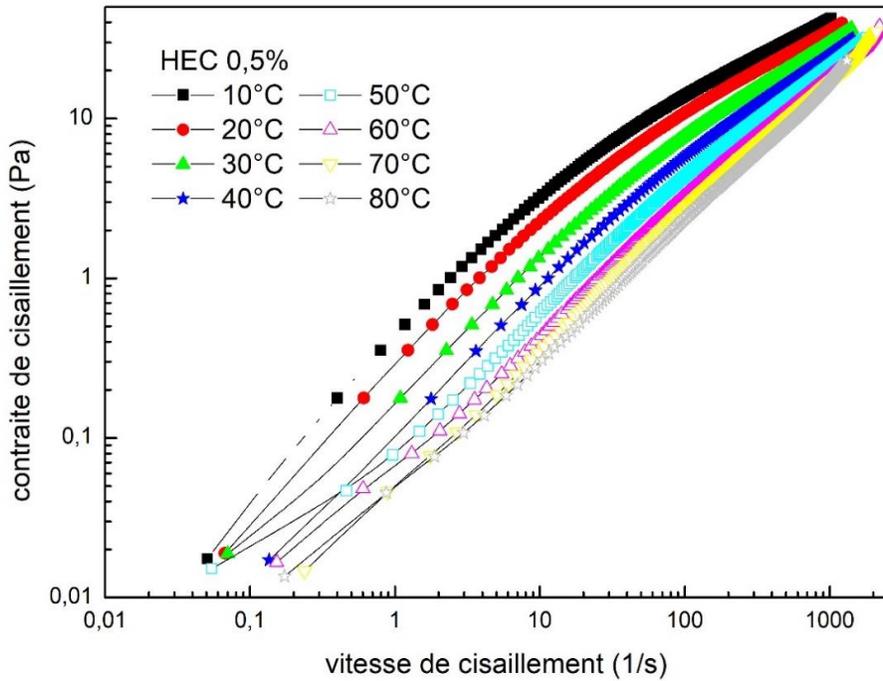


Figure 3.14 (b) : Changements de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures pour une solution HEC

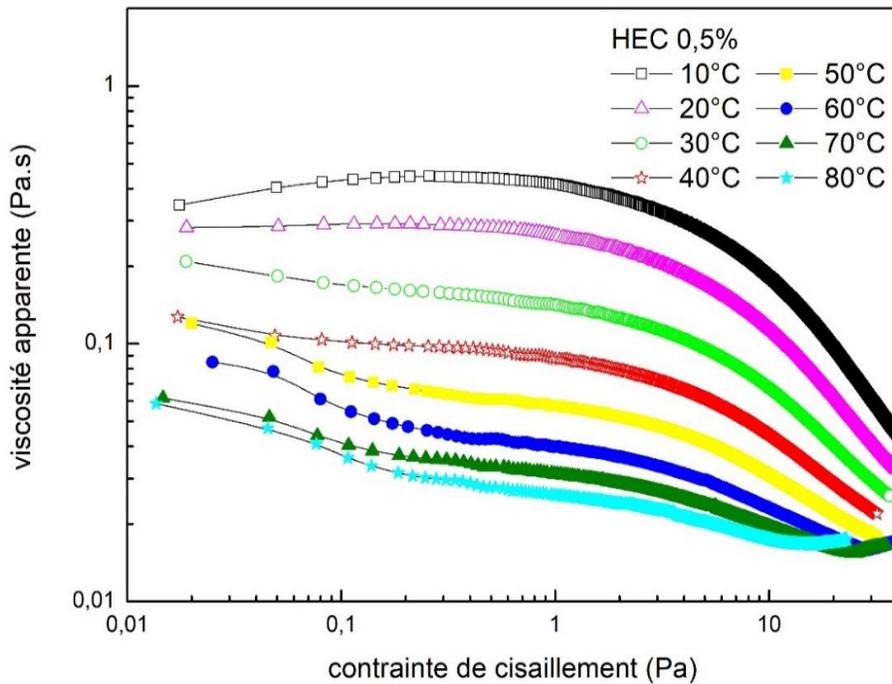


Figure 3.14 (c) : Changements de viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement à différentes températures pour une solution HEC

Dans les figures 3.15 et 3.16, on constate que l'indice de comportement des fluides est très sensible à la température et à la concentration, à haute température et à faible concentration, la solution se comporte comme un fluide Newtonien. La figure 3.17 montre que les viscosités des solutions HEC ont agi comme la plupart des polymères solubles dans l'eau, la viscosité diminuant avec l'augmentation de la température, mais, cependant, on note qu'en dessous d'une valeur de contrainte inférieure à 1 Pa et d'une concentration supérieure à 0,6%, les courbes se superposent, en particulier pour les hautes températures.

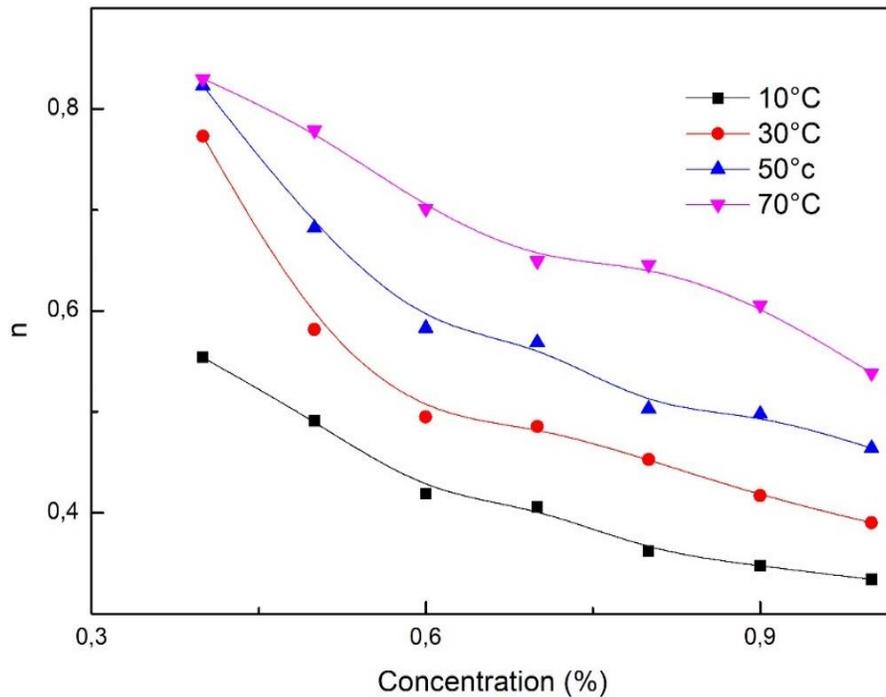


Figure 3.15: Effets de la concentration sur l'indice d'écoulement des solutions de HEC, à différentes températures.

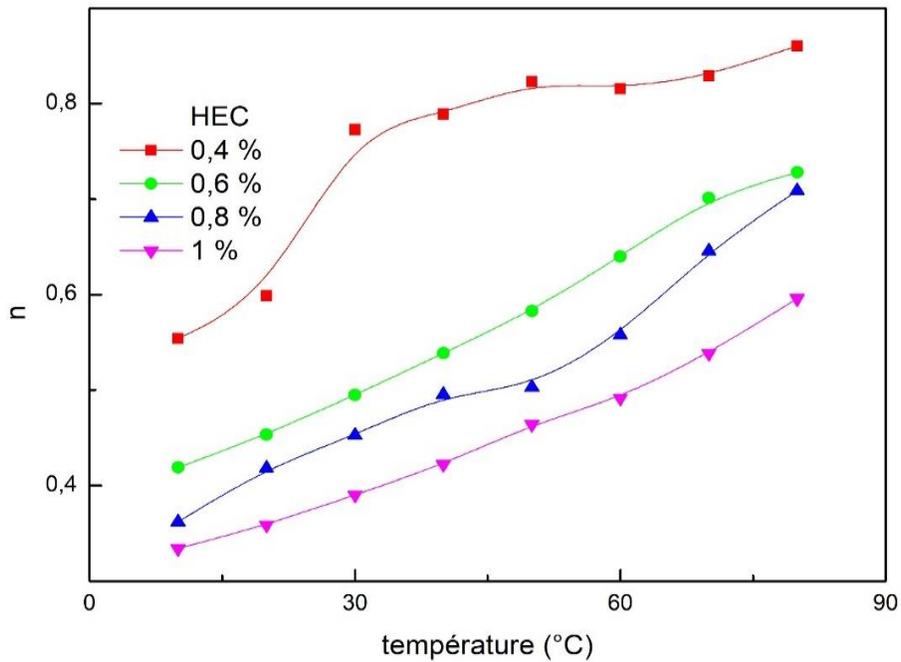


Figure 3.16 : Effets de la température sur l'indice d'écoulement des solutions de HEC, à différentes concentrations

Pour corrélérer l'effet de la température sur la viscosité apparente, de nombreuses relations empiriques ont été proposées dans la littérature.

L'effet de la température sur la viscosité apparente peut être décrit par la relation d'Arrhenius (Equation 3-12) :

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3-12)$$

Où A est une constante pré-exponentielle, R est la constante universelle des gaz (8,314 J/mol.K), T est la température (Kelvin) et E_a est l'énergie d'activation (J/mol).

L'énergie d'activation E_a représente l'énergie nécessaire pour démarrer le processus d'écoulement. Le terme : $\exp (E_a/RT)$ est un facteur de Boltzmann, indiquant la proportion de molécules ayant suffisamment d'énergie pour franchir cette barrière énergétique (Rao M. A., 2014).

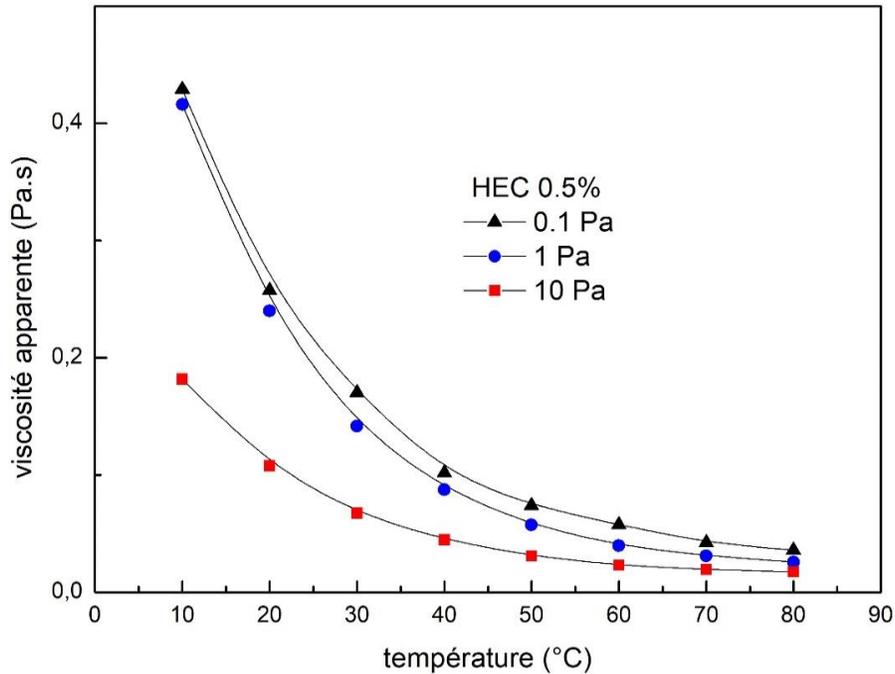


Figure 3.17: Evolution de la viscosité en fonction de la température à des contraintes de 0,1, 1 et 10 Pa, pour une concentration de HEC= 0,5%

Pour évaluer la qualité d'ajustement du modèle, nous avons utilisé l'erreur standard d'estimation (SEE) donné par l'équation 3-13 :

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - Y'_i)^2}{n-p}} \quad (3-13)$$

Où Y_i est la viscosité apparente à une température donnée

Y'_i est la viscosité prédite, n est le nombre de points de données

p : le nombre de paramètres dans chaque équation.

Chapitre 3 : Rhéologie des solutions aqueuses du HEC

Ces différents paramètres sont résumés dans le tableau 3.8 pour différentes valeurs de concentrations et de contrainte de cisaillement. Les valeurs élevées du coefficient de corrélation ($> 0,99$) et les faibles valeurs de l'erreur standard d'estimation (SEE) indiquent que la viscosité apparente de la HEC peut être convenablement prédite avec le modèle d'Arrhenius. L'énergie d'activation, pour une contrainte donnée, augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions aqueuses (tableau 3.8). Un certain nombre d'études ont rapporté des résultats similaires pour la viscosité des solutions de polymères neutres, et nos résultats sont en parfait accord avec ceux de (Dinic & Sharma 2020), en particulier pour contredire les résultats de (Bellet & Sengelin, 1972) qui prétendent que l'énergie d'activation dans l'expression d'Arrhenius est indépendante de la concentration. Dinic and Sharma (2020) ont utilisé avec succès l'équation d'Arrhenius pour corréler les effets de la température et de la concentration sur les constantes (n et k) de la loi de puissance (équation 3-1).

Tableau 3.8 : Paramètres de la viscosité apparente de la loi d'Arrhenius pour différentes concentrations

Shear stress		0.1 Pa				1 Pa				10 Pa			
		A10 ⁶	E _a 10 ⁴	r	SEE	A10 ⁶	E _a 10 ⁴	r	SEE	A10 ⁶	E _a 10 ⁴	r	SEE
HEC (%)													
0.4	4.34	2.497	0.995	0.03	1.25	2.762	0.996	0.07	2.85	2.360	0.994	0.04	
0.5	2.18	2.852	0.996	0.09	4.78	2.649	0.992	0.14	1.44	2.726	0.993	0.03	
0.6	2.19	3.105	0.998	0.18	1.27	3.224	0.995	0.17	1.65	2.977	0.995	0.08	
0.7	3.00	3.076	0.991	0.14	1.93	3.195	0.990	0.19	3.40	2.889	0.985	0.14	
0.8	3.58	3.186	0.994	0.18	4.29	3.169	0.991	0.34	2.38	3.150	0.992	0.15	
1.0	5.32	3.301	0.994	0.06	2.64	3.519	0.989	0.43	2.63	3.385	0.988	0.20	

Pour décrire la relation entre la viscosité et la température, nous avons également utilisé les équations 3-14 et 3-15, qui sont respectivement la forme modifiée du modèle d'Andrade et du modèle de loi de puissance (Azian, 2001).

$$\ln(\eta) = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \quad (3-14)$$

$$\ln(\eta) = n (T - T_{\text{ref}})^k \quad (3-15)$$

Où a, b, c, n et k sont des constantes à déterminer

T_{ref} est la température de référence de 273,15 K.

Les constantes a, b, c, k et n ont été résumées dans le tableau 3.9.

Les données expérimentales sont en bon accord avec les prédictions des modèles mathématiques d'Andrade modifié et du modèle de loi de puissance pour anticiper la viscosité apparente des solutions de HEC en fonction de la température. Ces modèles peuvent être utilisés pour prédire la viscosité apparente des solutions de HEC, la figure 3.18 montre leur cohérence avec nos résultats expérimentaux. Les différentes constantes des deux modèles sont présentées sur le tableau 3.9

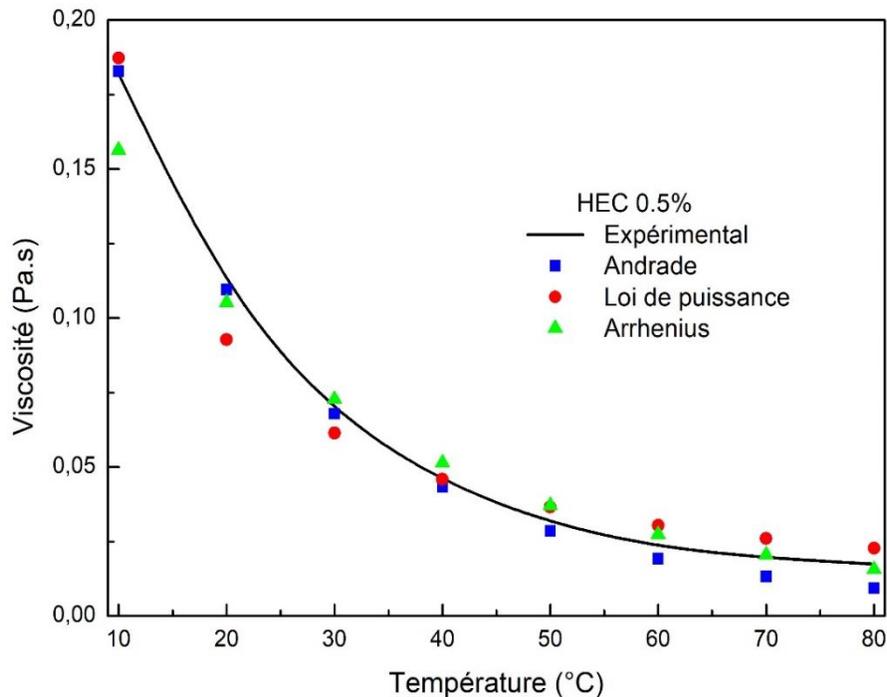


Figure 3.18: Courbes comparatives de la viscosité apparente en fonction de la température pour différents modèles (0.5% ; 10 Pa)

Tableau 3.9 : paramètres rhéologiques des modèles d'Andrade et loi de puissance, pour différentes concentrations de HEC

HEC	Loi de puissance				Modèle d'Andrade				
	k	n	r	SEE	a	b	c	r	SEE
0.4%	0.605	0.910	0.990	0.0223	16.69	3988.14	68.3	0.9999	0.0024
0.5%	1.935	1.014	0.990	0.0409	16.70	4244.67	73	0.9992	0.0051
0.6%	8.529	1.134	0.989	0.0910	16.85	4626.39	80	0.9998	0.0047
0.7%	10.098	1.085	0.988	0.0814	16.82	4699.77	128	0.9961	0.0325
0.8%	28.114	1.180	0.990	0.149	16.80	4921.57	111	0.9989	0.0324
1%	90.22	1.223	0.994	0.2132	16.68	5190.38	150	0.9970	0.152

6.2. Essais en oscillations

Les balayages en fréquence obtenus à partir des mesures de cisaillement oscillatoire à différentes températures, d'une solution de HEC de 0.6% (prise à titre d'exemple) sont illustrés à la figure 3.19, les modules élastique G' et visqueux G'' diminuent lorsque la température augmente

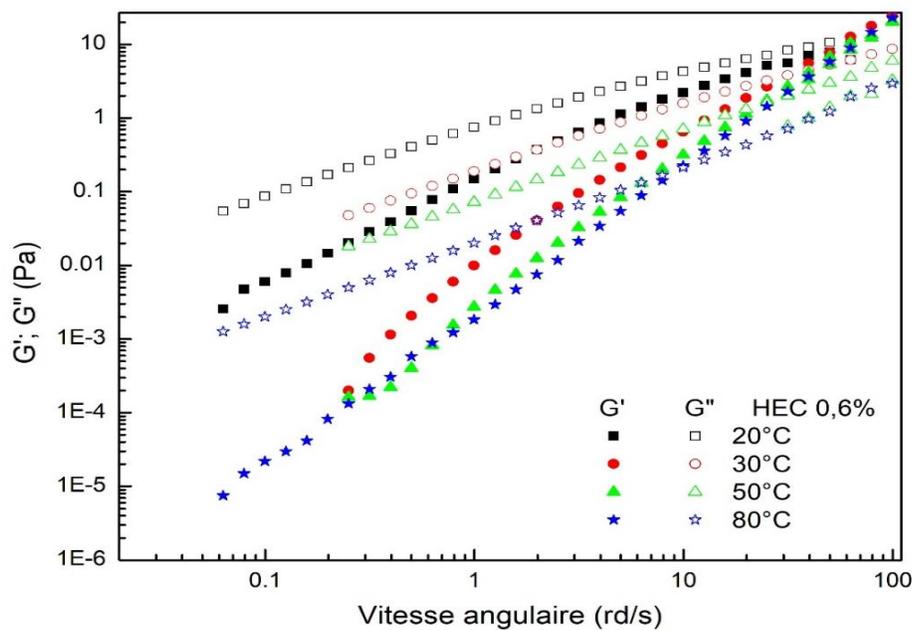


Figure 3.19: Modules élastique G' et visqueux G'' à différentes températures et pour une concentration de 0,6% de HEC

de 20°C jusqu'à 80°C. pour une température donnée l'écart entre les modules est important aux basses fréquences avec une dominance du comportement visqueux ($G'' > G'$), et diminue lorsque la fréquence augmente, jusqu'au croisement de ces deux modules ($G'' = G'$), au-delà de ce point de croisement, la solution présente un comportement à dominance élastique ($G'' < G'$), nous ferons également remarquer que le point d'intersection ($G'' = G'$) se déplace vers les basses fréquences à mesure que la température augmente, ceci indique que le temps de relaxation, déterminé par la pulsation où $G' = G''$, devient plus important avec l'augmentation de la température, Cette observation suggère que l'augmentation de la température tend à faciliter la relaxation des chaînes polymériques en réduisant les interactions intermoléculaires, en augmentant l'énergie thermique disponible et réduisant la viscosité, facilitant ainsi la réponse élastique, ces résultats confirment ceux prévus par le modèle de Cross dans la section précédente. Par ailleurs, des observations similaires ont été rapportées par Bahlouli et al. (2013) dans leur étude sur les solutions d'oxyde de polyéthylène (PEO), confirmant ainsi nos conclusions.

7 Conclusion

Ce chapitre a exploré l'influence de la concentration et de la température sur le comportement rhéologique des solutions d'hydroxyéthylcellulose (HEC). Les résultats obtenus ont montré que la viscosité des solutions est fortement dépendante de la concentration, avec un comportement de cisaillement amincissant caractéristique des fluides non newtoniens. En augmentant la concentration, l'indice de consistance diminue, indiquant un degré élevé de pseudo-plasticité et une stabilité au cisaillement sur de longues périodes.

Plusieurs modèles d'écoulement, tels que ceux de la loi de puissance, de Cross, et de Mendes-Dutra, ont été utilisés pour évaluer quantitativement le comportement des solutions sous cisaillement. Ces modèles se sont révélés équivalents dans leur capacité à décrire les caractéristiques d'écoulement des solutions concentrées de HEC.

L'étude a également montré que l'effet de la température sur la viscosité peut être modélisé de manière efficace à l'aide de l'équation d'Arrhenius et du modèle de la loi de puissance. Les modules de stockage (G') et de perte (G'') ont été analysés en fonction de la température et de la fréquence des contraintes appliquées lors des essais dynamiques, révélant que les solutions de HEC peuvent exhiber des comportements très visqueux à certaines fréquences et très élastiques à d'autres.

Références

- Ahmed, J., & Ramaswamy, H. S. (2006). Viscoelastic and thermal characteristics of vegetable puree-based baby foods. *Journal of Food Process Engineering*, 29,, 219–233.
- Arisz, P. W. F., Lusvardi, K. M., & Nguyen, T. T. (2014). Blocky hydroxyethylcellulose, derivatives thereof, process of making and uses thereof. *U.S. Patent No 8,709,390*,.
- Augusto, P.E.D., Falguera, V., Cristianini, M. et al. (2013). Viscoelastic Properties of Tomato Juice: Applicability of the Cox–Merz Rule. *Food Bioprocess Technology* 6, 839–843.
- Azian, M.N., Mustafa Kamal, A.A., Panau, F. et al. (2001). Viscosity estimation of triacylglycerols and of some vegetable oils, based on their triacylglycerol composition. *J Amer Oil Chem Soc* 78,, 1001–1005.
- Bahlouli, I. M., Bekkour, K., Benchabane, A., & Nemdili, A. (2013). Effet de la température sur la rhéologie de solutions de PolyEthylène Oxyde. *Appl. Rheol.* 23:13435.
- Benchabane, A. (2006). *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères, Effets de l'ajout de polymères". Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur. (Strasbourg)(1971-2008.*
- Benyounes, K., Mellak, A. et al. (2010). The effect of carboxymethylcellulose and xanthan on the rheology of bentonite suspensions. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* 32(17), 1634-1643.
- Benyounes, K., Remli, S., & Benmounah, A. (2018). Rheological behavior of hydroxyethylcellulose (HEC) solutions. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1045, No. 1, p. 012008). IOP Publishing.
- Cahn, A. & K. Lai (2006). Liquid detergents: an overview. *Surfactant science series 129: 1*.
- Carreau, P. (1972). Rheological Equations from Molecular Network Theories. *Journal of Rheology*, 16(1), 99-127.
- Castelain, C., Doublier, J. L., & Lefebvre, J. (1987). A study of the viscosity of cellulose derivatives in aqueous solutions. *Carbohydrate polymers*, 7(1), 1-16.
- Chamberlain, E., & Rao, M. (1999). Rheological properties of acid converted waxy maize starches in water and 90% DMSO/10% water. *Carbohydrate Polymers* 40, 251–260.

- Cole, R. C., Ali, S. A., & Foley, K. A. (1995). A new environmentally safe crosslinked polymer for fluid-loss control. . In *SPE Oklahoma City Oil and Gas Symposium/Production and Operations Symposium* (pp. SPE-29525). SPE.
- Cross, M. (1965). Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of colloid science*. 20:, 417–437.
- Bellet, D., & Sengelin, M. (1972.). Recherche de lois de composition en rhéologie des liquides. *XII MCS, Journées de L'hydraulique*, 1; .
- Da Silva, J. A. L., & Rao, M. A. (1992). Viscoelastic properties of food hydrocolloid dispersions. *Viscoelastic properties of foods London: Elsevier In M. A. Rao & J. F. Steffe (Eds.)*, .
- Del Giudice, F., Tassieri, M., Oelschlaeger, C., & Shen, A.Q. (2017). When Microrheology, Bulk Rheology, and Micro fluidics Meet: Broadband Rheology of Hydroxyethyl Cellulose Water Solutions. *ACS Macromolecules*. 50(7): , 2951–2963.
- Dinic, J., & Sharma, V. (2020). Power laws dominate shear and extensional rheology response and capillarity-driven pinching dynamics of entangled hydroxyethyl cellulose (HEC) solutions. *Macromolecules*, 53(9), 3424-3437.
- Spruijt, E., Sprakel, J., Lemmers, M., Stuart, M. A. C., & Van Der Gucht, J. (2010). Relaxation Dynamics at Different Time Scales in Electrostatic Complexes: Time-Salt Superposition. *Physical review letters*, 105(20), 208301.
- Fadat, G., Engström, G., & Rigdahl, M. (1988). The effect of dissolved polymers on the rheological properties of coating colours. *Rheologica acta*, 27, 289-297.
- Gunasekaran, S. &. (2000). Dynamic oscillatory sheartesting of foods—selected applications. . *Trends in Food Science and Technology*, 11, 115–127.
- Harding, S. (1997). the intrinsic viscosity of biological macromolecules. Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution. *Prog. Biophys. Molec. Biol.* 68(2/3), 207–262.
- He, X., Lu, W., Sun, C., Khalesi, H., Mata, A., Andaleeb, R., & Fang, Y. (2021). Cellulose and cellulose derivatives: Different colloidal states and food-related applications. *Carbohydrate Polymers*, 255, 117334.

- Himes, R. E., Dahl, J. A., & Foley, K. A. (1991). Low-Damage Fluid-Loss Control for Well Completions. . *In SPE Offshore Europe Conference and Exhibition (pp. SPE-22355)*. SPE.
- Houwink, R. (1940). Zusammenhang zwischen viscosimetrisch und osmotisch bestimmten polymerisationsgraden bei hochpolymeren. *J. Prakt. Chem.* 157: 15., .
- Kamel, S., Ali, N., Jahangir, K., Shah, S. M., & El-Gendy, A. A. (2008). Pharmaceutical significance of cellulose: A review. *Express Polym Lett*, 2(11), 758-778.
- Lauer, H. S. (1999). Interactions between anionically modified hydroxyethyl cellulose and cationic surfactants. . *Journal of Surfactants and Detergents*, 2, , 181-191.
- Li, J., Xie, W., Cheng, H. N., Nickol, R. G., & Wang, P. G. (1999). Polycaprolactone-modified hydroxyethylcellulose films prepared by lipase-catalyzed ring-opening polymerization. *Macromolecules*, 32(8), 2789-2792.
- Maglione, R. (1999). The drilling well as viscometer: the route towards new drilling frontiers. *Proceedings of the Southern Europe Conference on Rheology, Sangineto, Italy*.
- Mark, H. (1938). *in Der feste Körper*. Hirzel Leipzig, 65-104: (ed. Sanger, R.),.
- Mendes, P. R. S., & Dutra, E. S. S., (2004). Viscosity Function for Yield-Stress Liquids . *Appl. Rheol.* 14., 296-302.
- Menezes, R. R., Marques, L. N., Campos, L. A., Ferreira, H. S., Santana, L. N. L., & Neves, G. A. (2010). Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. *Applied Clay Science*, 49(1-2), 13-20.
- Mirhosseini, H., Tan, C. P., Aghlara, A., Hamid, N. S., Yusof, S., & Chern, B. H. (2008). Influence of pectin and CMC on physical stability, turbidity loss rate, cloudiness and flavor release of orange beverage emulsion during storage. *Carbohydrate Polymers*, 73(1), 83-91..
- Oppong, F.K., & de Bruyn J.R. (2010). Microrheology and dynamics of an associative polymer. *Eur.Phys. J. E.* 31, 25–35.
- Patruyo, L. G., Müller, A. J., & Sáez, A. E. (2002). Shear and extensional rheology of solutions of modified hydroxyethyl celluloses and sodium dodecyl sulfate. *Polymer*, 43(24), , 6481-6493.

- Pourchez J., G. P., Guyonnet R., & Ruot, B. (2006). HEC influence on cement hydration by conductometry. *J. Cement & Concrete Research* 36 : , 1777-1780.
- Radi, M., & Amiri, S. (2013). Comparison of the rheological behavior of solutions and formulated oil-in-water emulsions containing carboxymethylcellulose (CMC). *Journal of dispersion science and technology*, 34(4), 582-589.
- Rao, M. A. (2014). *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications, Third Edition*. Food Engineering Series, Springer.
- Rao, M. A. (1999). Rheological behavior of processed fluid and semisolid foods. *Rheology of Fluid and Semisolid Foods*. Maryland: Aspen Pub., 153–218.
- Remli, S., Benyounes, K., & Benmounah, A. (2022). Effect of concentration and temperature on the rheological behavior of hydroxyethyl cellulose solutions. . *Materials and Technology*, 56(3), , 295-299.
- Salehi, F. (2021). Rheological and physicochemical properties of vegetable juices and concentrates: A review. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(4), e15326.
- Shettigar, R.R., Misra, N.M. & Patel, K.. (2018). Cationic surfactant (CTAB) a multipurpose additive in polymer-based drilling fluids. *J Petrol Explor Prod Technol* 8, 597–606.
- Singh, N. K., Mishra, P. C., Singh, V. K., & Narang, K. K. J. (2003). Effects of hydroxyethyl cellulose and oxalic acid on the properties of cement. *Cement & Concrete Research* 33, 1319-1329.
- Siqi Meng, Jeffrey M. Ting, Hao Wu, & Matthew V. Tirrell (2020). Solid-to-Liquid Phase Transition in Polyelectrolyte Complexes. *Macromolecules*, 53, 18, 7944-7953.
- Stefano Tiziani, Y. V. (2005). Rheological effects of soy protein addition to tomato juice. *Food Hydrocolloids* 19 , 45–52.
- Talukdar, M. M., Vinckier, I., Moldenaers, P., & Kinget, R. (1996). Rheological characterization of xanthan gum and hydroxypropylmethyl cellulose with respect to controlled-release drug delivery. *Journal of pharmaceutical sciences*, 85(5), 537-540.

- Wang, W., Li, F., Yu, J., Navard, P., & Budtova, T. (2015). Influence of substitution on the rheological properties and gelation of hydroxyethyl cellulose solution in NaOH–water solvent. *Carbohydrate polymers*, *124*, 85-89.
- Williamson, R. V. (1929). The flow of pseudoplastic materials. *Industrial & Engineering Chemistry*, *21*(11), 1108-1111.
- Yalin Liu, C. F. (2020). Effect of Polymer Chemistry on the Linear Viscoelasticity of Complex Coacervates. *Macromolecules*, *53*, *18*, 7851–7864.
- Yaşar, K., Kahyaoglu, T., & Şahan, N. (2009). Dynamic rheological characterization of salep glucomannan/galactomannan-based milk beverages. *Food Hydrocolloids*, *23*(5), 1305-1311.
- Yang, Y., Grulke, E. A., Zhang, Z. G., & Wu, G. (2007). Temperature effects on the rheological properties of carbon nanotube-in-oil dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *298*(3), 216-224.

CHAPITRE 4

COMPORTEMENT

RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS

DE BENTONITE

CHAPITRE 4: COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS DE BENTONITE

1. Introduction

Dans cette section, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus au cours de l'étude expérimentale portant sur la caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite. Cette étape est cruciale pour comprendre comment les suspensions se comportent sous l'effet de différents taux de cisaillement et pour identifier les facteurs qui influencent leur comportement viscoélastique. À partir des mesures rhéologiques, tels que la viscosité apparente, de la contrainte seuil d'écoulement et du comportement thixotropique, nous chercherons à mettre en évidence l'évolution du comportement rhéologique en fonction de la concentration en bentonite.

Les résultats obtenus permettront de valider ou de remettre en question les modèles théoriques présentés dans la littérature, et d'apporter des réponses aux mécanismes sous-jacents régissant le comportement rhéofluidifiant et la formation de structures au sein de la suspension. Ce chapitre se focalisera non seulement sur l'analyse des courbes d'écoulement, mais aussi sur l'interprétation des effets de la concentration, de la durée du cisaillement, et des propriétés du milieu environnant (température) sur les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite.

2. Caractérisation physico-chimique et rhéologique de la bentonite

2.1. Caractéristique minéralogique de la bentonite

En Algérie, les réserves de bentonite comptent parmi les plus importantes dans le monde (Kherfella et al., 2005). Les gisements de bentonite les plus importants se situent dans la partie ouest du pays, plus précisément dans la région de l'Oranie. La carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) est particulièrement notable, avec des réserves actuelles estimées à 8,2 millions de tonnes (Bakhti, 2005 ; Bachouche & Boutaleb, 2013), nos échantillons de bentonite proviennent de cette carrière.

2.2. Analyse granulométrique

Pour déterminer le type et la proportion des particules constituant la bentonite examinée, une analyse granulométrique a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser (Malvern Mastersizer 2000) pouvant mesurer des diamètres de particules compris entre 0,02 et 2000 μm .

L'examen granulométrique (Figure 4.1) révèle que la bentonite de Maghnia présente une distribution de taille non uniforme, mais plutôt une large gamme allant de 1 à 70 μm , 80% des particules ont une taille moyenne entre 2 μm et 70 μm . Il est notable que la distribution est presque symétrique, centrée autour de particules d'une taille de 20 μm . Ce

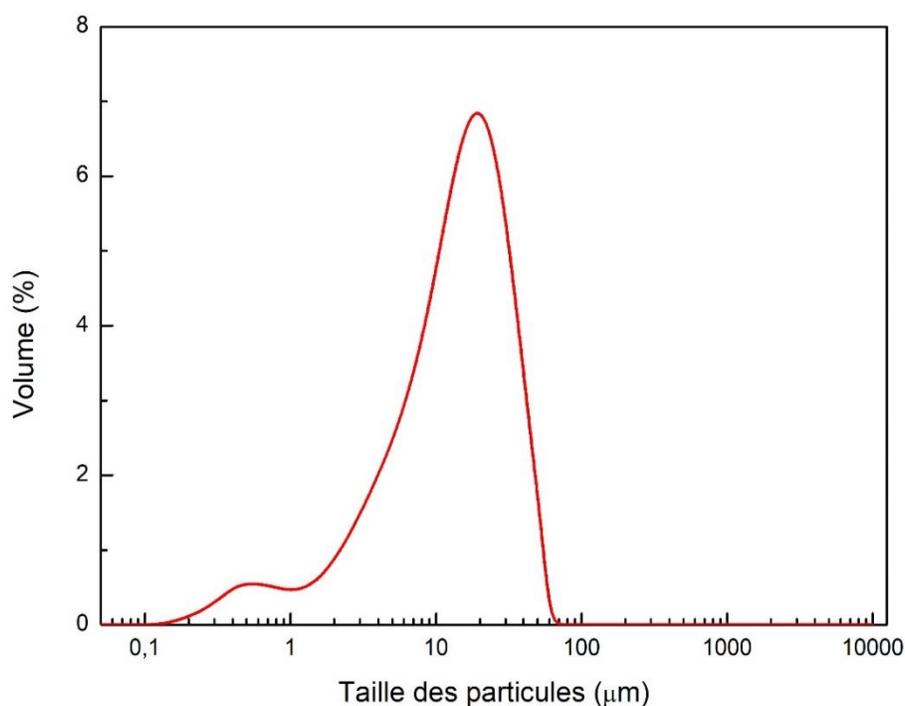


Figure 4.1: Distribution granulométrique des particules de bentonite

résultat assure la bonne qualité granulométrique de l'argile étudié et permet d'utiliser cette poudre dans la formation des boues de forage à base d'eau (Leyama, 2001 ; Besq et al., 2003).

2.3. Analyse par diffraction des rayons X

Une analyse DRX d'un échantillon de bentonite sous forme de poudre a été réalisée à l'aide du diffractomètre Phillips-Xpert Pro, avec des rayonnements Cu-K α . La mesure a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- La longueur d'onde : $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$,
- Domaine angulaire : $5^\circ - 59^\circ$,
- Incrément angulaire : 1° ,
- Temps de comptage par palier : 2 s,
- Nombre de points : 550,
- Type de scan : continue.

La Figure 4.2 présente l'analyse qualitative réalisée par DRX pour identifier les minéraux de l'échantillon. Elle révèle plusieurs pics, dont le principal est attribué à la montmorillonite, composant dominant de la bentonite de Maghnia. L'apparition d'autres signaux indique que cette bentonite n'est pas entièrement pure et contient des impuretés telles que l'illite, la kaolinite, le quartz, la dolomite, la calcite et l'albite. Les réflexions caractéristiques, situées entre $7^\circ - 10^\circ$ et $19^\circ - 21^\circ$ en 2θ , confirment la prédominance de la montmorillonite, un minéral argileux reconnu pour ses propriétés de gonflement et sa capacité à retenir l'eau, des traits typiques des bentonites.

Outre la montmorillonite, des pics secondaires apparaissent dans l'intervalle $20^\circ - 30^\circ$ en 2θ , suggérant la présence de quartz, souvent détecté dans ce type d'échantillon. Par ailleurs, les signaux de faible intensité au-delà de 40° en 2θ révèlent la présence de minéraux en plus faibles quantités.

Cette caractérisation DRX met en évidence une composition minéralogique dominée par la montmorillonite, tout en confirmant la présence de phases secondaires. Ces résultats s'inscrivent dans la continuité des études antérieures (Benyounes, 2010 ; Ouaer, 2019 ; Chouchane et al., 2013).

Tableau 4.1 : Composition chimique de la bentonite utilisée

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	FeO	K ₂ O	Na ₂
(%)	38,33	16,69	0,57	4,01	12,65	12,82	8,10	2,20	1,88

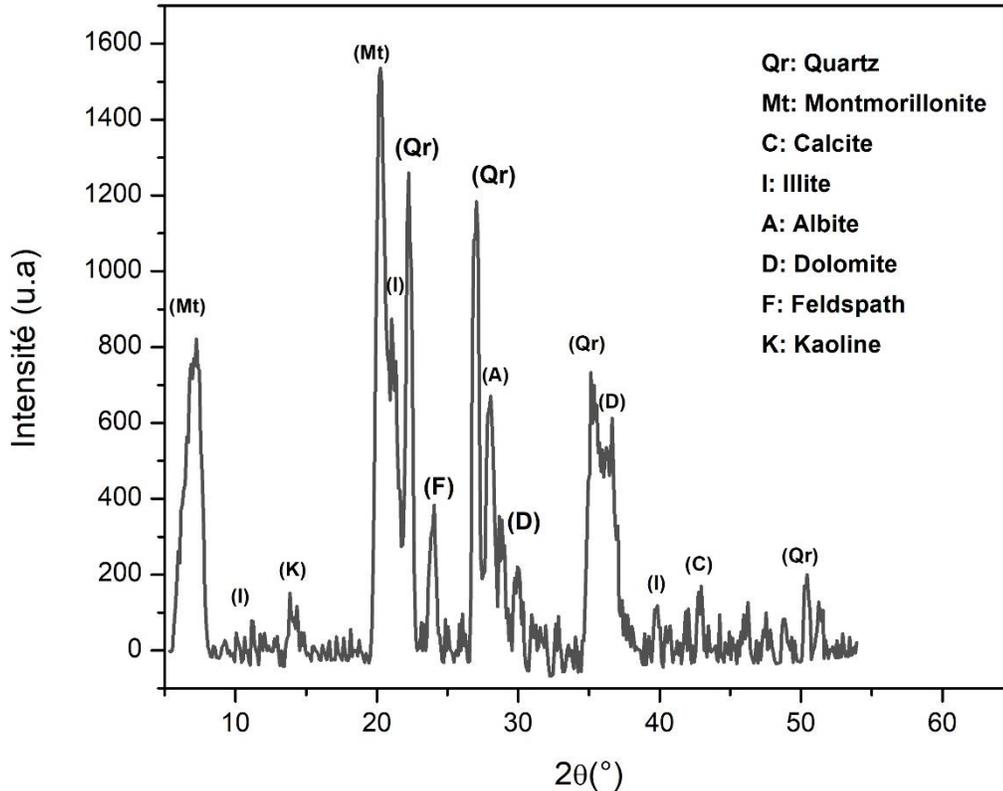


Figure 4.2 : Diffraction des Rayons X (DRX) de la bentonite.

3. Etude rhéologique des suspensions de bentonite

Les interactions physico-chimiques entre les particules jouent un rôle crucial dans les propriétés rhéologiques d'une dispersion d'argile dans l'eau. Ces interactions sont très anisotropes, ce qui signifie qu'elles varient selon l'orientation et la forme des particules. Les particules d'argile se présentent sous forme de feuillets qui peuvent être plus ou moins agrégés les uns aux autres.

3.1. Mode de préparation des échantillons

On commence par incorporer la bentonite, initialement sous forme de poudre, avec 100g d'eau déminéralisée. L'ajout se fait progressivement pour éviter la formation d'agrégats de particules d'argile et le mélange est agité pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation favorise le gonflement et l'uniformisation de la suspension de

bentonite. Toutes les préparations sont ensuite conservées à une température de 20°C. Les tests sont principalement réalisés avec le rhéomètre à contrainte imposée AR2000. Pour toutes les mesures rhéologiques, nous avons utilisé une géométrie de cylindres coaxiaux ($R_e=15$ mm, $R_i=14$ mm, $h=42$ mm), et afin d'étudier l'effet de la température, on fait varier celle-ci de 20°C à 80°C par paliers de 10°C. Pour réduire au minimum l'évaporation pendant les mesures, l'atmosphère autour de l'échantillon est saturée en eau. Des échantillons à différentes concentrations sont préparés.

Les courbes d'écoulement des suspensions de bentonite étudiées ont été obtenues en appliquant le protocole expérimental suivant :

- Avant chaque essai en écoulement, les échantillons ont été agités préalablement pendant 20 min.
- Les échantillons sont soumis à un pré-cisaillement sous la géométrie de mesure, à vitesse de cisaillement constante pendant 120 secondes.
- Ensuite, l'échantillon est laissé au repos, toujours sous la géométrie de mesure, pendant 600 secondes. Cela permettrait à la suspension de retrouver au moins partiellement sa structure initiale.
- Une rampe croissante de vitesses allant de 0,5 à 1000 s^{-1} a été appliquée aux échantillons pendant 10 mn.
- Toutes les courbes d'écoulement ont été tracées suivant des rampes montantes de 0,033 Pa/s.

3.2. Effets de la Concentration

3.2.1. Influence de la Concentration sur les courbes d'écoulement

Les Figures 4.3 et 4.4 présentent l'évolution de la viscosité apparente et de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations de la bentonite (3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7 % et 9 %), les mesures ont été effectuées 24 heures après la préparation des dispersions.

L'effet de la concentration sur les courbes d'écoulement est un aspect clé en rhéologie, surtout pour les matériaux non-newtoniens ou les suspensions. Les courbes d'écoulement montrent comment la viscosité ou d'autres propriétés rhéologiques varient en fonction du taux de cisaillement ou de la contrainte de cisaillement.

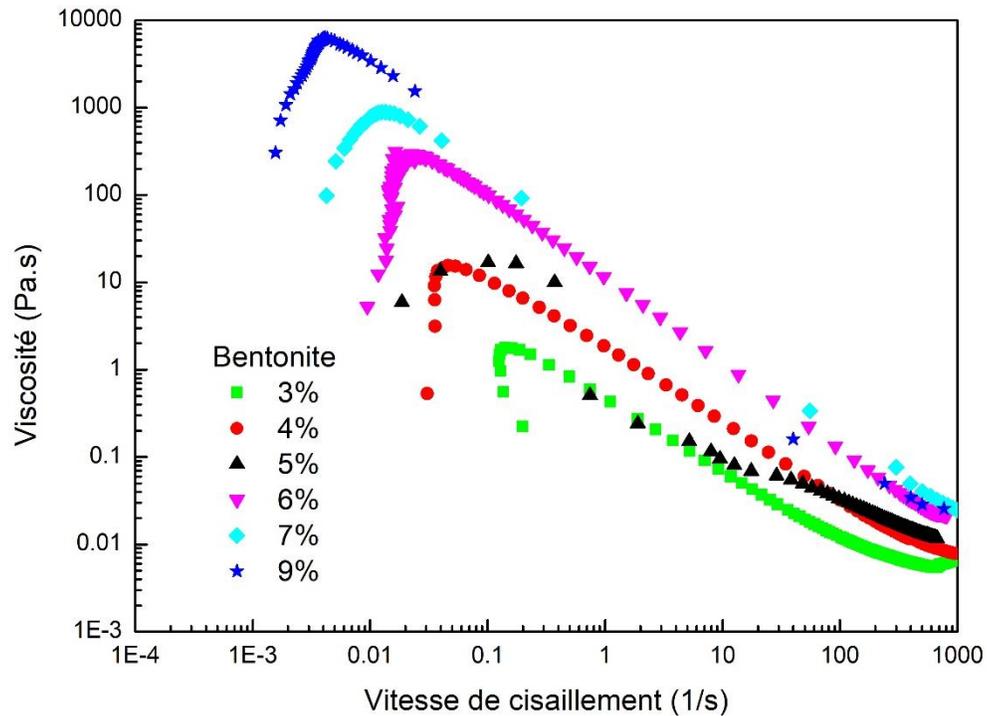


Figure 4.3 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement des suspensions de bentonites

En général, à mesure que la concentration de bentonite dans une suspension augmente, la viscosité de la suspension augmente également. Cela est dû à l'augmentation du nombre de particules de bentonite et à l'intensification des interactions entre les particules, qui créent une résistance accrue à l'écoulement (Luckham & Rossi, 1999).

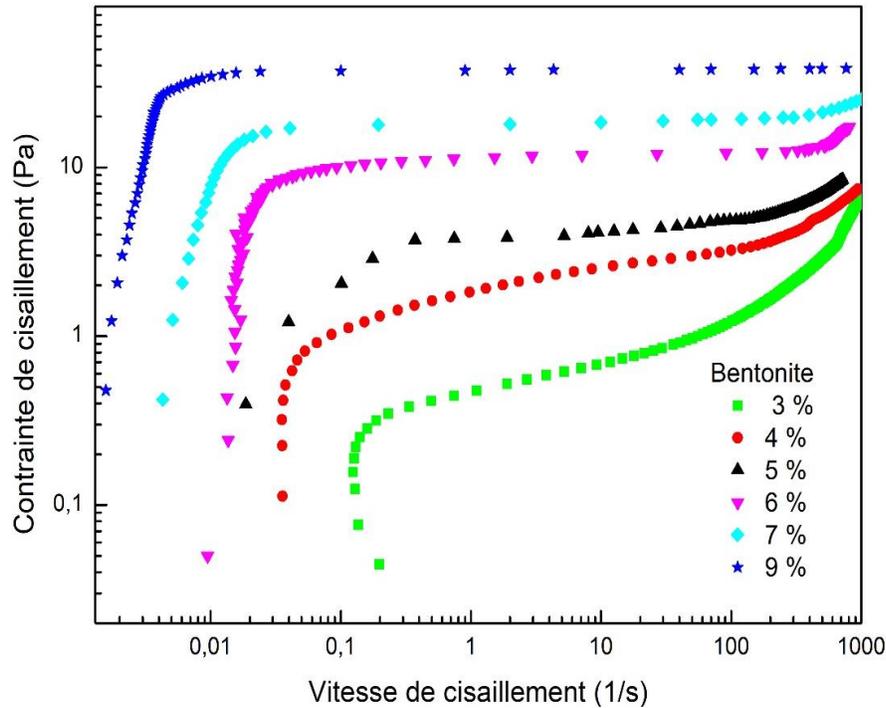


Figure 4.4 : Courbes d'écoulement des suspensions de bentonites

La bentonite, comme beaucoup d'autres argiles, présente souvent un comportement rhéologique non-newtonien, surtout à des concentrations élevées (Bonn & Denn, 2009). Elle peut montrer des propriétés telles que la thixotropie (la viscosité varie avec le temps) et la rhéofluidification (la viscosité diminue à mesure que le taux de cisaillement augmente). Ce phénomène de rhéofluidification, également appelé 'comportement pseudo-plastique', s'explique par plusieurs mécanismes physiques. À des taux de cisaillement faibles, les particules de bentonite forment des structures en réseau tridimensionnel, où les particules d'argile s'assemblent en agrégats (association face à face (agrégation)), ceci conduit simplement à la formation de plaques plus épaisses, ce qui diminue le nombre de particules et entraîne une diminution de la viscosité (Annis, 1967). Ces floes sont maintenus ensemble par des forces de Van der Waals et des interactions électrostatiques. À mesure que le cisaillement augmente, les floes et le réseau de particules se rompent progressivement, entraînant une réorientation et une dispersion des particules individuelles dans le fluide. Ce processus entraîne une réduction de la résistance interne du fluide, donc une diminution de la viscosité (Figure 4.5).

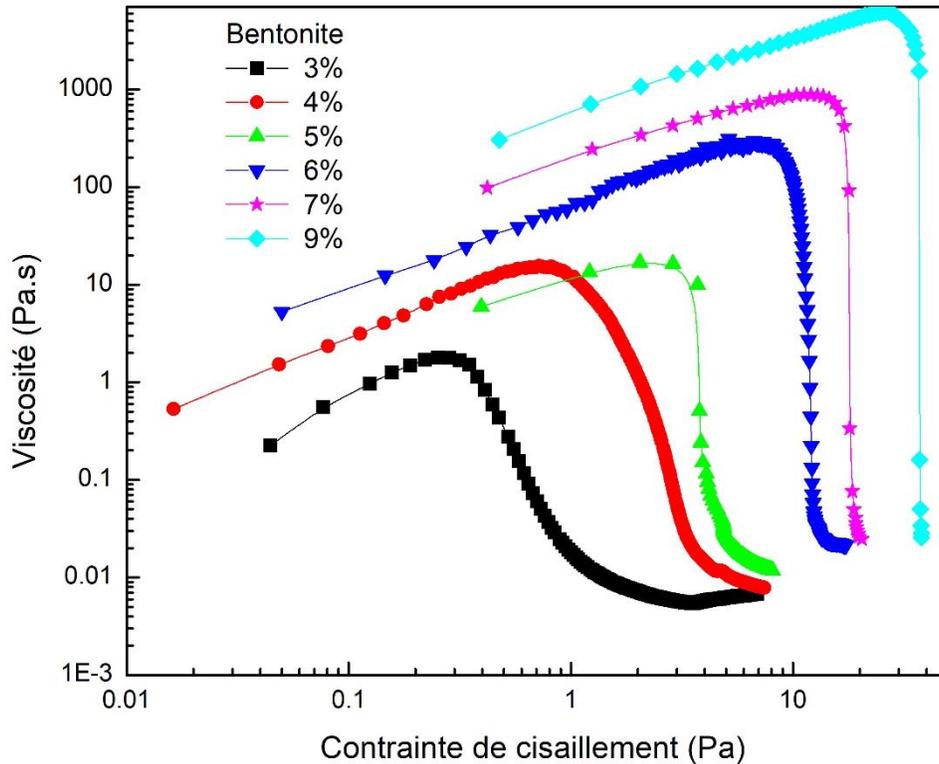


Figure 4.5 : Variation de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement des suspensions de bentonites

Des études telles que celle de (Berthier & Flaud, 1992 ; Luckham & Rossi, 1999) ont démontré que ce comportement de rhéofluidification dans les suspensions de bentonite est fortement influencé par la concentration des particules, le pH du milieu et la présence d'ions dans la solution, ces derniers pouvant affecter la stabilité des agrégats d'argile. De plus, la taille des particules et leur distribution jouent un rôle crucial dans la réponse rhéologique globale, comme l'ont montré dans leurs travaux sur la transition sol-gel dans les systèmes d'argiles colloïdales (Lemaire et al., 1988).

La compréhension de ce comportement est cruciale pour diverses applications industrielles, comme dans la formulation de boues de forage, où la bentonite est utilisée pour contrôler la viscosité et la stabilité des suspensions à base d'eau. Le contrôle des propriétés rhéofluidifiantes permet d'ajuster le comportement des fluides en fonction des besoins

spécifiques du processus, qu'il s'agisse de maintenir la suspension en circulation à des taux de cisaillement faibles ou de faciliter l'écoulement à des taux plus élevés (Bonn & Denn, 2009).

La Figure 4.6 montre l'évolution du seuil d'écoulement des suspensions de bentonite en fonction de la concentration massique en bentonite, nous remarquons une augmentation de la contrainte seuil d'écoulement τ_0 dans la plage des concentrations étudiées.

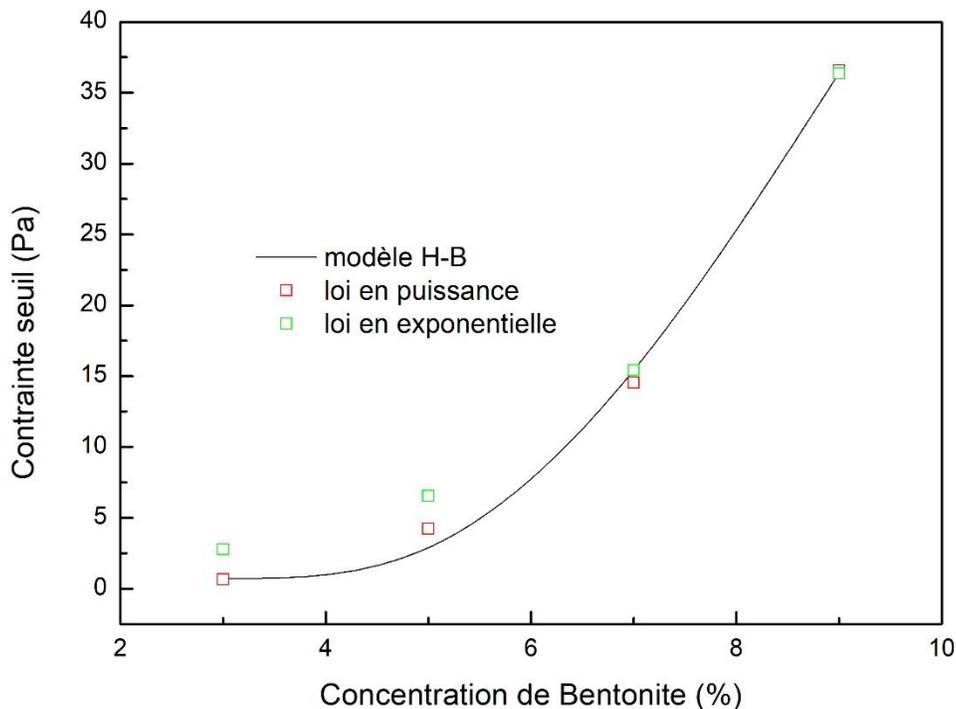


Figure 4.6 : Modélisation de la contrainte seuil en fonction de la concentration des suspensions de bentonites

La contrainte seuil correspond à la force minimale nécessaire pour initier l'écoulement du fluide traduisant une structure interne du fluide plus rigide. La présence de particules d'argile en suspension à haute concentration forme un réseau tridimensionnel qui doit être partiellement rompu sous l'effet du cisaillement pour permettre l'écoulement. Le fluide devient alors non-newtonien, avec un comportement rhéofluidifiant associé à un seuil d'écoulement τ_0 . Cela signifie que le fluide reste statique jusqu'à ce que la contrainte exercée dépasse un certain seuil critique, au-delà duquel il commence à s'écouler. Ce comportement peut être attribué à la déstabilisation progressive du réseau de particules sous l'effet du cisaillement, les floes se rompent et se réorganisent pour permettre un écoulement plus

fluide. Plusieurs études scientifiques confirment ces observations. Luckham et Rossi (1999) ont montré que le comportement rhéofluidifiant et le seuil d'écoulement des suspensions de bentonite dépendent fortement de la concentration en argile et des conditions environnementales (PH, force ionique). De plus, les travaux de (Moussadek et al., 2003) ont mis en évidence que la transition d'un comportement newtonien à un comportement à contrainte seuil se produit lorsque la concentration en bentonite dépasse un certain seuil critique, en accord avec les observations sur la projection du point d'inflexion des courbes rhéologiques. (Lemaire et al., 1988) ont également souligné l'importance des interactions colloïdales dans le contrôle du comportement rhéologique des suspensions d'argiles, selon eux, plus la concentration en bentonite est élevée, plus le réseau de particules devient rigide et difficile à rompre, expliquant l'augmentation de la contrainte seuil d'écoulement.

La modélisation de la contrainte seuil en fonction de la concentration dépend du type de fluide et des interactions entre les particules en suspension. Pour les suspensions de bentonite, les modèles exponentiels et à loi de puissance sont couramment utilisés, car ils capturent bien l'augmentation rapide de la contrainte seuil avec la concentration. L'ajustement des données expérimentales permet de déterminer les paramètres spécifiques de chaque modèle en fonction des conditions expérimentales (tableau 4.1). Paul Luckham et Sylvia Rossi (1999) ont montré que, dans certaines conditions, un modèle à loi de puissance (équation 4-1) peut décrire de manière satisfaisante le comportement de la contrainte seuil en fonction de la concentration. Moussadek et ces collègues ont également utilisé une modélisation exponentielle (équation 4-2) pour décrire cette augmentation rapide de la contrainte seuil avec la concentration (Moussadek et al., 2003).

$$\tau_0 = aC^b \quad (4-1)$$

$$\tau_0 = a e^{Cb} \quad (4-2)$$

Où a, b sont des constantes et C la concentration massique de la bentonite, résumés dans tableau ci-dessous.

Tableau 4.2 : paramètres de la modélisation de la contrainte seuil

	a	b	R ²
Loi de puissance	0.0115	3.67	0.998
Loi exponentielle	0.766	0.43	0.997

La figure 4.6 montre clairement que pour notre échantillon, le modèle de loi de puissance s'adapte mieux aux résultats expérimentaux.

3.3. Modélisation de la Dépendance de la Concentration

La modélisation de la dépendance à la concentration est cruciale pour comprendre et prédire le comportement des suspensions sous cisaillement. Les modèles rhéologiques permettent de représenter de manière structurée les courbes d'écoulement et d'extraire des paramètres pertinents reflétant l'impact de la concentration. Dans cette section, nous examinerons les modèles rhéologiques appliqués aux courbes d'écoulement des suspensions de bentonite à différentes concentrations, afin d'analyser leur comportement dans diverses conditions d'utilisation.

La figure 4.7 montre la relation entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement pour une suspension de bentonite à 3 %. Plusieurs modèles rhéologiques (Herschel-Bulkley, Bingham, Casson) sont comparés aux données expérimentales.

Le modèle de Herschel-Bulkley (1926) semble bien correspondre aux données expérimentales sur une large gamme de vitesses de cisaillement, capturant à la fois la contrainte seuil (indiquée par la faible pente au début) et l'augmentation de la contrainte de cisaillement avec le taux de cisaillement. C'est souvent le modèle le plus polyvalent pour des suspensions comme la bentonite (Tombácz & Szekeres, 2004 ; Luckham & Rossi, 1999 ; Huang et al., 2016 ; Ben chaabane & Bekkour, 2004). L'avantage d'utiliser ce dernier modèle est qu'il donne une meilleure estimation de la contrainte seuil. En outre, il est utile pour obtenir d'autres paramètres tels que l'indice d'écoulement n et l'indice de consistance k (Montoro & Francisca, 2019).

Le tracé des rhéogrammes de la bentonite en échelle logarithmique (Figure 4.7) montre cependant, que la courbe d'écoulement à faible vitesse de cisaillement, ne suit pas le modèle de Herschel-Bulkley, cette observation a été soulevée par de nombreuses études expérimentales (Ouaer, 2019 ; Ben Azouz, 2012). D'autres auteurs ont montré que l'augmentation de la concentration et de la capacité d'échange cationique (CEC) dans les suspensions de bentonite renforce leur comportement rhéologique.

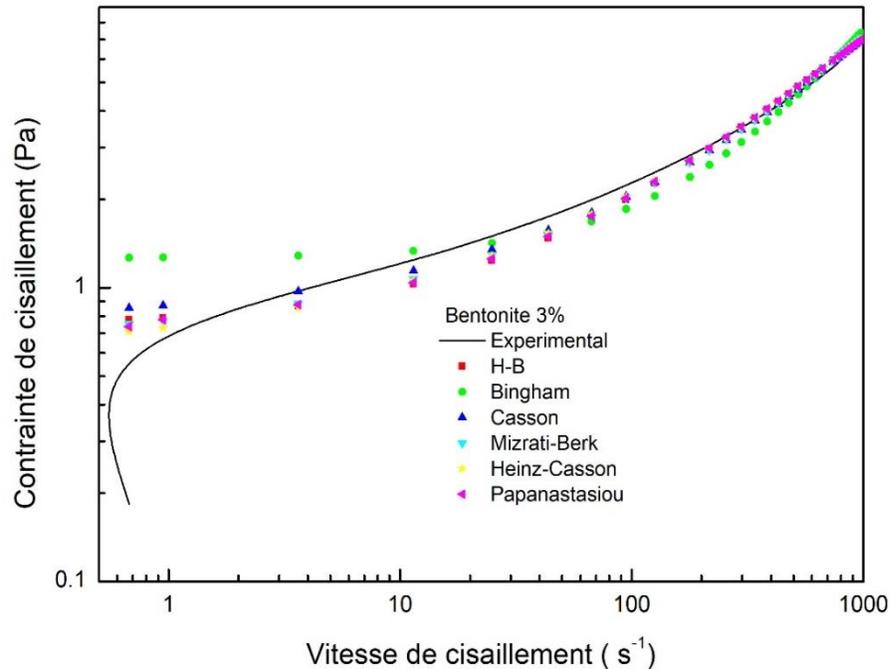


Figure 4.7 : Modélisation de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement

À faible concentration, elles présentent un comportement pseudoplastique, tandis qu'à haute concentration, les modèles de Herschel-Bulkley et Robertson-Stiff décrivent mieux leur comportement avec seuil d'écoulement (Kök et al., 2000).

Les valeurs de la contrainte seuil pour une concentration de 3% de bentonite donnée par différents modèles proposés dans notre travail sont résumées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Contrainte seuil d'une dispersion de 3% de bentonite donnée par différents modèles

Concentration (%)	Hershel-Bulkly	Bingham	Casson	Mizrahi-Berk	Heinz-Casson	Papanastasiou
3	0,73	1,26	0,768	0,65	0,58	0,73
5	2,89	2,54	1,84	2,79	2,71	2,92
7	15,42	13,94	12,22	14,95	14,75	15,13
9	36,36	34,81	34	35,63	35,62	36,3

Le modèle de Bingham (1922) est efficace à des vitesses de cisaillement élevées, où la réponse linéaire qu'il propose correspond bien aux données expérimentales. Cependant, il peut ne pas être aussi précis à de faibles vitesses de cisaillement, où la transition initiale entre la contrainte seuil et la région linéaire est plus complexe.

Les autres modèles (Mizrahi-Berk, Heinz-Casson, Papanastasiou) sont souvent des extensions ou des modifications des modèles de base (comme Bingham ou Casson) pour mieux capturer certains comportements spécifiques. Ils présentent des ajustements variables, chacun étant potentiellement plus adapté à certaines plages spécifiques de cisaillement. Le modèle de Papanastasiou (1987) est utile pour adoucir la transition à la contrainte seuil. Certains travaux, (Ouaer, 2019 ; Benyounes, 2010 ; Gareche et al., 2003) estiment qu'il est plus général et qu'il est capable de reproduire les rhéogrammes sur une gamme de vitesses de cisaillement plus étendue.

La figure 4.8 illustre les paramètres rhéologiques du modèle de Herschel-Bulkley et montre que l'augmentation de la concentration en bentonite dans des suspensions équilibrées entraîne une augmentation de la consistance (k), indiquant une intensification des interactions entre les particules d'argile. En parallèle, l'indice d'écoulement (n) diminue, s'éloignant de l'unité, ce qui révèle un comportement de plus en plus non-newtonien. Cette évolution reflète une augmentation de la résistance au cisaillement et une structuration accrue du fluide, rendant le mouvement des particules dans le milieu dispersant plus difficile.

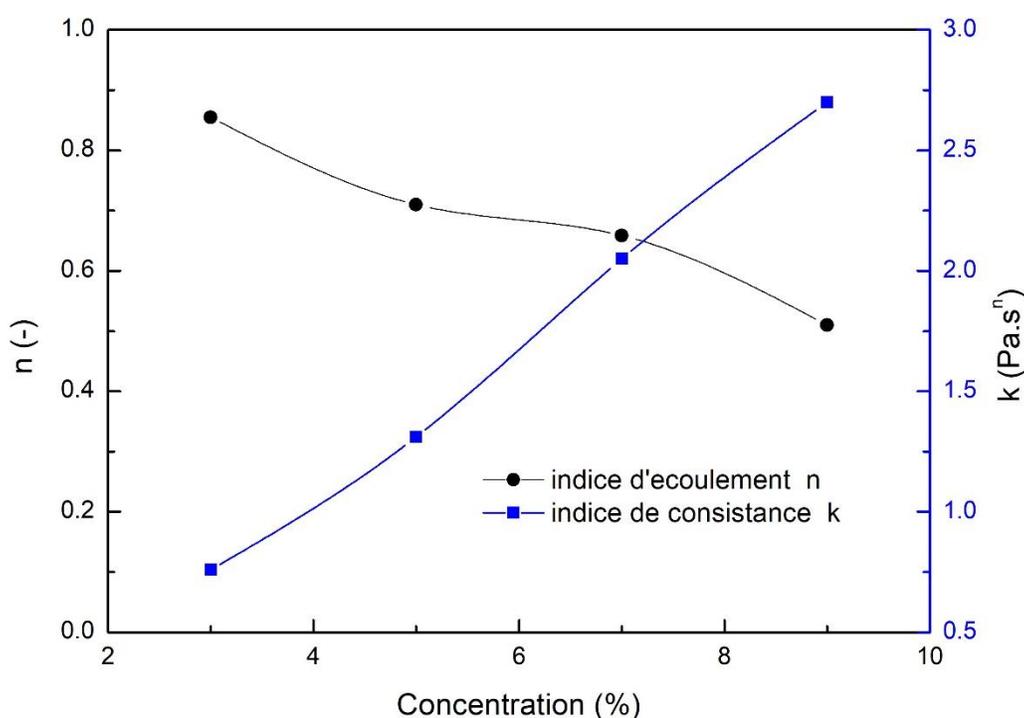


Figure 4.8 : Evolution des paramètres du modèle (H-B) en fonction de la concentration en bentonite.

4. Essais dynamiques des suspensions de bentonite

4.1. Balayage en fréquence

Les mesures en oscillations permettent d'étudier le comportement viscoélastique des suspensions de bentonite en appliquant une déformation oscillante à une fréquence donnée. Les paramètres clés de cette technique incluent la fréquence, qui contrôle la vitesse

d'oscillation, et l'amplitude de déformation, qui détermine l'intensité de la contrainte appliquée.

Le test dynamique consiste à mesurer les modules d'élasticité G' et visqueux G'' , dans une plage de fréquences comprises entre 10^{-2} Hz à 10Hz, à une contrainte fixée à 1Pa. Les mesures sont effectuées selon protocole suivant :

- Une agitation magnétique douce pendant une heure,
- Un pré-cisaillement à une vitesse de cisaillement 100 s^{-1} pendant deux min, suivi d'un repos de 10 min,
- Tous les essais se déroulent à la même température de 20°C .

Les essais dynamiques ont révélé l'évolution du comportement viscoélastique des suspensions de bentonite en fonction de leur concentration.

Nous représentons sur la figure 4.9 la variation des modules G' et G'' mesurés en fonction de la fréquence (suspensions en 3, 4, 5 et 7% de bentonite). Nous remarquons que pour les suspensions de bentonite à 3 et 4%, G'' (module visqueux) est supérieur à G' , indiquant un comportement visqueux dominant, caractéristique des fluides présentant un écoulement liquide. En revanche, pour des concentrations plus élevées, à 5% et 7%, G' devient supérieur à G'' , tout en restant indépendant de la fréquence, signalant un comportement à dominance élastique, typique des gels structurés ou matériaux solides partiels. Cette transition vers un comportement élastique est due à l'augmentation de concentration de particules de bentonite, augmentant ainsi les interactions entre elles et formant un réseau solide tridimensionnel au sein de la suspension. Des résultats similaires ont été observés par (Benchabane, 2006).

La figure 4.10 confirme ce phénomène avec l'évolution des modules visqueux et élastique, en fonction de la concentration de bentonite aux fréquences (0.001, 0.01, et 1 Hz). Ainsi, on observe qu'à faible concentration, la suspension présente un comportement visqueux, tandis qu'à des concentrations supérieures à 4%, elle montre un comportement élastique dominant, confirmant une structuration interne plus marquée de la bentonite en suspension, Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature (Ben Azouz, 2012 ; Ben chaabane & Bekkour, 2004 ; Ramos-Tejada et al., 2003).

Chapitre 4 : Comportement rhéologique des suspensions de bentonite

Le croisement des courbes G' et G'' vers 4-5 % de bentonite marque le point de gélification, au-delà duquel la suspension passe d'un comportement fluide à un comportement gélifié. Ce croisement est plus net à 0.1 Hz, où la suspension a davantage le temps de se structurer sous des sollicitations lentes.

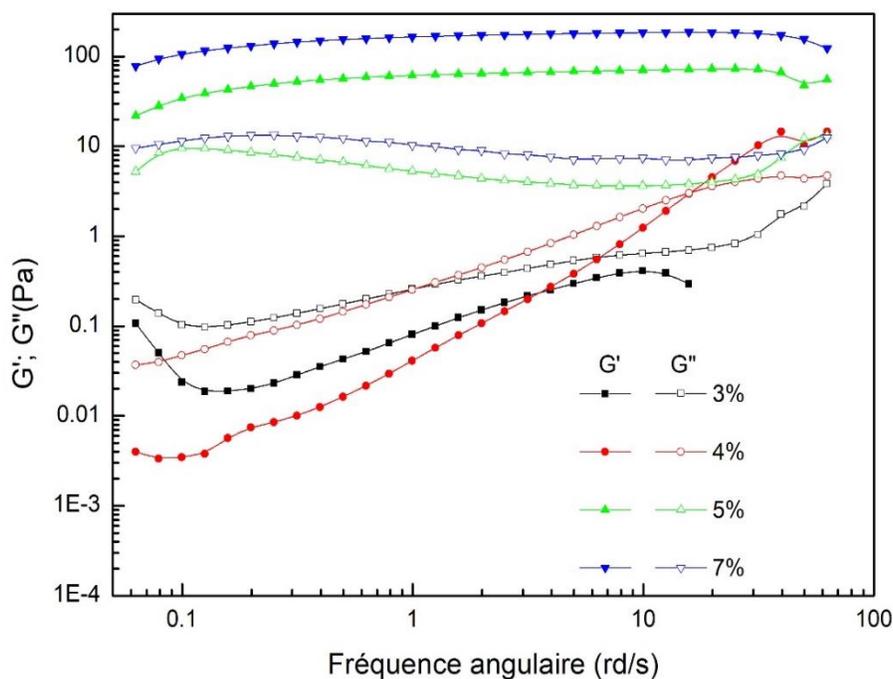


Figure 4.9 : Evolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence des suspensions de bentonites

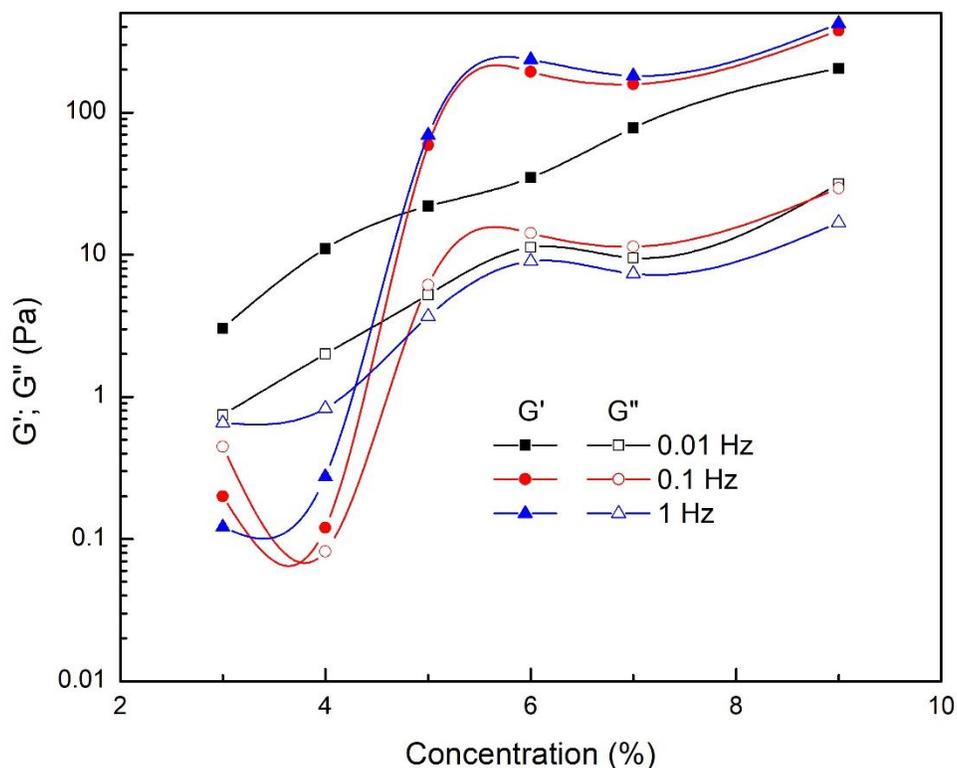


Figure 4.10 : Modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la concentration de la bentonite.

5. Influence de la température sur les propriétés rhéologiques de la bentonite

5.1. Courbes d'écoulements

La plupart des recherches sur la rhéologie des suspensions de bentonite dans l'eau ont été menées à température ambiante. Cependant, les applications industrielles, notamment dans le domaine du forage pétrolier et gazier, exigent une compréhension approfondie du comportement de ces fluides dans des environnements thermiques et pressionnels extrêmes.

Si quelques travaux ont exploré l'impact de la température et de la pression sur les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite (Kelessidis et al., 2009), ces études demeurent relativement éparses. Kelessidis et al. (2007) ont notamment souligné la dégradation significative des performances des fluides de forage à base de bentonite à haute température, mettant en évidence la nécessité de recherches plus approfondies.

L'influence de la température sur la rhéologie des suspensions de bentonite est complexe et dépend de nombreux facteurs, tels que la nature de la bentonite, la masse molaire, la concentration, la pression et le PH. L'augmentation de la température entraîne généralement une diminution de la viscosité apparente et peut modifier la structure du réseau de particules, altérant ainsi le comportement rhéologique (Ahmed et al., 2014).

La figure 4.11 représente l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour des températures allant de 20°C à 80°C. L'analyse des courbes d'écoulement, dans l'intervalle de températures testé, indique que l'augmentation de la température entraîne une augmentation des contraintes de cisaillement dans la région de vitesses de cisaillement faible. En revanche, à des vitesses de cisaillement élevés, les contraintes de cisaillement deviennent moins dépendantes de la température et tendent à converger vers des valeurs similaires, suggérant une déstructuration du milieu sous l'effet du cisaillement. En effet ces résultats sont en parfait accord avec ceux de (Vryzas et al., 2017), selon leurs travaux, les suspensions ont montré une contrainte seuil, suivie d'un

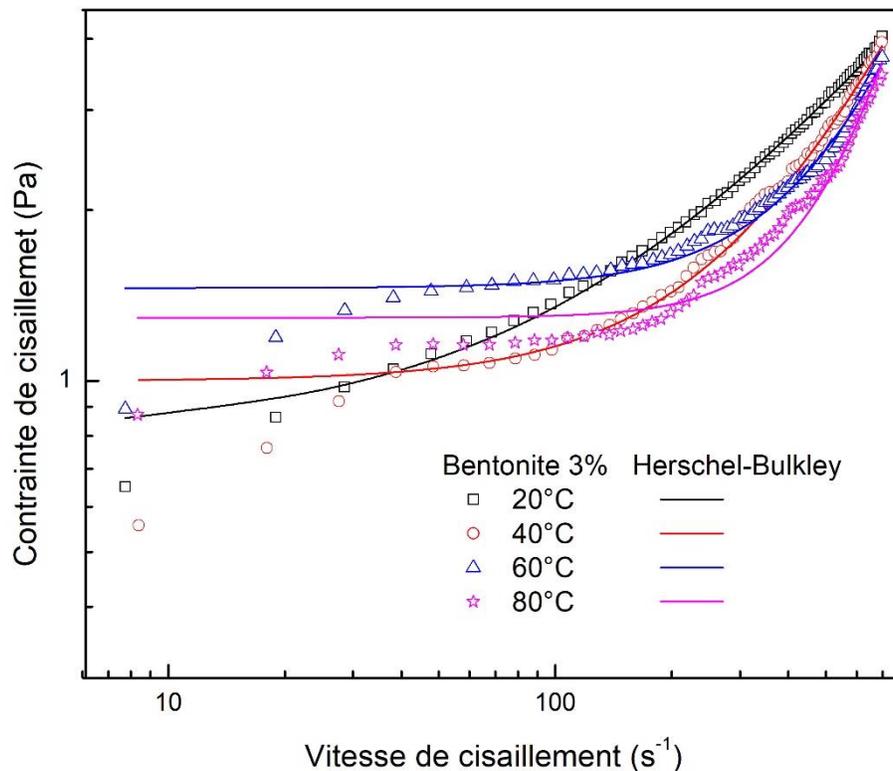


Figure 4.11 : Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures

comportement rhéofluidifiant, qui tend à devenir newtonien à des températures plus élevées. Ces auteurs supposent que la structure gélatineuse des suspensions d'eau-bentonite se rompt à des vitesses de cisaillement plus élevées, alors qu'elles forment un réseau micro-structurés à des taux de cisaillement plus faibles. Annis (1967), qui a observé une augmentation significative de la viscosité pour des températures plus élevées, a soutenu que les viscosités à taux de cisaillement élevé sont principalement dues à l'interaction mécanique des solides et du liquide.

D'après les résultats présentés sur les figures et dans le tableau 4.4. Il apparaît clairement que le modèle de Herschel-Bulkley s'ajuste bien aux données expérimentales avec des coefficients de régression élevés, indiquant une bonne adéquation pour décrire le comportement des suspensions analysées.

Tableau 4.4 : Paramètres du modèle de Herschel-Bulkley (HB) ajustés pour différentes températures d'une suspensions eau-bentonite à 3 %

Température °C	τ_0 (Pa)	n	k(Pa.s ⁿ)	R ²
20	0.805	0.866	0.0011	0.991
40	0.913	0.899	0.0061	0.982
60	1.025	0.955	0.0033	0.989
80	1.133	1.004	0.0027	0.986

La contrainte seuil augmente avec la température, comme l'illustre la figure 4.12. Cette augmentation est caractéristique des suspensions colloïdales, où une élévation de la température favorise la formation de structures plus résistantes à l'écoulement (floculation). Ce comportement peut être attribué aux interactions entre les particules de bentonite, qui sont influencées par les forces de Van der Waals. À mesure que la température augmente, ces forces se renforcent, entraînant une hausse de la résistance à l'écoulement. Vryzas et al. (2017) ont observé ce même phénomène pour dispersions de 7 % de la concentration en bentonite sodique du Wyoming, où il affirme que la contrainte seuil augmente linéairement

avec la température, de même pour Razi et al. (2013) l'augmentation de la contrainte seuil est expliquée par le renforcement des interactions entre la bentonite et l'eau, ainsi que par l'accroissement de l'énergie interne qui favorise la dispersion des particules de bentonite et conduit à une élévation de la contrainte seuil. Par contre Yuan Linet al. (2016) ont expliqué l'augmentation de la contrainte seuil avec la température au renforcement des interactions répulsives électrostatiques entre les particules d'argile.

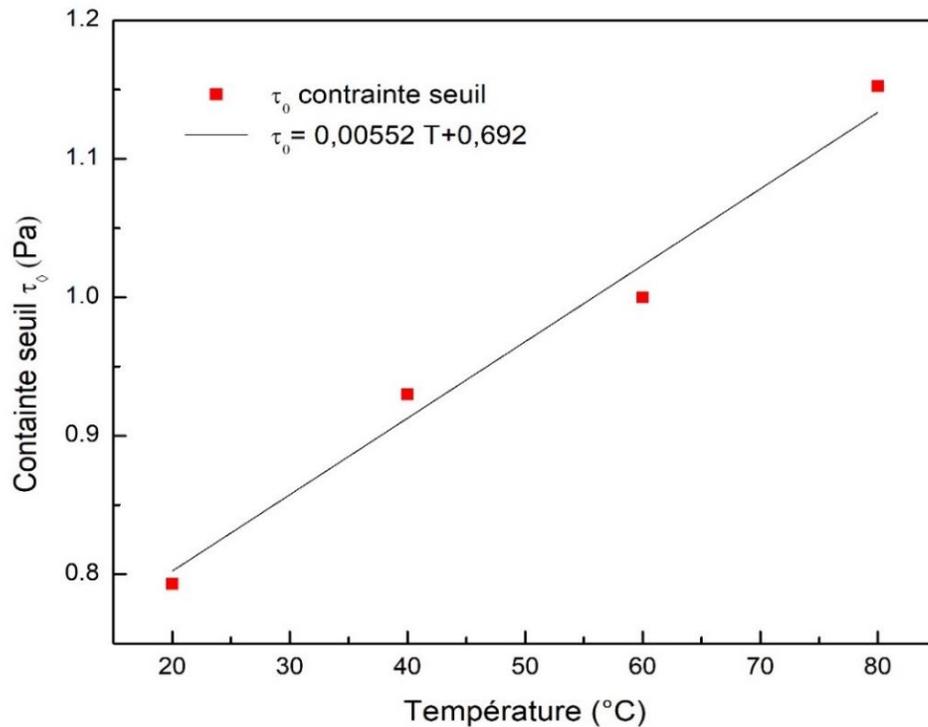


Figure 4.12 : Variation de la contrainte seuil en fonction de la température pour une concentration de Bentonite 3%

L'indice d'écoulement (n) augmente également avec la température (Figure 4.13), et tend vers une valeur de 1,0. Cela indique que, à des températures plus élevées, les dispersions de bentonite deviennent plastiques en adoptant le modèle de Bingham.

Par ailleurs, l'indice de consistance (k) diminue avec la température. Ce comportement est attendu, car la viscosité de l'eau et des fluides complexes tels que la bentonite diminue généralement avec l'augmentation de la température. Cela traduit une réduction des forces de liaison entre les particules, facilitant l'écoulement à des températures plus élevées. Ces

observations sont cohérentes avec la littérature sur les suspensions colloïdales et les fluides de forage à base de bentonite (Kelessidis et al., 2007).

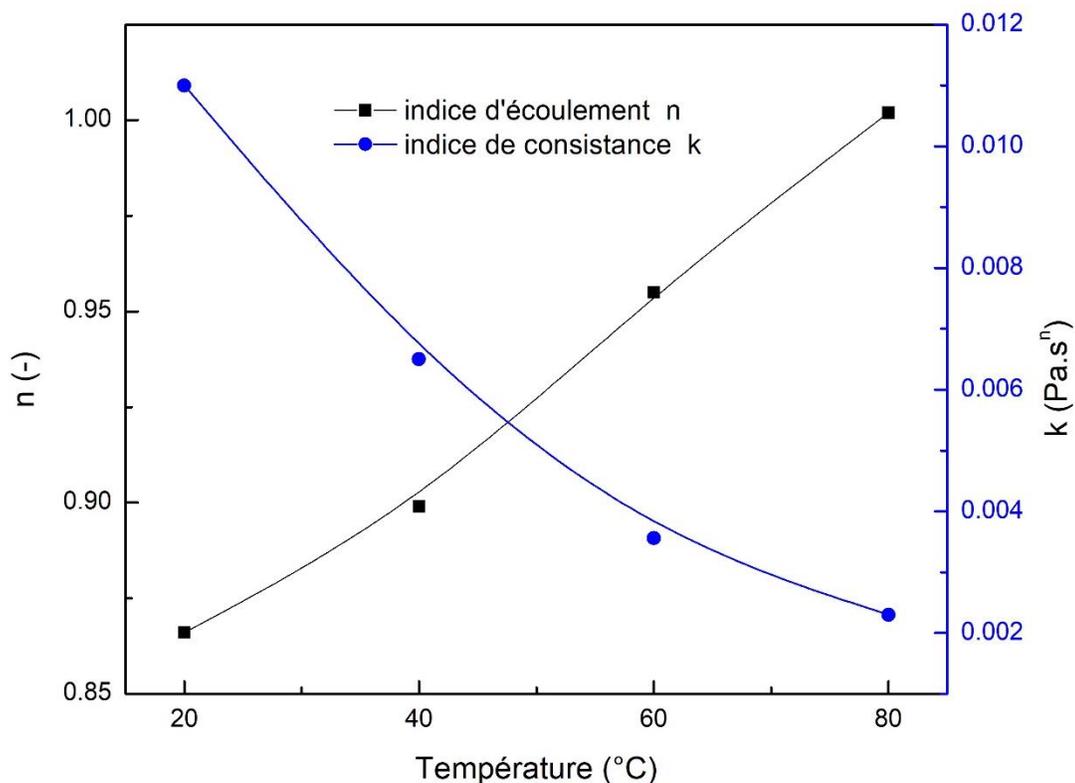


Figure 4.13 : Variation des paramètres de Herschel-Bulkley en fonction de la température

5.2. Mesures rhéologiques en mode dynamique

La figure 4.14, illustre les deux modules G' et le G'' en fonction de la vitesse angulaire pour les températures (20°C, 40°C, 60°C et 80°C). Pour toutes les températures, le comportement est caractéristique d'un gel avec un quasi plateau pour G' et un minimum de variations pour G'' . A une fréquence donnée la suspension garde une dominance élastique ($G' > G''$), cependant, on remarque les deux modules G' et le G'' diminuent fortement lorsque la température passe de 20°C à 40°C, puis connaissent une augmentation entre 40°C et 80°C.

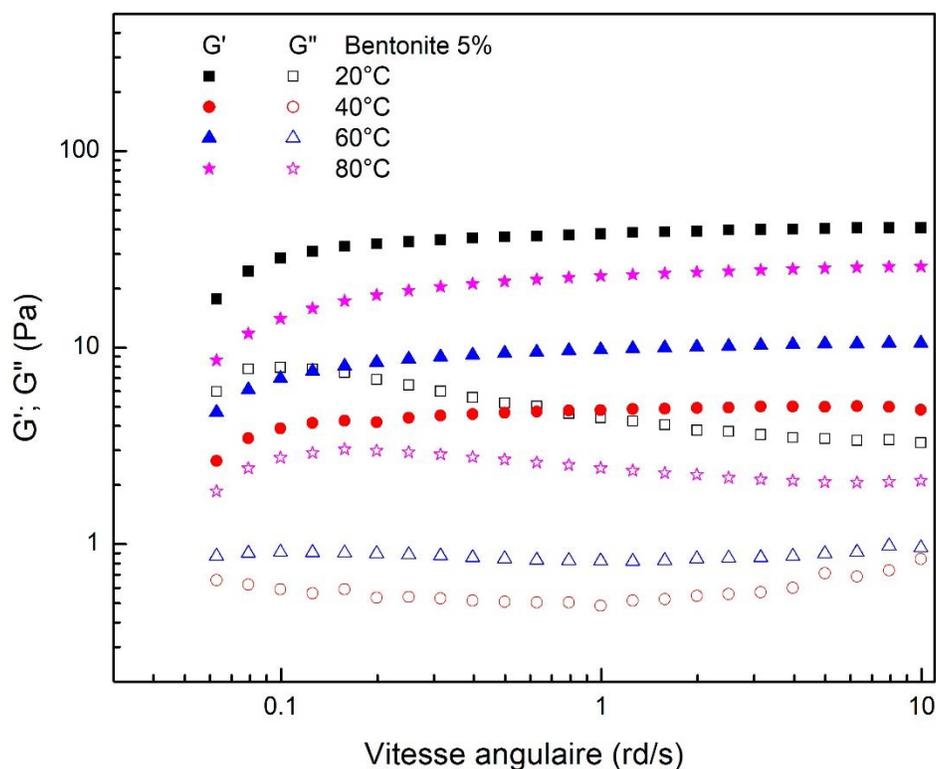


Figure 4.14 : Variations du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire pour différentes températures

6. Conclusion

Ce chapitre a permis d'approfondir la compréhension du comportement rhéologique des suspensions de bentonite. À travers une série d'expériences sur des suspensions de différentes concentrations, il a été possible de montrer que la bentonite présente un comportement non-newtonien fortement dépendant de la concentration et des conditions expérimentales. Les courbes d'écoulement ont révélé que la bentonite montre des propriétés rhéofluidifiantes, avec une augmentation de la viscosité et du seuil d'écoulement à mesure que la concentration augmente.

En ce qui concerne les essais dynamiques, les modules viscoélastiques G' et G'' ont mis en lumière la transition entre un comportement fluide à faible concentration et un comportement solide à haute concentration, illustrant la capacité de la bentonite à former un gel. Le point de gélification a été identifié autour d'une concentration de 4-5%, ce qui

correspond à la concentration où le réseau interne de particules de bentonite devient suffisamment structuré pour conférer des propriétés élastiques au matériau.

Enfin, l'influence de la température a également été abordée, montrant une diminution de la viscosité et une modification du seuil d'écoulement avec l'élévation de la température, ce qui est crucial pour des applications industrielles telles que les boues de forage. Ainsi, cette étude a confirmé que la bentonite, en fonction de ses conditions d'utilisation, peut présenter une large gamme de comportements rhéologiques, offrant des perspectives intéressantes pour son utilisation dans des domaines variés nécessitant un contrôle précis des propriétés d'écoulement et de structure.

Références

- Ahmed, J., Al-Foudari, M., Al-Salman, F., & Almusallam, A. S. (2014). Effect of particle size and temperature on rheological, thermal, and structural properties of pumpkin flour dispersion. *Journal of Food Engineering*, 124, 43-53.
- Annis, M. R. (1967). High-temperature flow properties of water-base drilling fluids. *Journal of Petroleum Technology*, 19(08), 1074-1080.
- Bachouche, S., & Boutaleb, A., (2013). Geology, mineralogy, and chemistry of the M'zila bentonitic. *Arab J Geosci* 6:, 2165–2172.
- Bakhti, A. (2005). Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées. *Thèse de doctorat, Université Djilali Liabes Sidi Bel Abbès*.
- Ben Azouz, A. K. (2012). Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères. *these de Doctorat, Université de Strasbourg*.
- Ben chaabane, A., & Bekkour K. (2004). Etude de l'effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. *39ème Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Mulhouse, France*.
- Benchabane, A. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. *Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*.
- Benyounes, K. (2010). Etude de l'influence d'additifs sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de Maghnia : application aux fluides de forage. *thèse de doctorat, université de Boumerdes*.
- Berthier, P., & Flaud, P. (1992). Caractérisation rhéologique en régime stationnaire et instationnaire d'un fluide de forage. *Les Cahiers de rhéologie (Paris)*, 10(3-4), 263-266.
- Besq, A., Malfoy, C., Pantet, A., Monnet, P., & Righi, D. (2003). Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds. *Applied Clay Science*, 23(5-6), 275-286.
- Bingham, E. C. (1922). "Fluidity and plasticity". *McGraw-Hill*.

- Bonn, D., & Denn, M. M. (2009). Yield stress fluids slowly yield to analysis. *Science*, 324(5933), 1401-1402.
- Chouchane, T., Chouchane, S., & Boukari, A. (2013). Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique. *Journal of Renewable Energies*, 16(2), 313-335.
- Gareche M., Zeraibi N. et Amoura M., (2003). Etude rhéologique et comparative de fluides de forage par les modèles classiques et structuraux. . *16ème Congrès Français de Mécanique, Nice-France*.
- Herschel, W. H. & R. Bulkley, (1926). "Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollosungen" 39, . 290-300 .
- Huang, W., Leong, Y. K., Chen, T., Au, P. I., Liu, X., & Qiu, Z. (2016). Surface chemistry and rheological properties of API bentonite drilling fluid: pH effect, yield stress, zeta potential and ageing behaviour. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146, 561-569.
- Kelessidis, V.,C., Papanicolaou, C., & Foscolos, A. (2009). Application of Greek lignite as an additive for controlling rheological and filtration properties of water–bentonite suspensions at high temperatures: A review. *International Journal of Coal Geology Volume 77, Issues 3–4*, 394-400.
- Kelessidis, V.C., Tsamantaki, C., Michalakis, A., Christidis, G.E., Makri, P., Papanicolaou, C., & Foscolos, A., (2007). Greek lignites as additives for controlling filtration properties of water–bentonite suspensions at high temperatures. *Fuel, volume 86, issues 7-8*, 1112-1121.
- Kherfella, N., Bekkour, K. Benhadid, S. (2005). Utilisation de systèmes argileux pour le colmatage des pertes de boues de forage en circulation. *Rhéologie, Vol. 7*, 48-54 .
- Kök, M.V., Batmaz, T., & Gücüyener, I.H., (2000). Rheological behavior of bentonite suspensions. *Petroleum Science And Technology*, 18:5-6, 519-536.
- Lemaire, É., Levitz, P., & Van Damme, H. (1988). Rheology of colloidal suspensions: The role of the sol-gel transition in the shear-thinning behavior of clays. *Journal of Rheology*, 32(8), , 929-954.

- Leyama, M., (2001). Etude de l'écoulement des suspensions de bentonite. *Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (Strasbourg)*.
- Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1), 43-92.
- Montoro, M. A., & Francisca, F. M. (2019). Effect of ion type and concentration on rheological properties of natural sodium bentonite dispersions at low shear rates. . *Applied Clay Science*, 178, , 105132.
- Moussadek, R., Bekkour, K., & Frances, C. (2003). Study of the rheological behavior of bentonite suspensions. *Powder Technology*, 130(1-3), 330-335.
- Ouaer, H. (2019). Modélisation du comportement rhéologique des fluides complexes : Application aux fluides pétroliers. *Thèse de doctorat. universite de Boumerdes*.
- Papanastasiou, T. C. (1987). Flows of Materials with Yield. *J. Rheol.* 31: , 385–404.
- Ramos-Tejada, M., Ontiveros, A., Carmen Plaza, R., Delgado, A. V., & Durán, J. D.. (2003). A rheological approach to the stability of humic acid/clay colloidal suspensions. . *Rheologica Acta*, 42(1), 148-157.
- Razi, M. M., Ghiass, M., & Razi, F. M. (2013). Effect of Guar Gum Polymer and Lime Powder Addition on the Fluid Loss and Rheological Properties of the Bentonite Dispersions. . *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(5), 731–736.
- Tombácz, E. & Szekeres, M. (2004). Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes". *Applied Clay Science*, 27, 75-94.
- Vryzas, Z., Kelessidis, V. C., Nalbantian, L., Zaspalis, V., Gerogiorgis, D. I., & Wubulikasimu, Y. (2017). Effect of temperature on the rheological properties of neat aqueous Wyoming sodium bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, 136, , 26-36.
- Yuan Lin, Louis Ka-Jun Cheah, Nhan Phan-Thien & Boo Cheong Khoo, (2016). Effect of temperature on rheological behavior of kaolinite and bentonite suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 506*, 1-5.

CHAPITRE 5

RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE BENTONITE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE HEC

CHAPITRE 5 : RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE BENTONITE DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES DE HEC

1. Introduction

Dans le domaine du forage, les mélanges de bentonite et polymères sont couramment utilisés pour ajuster les propriétés des fluides de forage. La bentonite, avec son comportement non-newtonien et viscoélastique, forme des réseaux de particules qui confèrent à la boue une stabilité et un contrôle du seuil d'écoulement, essentiels pour le maintien des déblais dans le puits. Le polymère, en tant que viscosifiant, est ajouté pour renforcer la viscosité et améliorer la stabilité des suspensions. La combinaison de ces deux composants (bentonite+polymère) permet de moduler les propriétés rhéologiques des boues de forage, optimisant ainsi leur performance en termes de transport des déblais. Cependant, très peu de travaux dans la littérature traitent spécifiquement de l'effet de l'HEC sur les suspensions de bentonite, ce qui rend ce domaine de recherche relativement inexploré. Ce chapitre vise à apporter un plus, en examinant les modifications de la viscosité, du seuil d'écoulement et de l'effet de la température, dans le but d'améliorer les formulations des fluides de forage.

2. Préparation des échantillons

La manière dont la bentonite et le polymère sont mélangés dans l'eau joue un rôle crucial dans le comportement rhéologique du mélange. Un protocole de mélange approprié assure une dispersion uniforme des particules, ce qui influence directement la viscosité, la plasticité et d'autres propriétés rhéologiques (Malone et al., 1979 ; Tadros, 1996 ; Loeber, 1992).

Nous avons essayé trois protocoles de préparation des échantillons :

1^{er} protocole : On ajoute dans un flacon contenant 50g d'eau l'argile en poudre, et dans un autre contenant 50g d'eau le HEC. Chaque solution est agitée séparément, puis les deux mélanges sont combinés et agités. Cependant l'homogénéisation à des concentrations élevées est difficile à atteindre, en raison de la réduction de la quantité d'eau disponible pour chaque mélange.

2^{ème} protocole : On agite la solution de bentonite pendant 24h, puis on ajoute progressivement le polymère par petites quantités sans interrompre l'agitation jusqu'à l'homogénéisation du mélange. Nous avons alors abandonné les concentrations trop élevées de HEC à partir de 1% w/w et adopté ce protocole.

3^{ème} protocole : Les poudres de bentonite et de HEC sont ajoutées simultanément à 100 g d'eau déminéralisée, puis la solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique. Nous avons observé la formation d'un bloc d'argile, qui persistait très longtemps et ralentissait considérablement l'agitation de la dispersion, ce protocole a été écarté.

Les rhéogrammes présentés (Figure 5.1) ont été obtenus dans des conditions expérimentales identiques avec une géométrie de cylindres coaxiaux ($Re=15$ mm, $Ri=14$ mm, $h=42$ mm)

La viscosité plus élevée des mélanges préparés selon le deuxième protocole s'explique par plusieurs phénomènes. Après 24 heures de repos, la bentonite a suffisamment absorbé l'eau, permettant à ses feuillets de se séparer et de se gonfler. Ce gonflement favorise l'infiltration des molécules d'eau entre les feuillets d'argile, augmentant ainsi l'espacement inter lamellaire. Parallèlement, le HEC ajouté dans la suspension s'hydrate en absorbant l'eau, qu'elle soit libre dans la solution ou piégée entre les feuillets de bentonite (Ebagninin, 2009).

Ces processus d'hydratation entraînent des interactions plus importantes entre les chaînes polymériques du HEC, les molécules d'eau et les particules d'argile. En conséquence, une structure plus dense et plus cohésive se forme dans le mélange, ce qui explique l'augmentation significative de la viscosité. Ce phénomène est dû à l'établissement d'un réseau complexe d'interactions

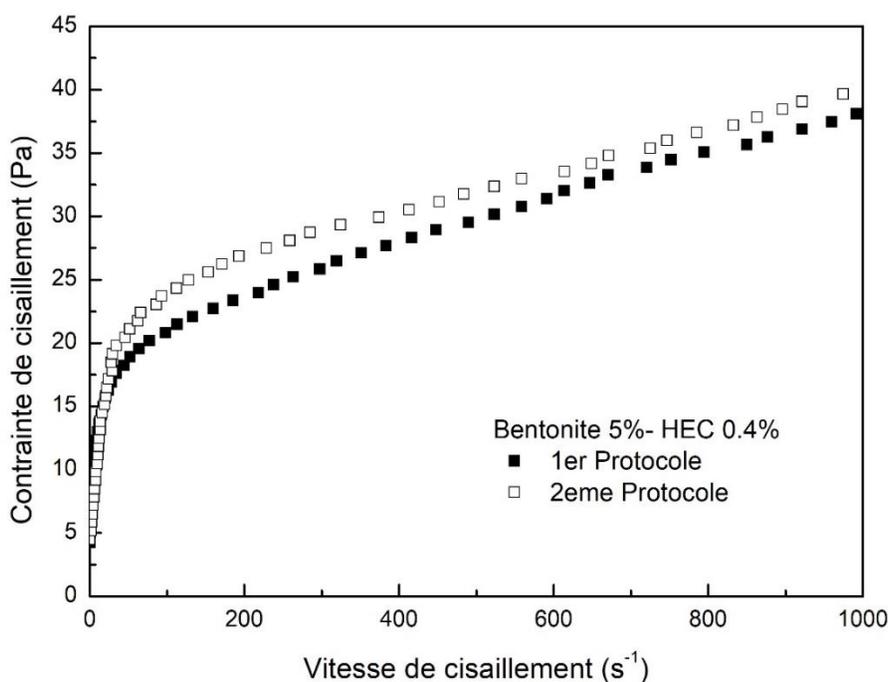


Figure 5.1 : Comparaison des rhéogrammes obtenus avec les différents protocoles pour la suspension de bentonite 5%+HEC0,4%

hydrogène entre l'eau, le polymère et l'argile, qui contribue à la résistance accrue du mélange au cisaillement (Luckham & Rossi, 1999 ; Swartzen-Allen & Matijevic, 1976) .

Dans ce contexte, nous avons choisi d'adopter le second mode de préparation. Ce processus d'adsorption reflète les interactions entre les particules d'argile et les additifs, et ce mode est également plus pratique et facile à mettre en œuvre.

Le protocole expérimental consiste à appliquer à l'échantillon :

- Un pré-cisaillement de 100 s^{-1} , pendant 2 min.
- Une rampe de contrainte montante d'un pas de 0.033 Pa.s^{-1}
- La température est maintenue à 20°C .
- Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR2000 de TA Instruments).

Deux géométries de mesure ont été testées : cône-plan (diamètres de 40 mm, avec un angle de 2°) et une géométrie de cylindres coaxiaux ($R_e=15 \text{ mm}$, $R_i=14 \text{ mm}$, $h=42 \text{ mm}$).

Pour limiter l'évaporation durant les tests, l'atmosphère autour de l'échantillon a été saturée en eau. La figure 5.2 montre que les graphes obtenus avec les deux géométries, cône-plan et cylindres coaxiaux, sont pratiquement identiques. Cette similarité indique que la géométrie de mesure n'influence pas de manière significative les propriétés rhéologiques des échantillons dans les conditions utilisées. Pour la suite des mesures nous avons choisi d'utiliser la géométrie de cylindres coaxiaux pour minimiser les problèmes de glissement, notamment quand les concentrations sont grandes.

L'étude du vieillissement des dispersions de bentonite dans des solutions aqueuses de HEC permet de mieux comprendre le comportement rhéologique des mélanges HEC/bentonite ainsi que les interactions entre les chaînes polymères et les feuillettes d'argile. Au cours de cette étude, le fluide est soumis à une agitation quotidienne d'une heure, après quoi un rhéogramme est tracé. L'équilibre est atteint lorsque les propriétés rhéologiques se stabilisent, c'est-à-dire lorsque les rhéogrammes deviennent superposés. Cependant, il a été observé que le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre augmente avec la concentration en bentonite (Figure 5.3), les échantillons à plus forte concentration nécessitant un temps de stabilisation plus long. Dans la présente étude, les tests d'écoulement ont été réalisés sur des mélanges à 48 heures après leur préparation.

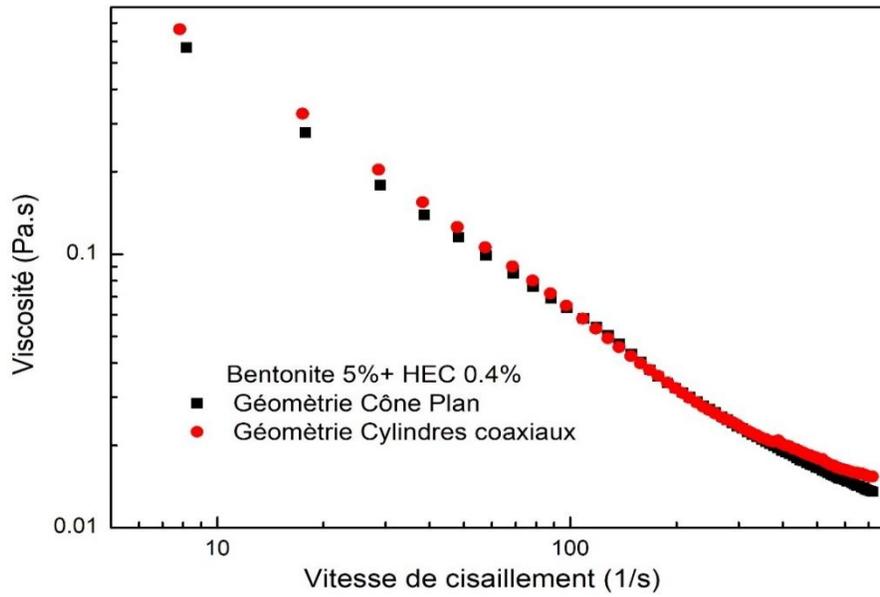


Figure 5.2: Comparaison des rhéogrammes avec différentes géométries de mesures.

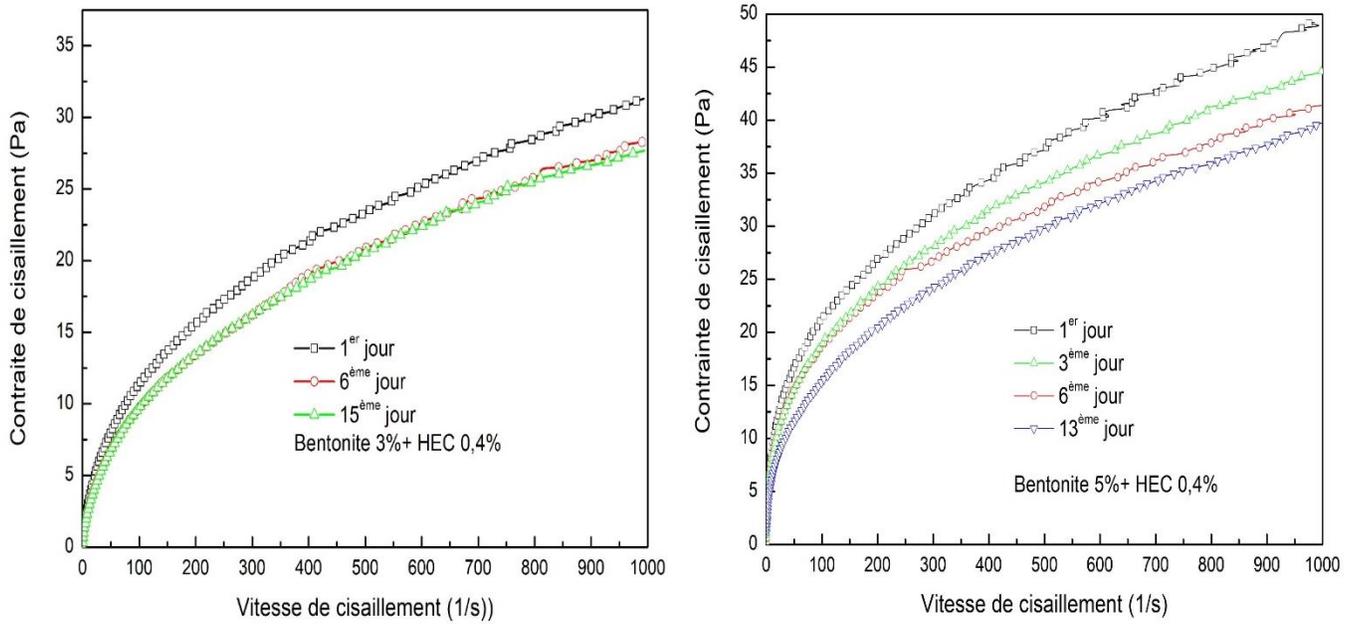


Figure 5.3 : Courbes d'écoulement des suspension B3 HEC 0.4 et B5 HEC 0.4, au cours du vieillissement

3. Caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-HEC

3.1. Courbes d'écoulements

La figure 5.4 présente les rhéogrammes des mélanges de bentonite à 3% et du HEC à différentes concentrations (0% ; 0,2% ; 0,4% ; 0,6% et 1 %), elle met en évidence l'impact de l'ajout de HEC sur la contrainte de cisaillement, la viscosité et la contrainte seuil des suspensions de bentonite. Le mélange de bentonite-HEC, à faible vitesse, présente une contrainte de cisaillement intermédiaire, révélant que l'interaction entre les deux composants crée un réseau qui renforce la résistance à l'écoulement tout en permettant une fluidité accrue à des vitesses plus élevées. À grande vitesse, on remarque que la contrainte de cisaillement atteint des valeurs significativement plus élevées pour la bentonite seule, ce qui peut indiquer une rupture de la structure interne, entraînant un comportement plus fluide.

Pour les faibles concentrations de HEC (0,2 % et 0,4 %), la contrainte de cisaillement reste relativement modeste, et le fluide présente un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire que sa viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. En revanche, à des concentrations plus élevées de HEC (0,6 % et 1 %), tout en restant assez faible, la contrainte de cisaillement augmente de manière significative, ce qui indique que la suspension adopte une structure plus résistante, capable de mieux contrer l'écoulement. Des résultats similaires pour d'autres polymères, notamment le CMC, Xanthane, PEO sont rapportés dans la littérature (Ebagnin, 2009 ; Benchabane, 2006 ; Benyounes et al., 2010 ; Benslimane et al., 2013 ; Assi et al., 2018) et bien d'autres, Les études sur les mélanges bentonite-polymères montrent généralement une augmentation des propriétés rhéologiques, comme la viscosité et la contrainte seuil. Les recherches indiquent aussi que l'effet du polymère dépend de sa concentration et de la masse molaire, influençant le comportement rhéofluidifiant ou même provoquant la disparition de la contrainte seuil dans le cas de l'ajout du CMC (Benyounes, 2010).

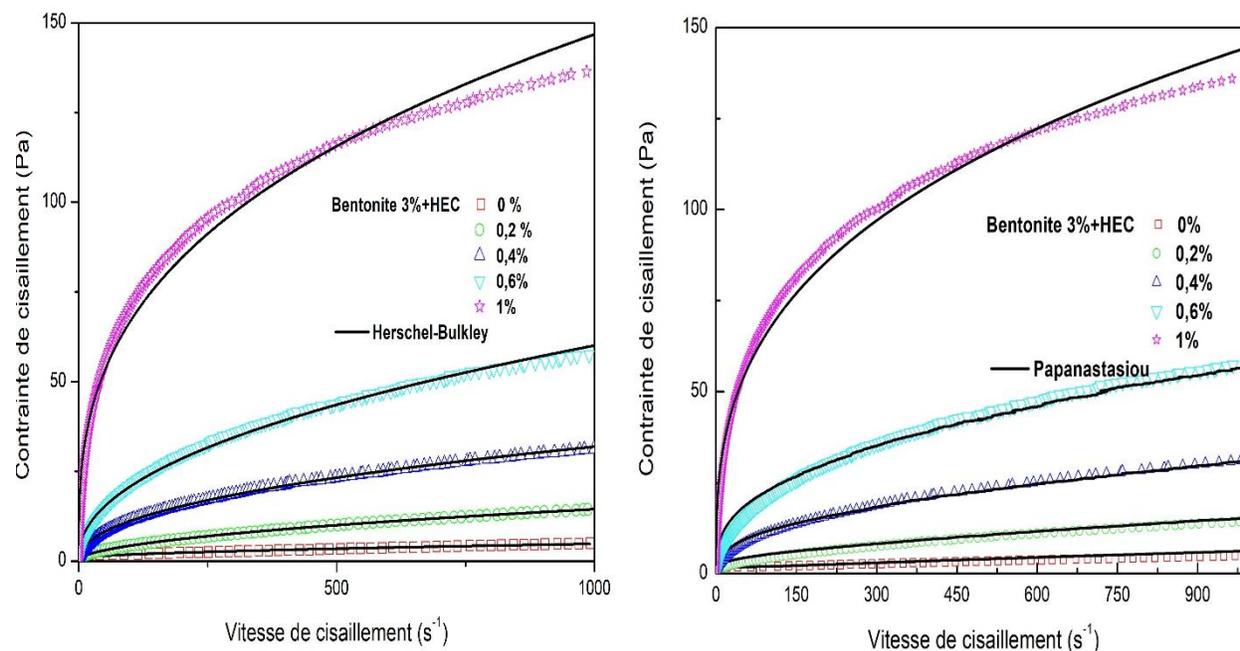


Figure 5.4 : Courbes d'écoulements du mélange bentonite-HEC ajustées par le modèle (H-B) et le modèle de Papanastasiou.

La figure 5.5 représente des courbes comparatives de la viscosité apparente des dispersions Bentonite-HEC, par rapport à la solution aqueuse de HEC (courbe en orange) et à une suspension de bentonite 3% (courbe en noir). La viscosité évolue également dans le même sens que la contrainte de cisaillement, s'élevant avec la concentration en HEC, on constate que l'addition de petites quantités de HEC à la suspension de bentonite de base augmente considérablement la viscosité du mélange. Ce phénomène s'explique par l'hydratation des chaînes polymériques, qui interagissent avec les particules de bentonite pour former un réseau tridimensionnel dense. À des concentrations de HEC plus élevées, ce réseau devient plus structuré, entraînant une viscosité initiale plus importante et une diminution moins marquée de celle-ci à vitesses de cisaillement plus élevées. Il est important de noter que la forme des courbes du mélange bentonite-HEC ressemble à celle de la solution aqueuse de HEC, avec une augmentation de la viscosité pour des concentrations supérieures à 0,6 % de polymère. Cela suggère que la rhéologie du mélange bentonite-HEC est principalement gouvernée par le comportement du polymère. Ce résultat est en parfaite accord avec des résultats établis dans la littérature, en utilisant la bentonite avec d'autres types de polymères (Benyounes, 2010 ; Alemdar et al., 2005 ; Benchabane , 2006).

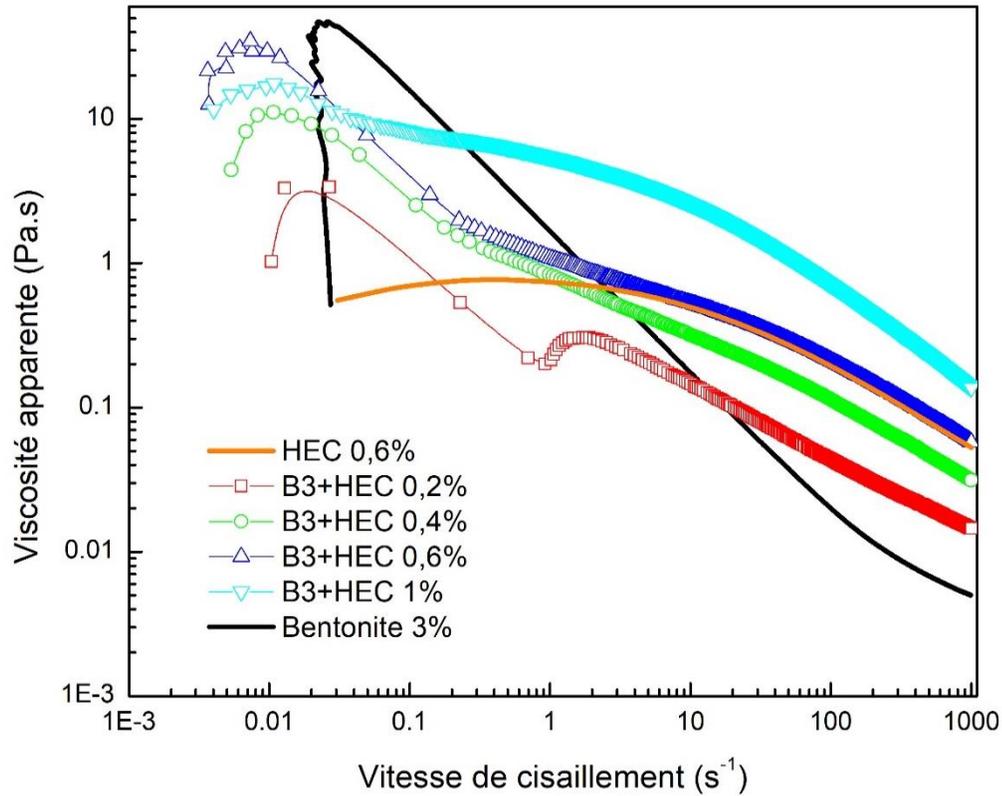


Figure 5.5 : Comparaison des viscosités de dispersion B3-HEC0.6 avec la solution aqueuse de HEC 0,6% et la dispersion de bentonite 3%.

3.1.1. Modélisation des courbes d'écoulements des mélanges Bentonite-HEC

Pour estimer les paramètres rhéologiques des mélanges bentonite-HEC, tels que la consistance, la viscosité plastique, la contrainte seuil et l'indice d'écoulement, plusieurs modèles rhéologiques ont été appliqués afin d'ajuster les courbes expérimentales, à savoir les modèles Herschel-Bulkley (1926), Mizrahi-Berk (1972), Heinz-Casson (1959) et de Papanastasiou (1987).

Modèle de Herschel-Bulkley

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5-1)$$

Modèle de Mizrahi-Berk

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5-2)$$

Modèle de Heinz-Casson

$$\tau^n = \tau_0^n + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5-3)$$

Modèle de Papanastasiou

$$\tau = [1 - e^{(-a\dot{\gamma})}] + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (5-4)$$

Le Tableau 5.1, résume les paramètres rhéologiques des dispersions de bentonite 3%, à différentes concentrations de HEC des différents modèles :

Pour l'ensemble des échantillons, le coefficient de corrélation dépasse 0,90 et le BIV est compris entre 0,9 et 1. Les modèles de Herschel-Bulkley et Papanastasiou présentent des coefficients de corrélation similaires pour toutes les concentrations de HEC, tandis que le modèle de Mizrahi-Berk et Heinz-Casson affichent des coefficients de BIV inférieurs par rapport aux autres modèles. Les modèles de Papanastasiou et de Herschel-Bulkley, en revanche, offrent une meilleure superposition des courbes d'écoulement sur toute la gamme de taux de cisaillement (figure 5.4), avec des coefficients de corrélation R^2 et BIV supérieurs à 0,99, indiquant une corrélation très étroite des paramètres rhéologiques avec ces modèles.

Selon les résultats obtenus (Tableau 5.1), pour l'échantillon B3, qui correspond à une concentration nulle en HEC, la consistance et la contrainte seuil sont plus élevées que celles observées avec l'ajout d'une solution de polymère à faible concentration ($< 0,3\%$). Le polymère ajouté à faible quantité peut en effet influencer la rhéologie de la suspension, en agissant comme un agent de fluidification (effet de lubrification) : il réduit la résistance à l'écoulement, ce qui peut entraîner une baisse de la contrainte seuil.

Cependant, au-delà de cette concentration du polymère ($> 0,3\%$), les propriétés rhéologiques des dispersions présentent des variations significatives par rapport à la suspension initiale B3. Ces observations montrent clairement que le comportement rhéologique des mélanges bentonite-HEC est fortement influencé par la concentration en polymère, nous observons une augmentation de la contrainte seuil, et une diminution de l'indice de l'écoulement.

Chapitre 5 : Rhéologie des suspensions de bentonite dans des solutions aqueuses de HEC

Tableau 5.1: Paramètres des modèles rhéologiques pour les dispersions B3%, à différentes concentrations de HEC.

Modèle d'écoulement	Concentration HEC (%)	τ_0 (Pa)	k (Pa.s ⁿ)	$n(-)$	r	BIV
Hershel-Bulkly	0	0,95	0,35	0,75	0,998	0,997
	0,2	0,51	0,280	0,566	0,993	0,983
	0,4	1,48	0,963	0,500	0,999	0,985
	0,6	3,61	1,78	0,507	0,998	0,992
	1	15,55	6,44	0,440	0,993	0,962
Mizrahi-Berk	0	0,205	0,226	0,245	0,997	0,976
	0,2	0,220	0,240	0,130	0,999	0,987
	0,4	1,257	0,496	0,321	0,996	0,947
	0,6	2,19	0,774	0,311	0,995	0,912
	1	0,255	3,445	0,178	0,993	0,923
Heinz-Casson	0	0,348	0,135	0,312	0,998	0,941
	0,2	0,214	0,240	0,243	0,999	0,979
	0,4	1,056	0,251	0,235	0,994	0,966
	0,6	1,698	0,294	0,210	0,993	0,907
	1	0,259	0,338	0,077	0,987	0,896
Papanastasiou	0	1,6	0,25	0,863	0,996	0,993
	0,2	1,54	0,144	0,653	0,998	0,998
	0,4	2,35	0,867	0,519	0,997	0,994
	0,6	6,12	1,19	0,555	0,993	0,988
	1	17	7,62	0,423	0,984	0,971

3.2. Influence du HEC sur la contrainte seuil des suspensions de bentonite

La figure 5.6 représente les variations du seuil d'écoulement de bentonite 3% en fonction de la concentration HEC ajoutée, selon les modèles de Hershel-Bulkly et Papanastasiou.

Nous avons observé sur cette figure, une augmentation rapide du seuil d'écoulement avec la concentration du HEC ajouté, elle est nettement supérieure à la contrainte seuil de la suspension de bentonite de base. Selon Zhou et al.(2001), lorsqu'une grande molécule neutre est adsorbée sur une surface colloïdale, elle peut établir des liaisons interparticulaires, ce qui permet de relier plusieurs particules d'argile. Elle agit comme un pont reliant ces particules entre elles. Ce pontage interparticulaire entraîne une augmentation des propriétés viscoélastiques du système. Avec l'augmentation de la concentration en polymère, ce pontage devient plus fort, renforçant le réseau, ce qui se traduit par une contrainte seuil accrue. Ce phénomène se produit lorsque la macromolécule peut s'étendre suffisamment loin de la surface des particules pour interagir avec d'autres particules. Ces interactions se font notamment par le biais de forces attractives telles que les forces de van der Waals et les liaisons hydrogène. (Tadros, 1996 ; M'bodj et al., 2004).

Des études menées sur l'ajout de polymères neutres comme le PEG, PVA et le PEO (Alemdar et al., 2005 ; İsci et al., 2004 ; Hammadi et al., 2014), et aussi pour des polymères anioniques tels que le CMC, Xanthane (Benchabane & Bekkour , 2008), (Benyounes et al., 2010) ont conduit aux

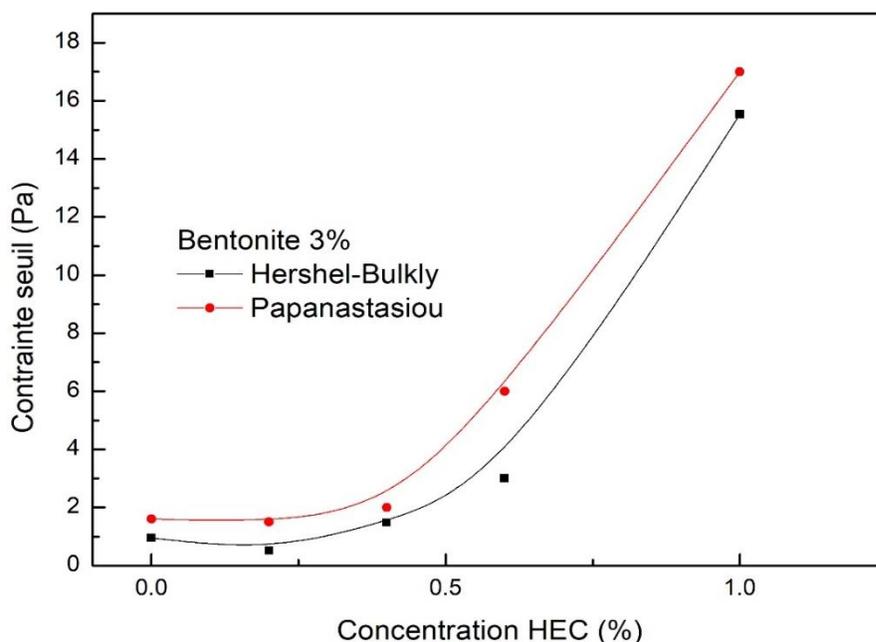


Figure 5.6 : Variation du seuil d'écoulement de bentonite 3% en fonction de la concentration HEC selon les modèles de Hershel-Bulkly et Papanastasiou

mêmes observations, leurs résultats ont été validés par des mesures de granulométrie et de diffraction par rayons X (DRX).

3.3. Etude rhéologique en cisaillement oscillatoire

Les mesures dynamiques ont été réalisées sur une plage de fréquences angulaires allant de 10^{-2} à 100 rd/s, avec une contrainte appliquée de 1 Pa. La figure 5.7 illustre les variations du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire, pour une suspension de base (bentonite à 3 %) ainsi que pour les mélanges de bentonite de base avec du HEC à différentes concentrations. Plusieurs observations peuvent être faites :

- Pour la bentonite à 3 % sans ajout de polymère, les modules G' et G'' restent constants en fonction de la fréquence, indiquant un comportement viscoélastique stable. En revanche, pour les mélanges contenant du polymère, on observe que les modules G' et G'' augmentent avec la vitesse angulaire dans la gamme de concentrations étudiée.

- À des concentrations de polymère inférieures à 0,4 %, le module de perte G'' est supérieur au module de conservation G' , ce qui traduit une dominance du caractère visqueux par rapport au caractère élastique dans les mélanges. Cependant, l'écart entre G' et G'' se réduit lorsque la fréquence augmente.

- Pour les concentrations de polymère supérieures à 0,4 %, le comportement rhéologique des solutions de bentonite-HEC évolue du domaine visqueux ($G'' > G'$) vers un domaine élastique ($G'' < G'$) lorsque la vitesse angulaire devient suffisamment élevée, en passant par un point de transition qui correspond à ($G'=G''$).

La position de la transition, qui est le point d'intersection $G'=G''$ se décale vers les fréquences moins élevées quand la concentration en polymère augmente. Dans leur étude sur l'effet du pontage de polymères sur les propriétés rhéologiques d'une dispersion colloïdale, (Zaman & Delorme, 2002 ; Liang et al., 1995) ont attribué le point de croisement au chevauchement des couches de polymère adsorbées. À des niveaux de fréquence inférieurs au point de croisement, la magnitude de G'' est plus grande que la magnitude de G' et l'interaction entre les particules en suspension est relativement douce, ce qui dissipe plus d'énergie. Au-dessus du point de croisement, les couches adsorbées peuvent s'interpénétrer ou être comprimées en raison du cisaillement imposé, ce qui permet de stocker davantage d'énergie dans la structure du matériau ou d'obtenir principalement une réponse élastique (Ebagninin, 2009).

On peut voir sur la figure 5.7, à titre de comparaison, que pour une concentration en HEC de 0,6%, ce point d'intersection se situe à une pulsation de 62,81 rd/s, et pour la concentration 0.8% il se situe à 45,65 rd/s, alors que pour 1% le point est décalé à 27,02 rd/s.

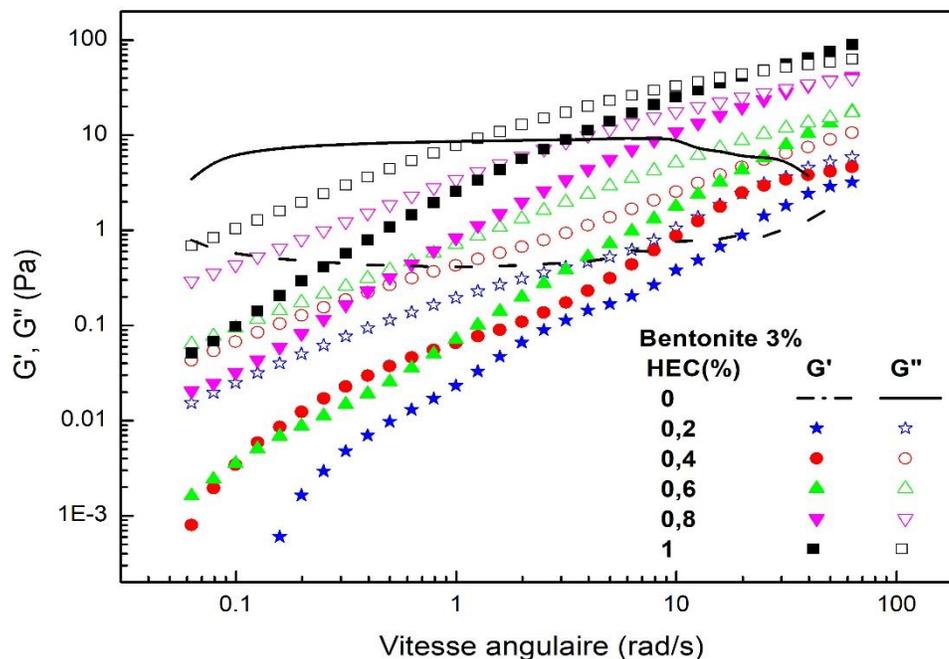


Figure 5.7 : Variations du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire

Pour mieux voir les variations des deux modules (G' et G'') sur toute la gamme de concentrations étudiée ces mêmes courbes sont représentées sur la figure 5.8 en fixant les fréquences à 0.1, 1 et 10 Hz.

La figure 5.8 illustre l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la concentration en polymère, montrant une augmentation progressive pour les deux paramètres. À des concentrations inférieures à 0,4 %, le comportement visqueux domine ($G'' > G'$) pour toutes les fréquences. Cependant, lorsque la concentration dépasse 0,4 %, une transition vers un comportement élastique ($G' > G''$) est observée, particulièrement à des fréquences élevées (1 Hz et 10 Hz). À 0,1 Hz, les propriétés visqueuses restent prédominantes, indépendamment de la concentration.

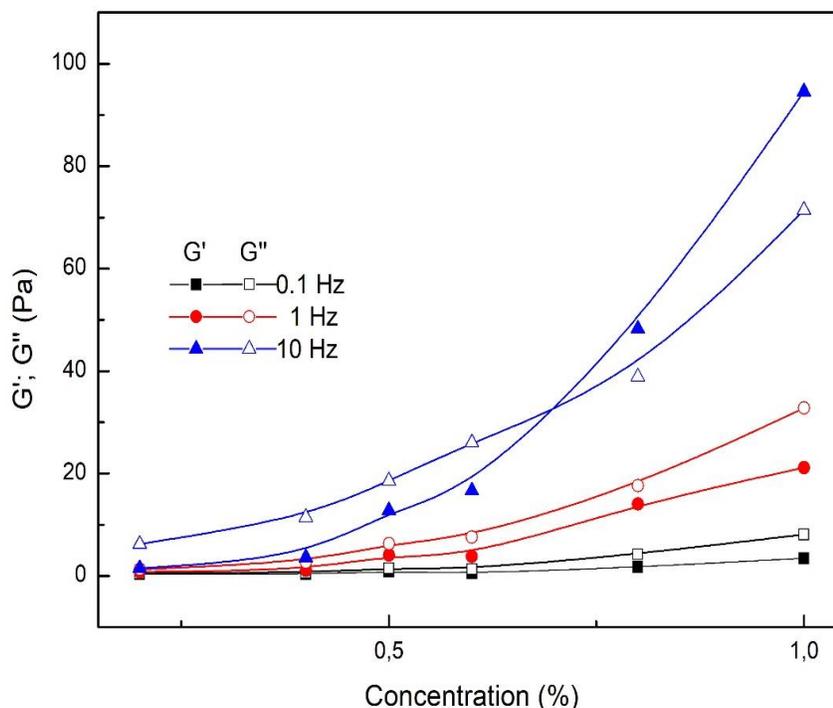


Figure 5.8 : Variation de G' et G'' en fonction de la concentration et de la fréquence. B3-HEC

La figure 5.9 montre la variation de la viscosité complexe des suspensions de bentonite à 3 % en fonction de la vitesse angulaire, pour différentes concentrations de HEC allant de 0,2 % à 1 %. On observe que, quelle que soit la concentration de HEC, la viscosité complexe diminue avec l'augmentation de la vitesse angulaire, indiquant un comportement rhéofluidifiant typique des fluides non newtoniens, ceci confirme les résultats obtenus lors des essais d'écoulements. Par ailleurs, à une vitesse angulaire donnée, la viscosité complexe augmente avec la concentration en HEC : plus la teneur en HEC est élevée, plus la viscosité complexe l'est aussi. Cela suggère que l'ajout de HEC renforce la structure du réseau de la suspension, rendant le fluide plus résistant à l'écoulement. Les concentrations les plus élevées en HEC (0,8 % et 1 %) montrent une viscosité complexe nettement supérieure, soulignant l'effet significatif du HEC sur les propriétés rhéologiques de la suspension. Les interactions électrostatiques et les liaisons hydrogène entre le polymère et la surface de la bentonite peuvent également jouer un rôle, en renforçant la liaison du réseau formé dans la suspension (M'bodj et al., 2004).

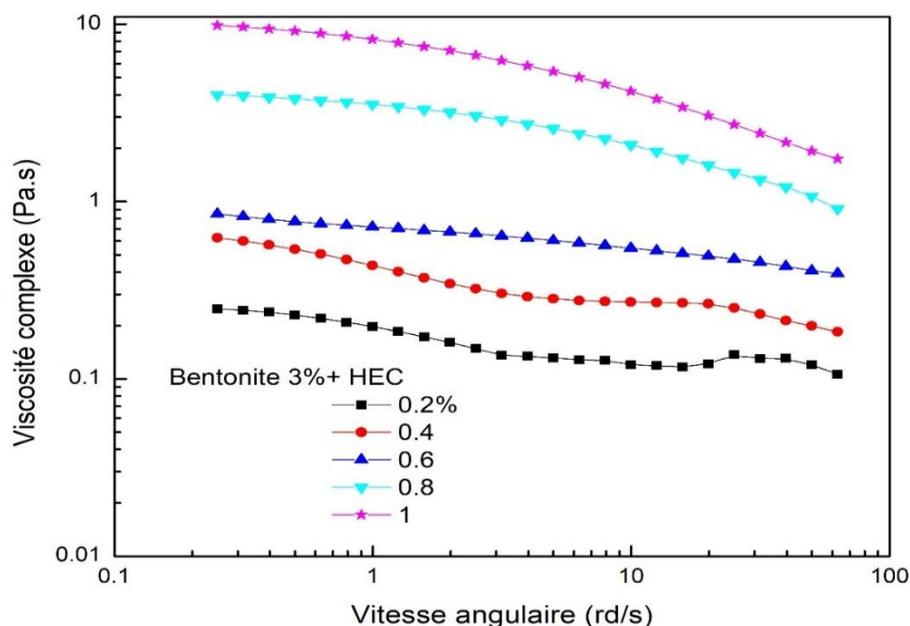


Figure 5.9 : Variation de la viscosité complexe pour une suspension de bentonite-HEC

3.3.1. Règle de Cox Merz

La règle de Cox-Merz est une relation empirique qui établit un lien entre la viscosité de cisaillement et la viscosité complexe mesurée lors d'essais en oscillation. Elle stipule que la viscosité de cisaillement complexe à une fréquence donnée est égale à la viscosité de cisaillement apparente à la même vitesse de cisaillement $|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega)$.

La figure 5.10 représente la viscosité de cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$ et la viscosité complexe $\eta^*(\omega)$ pour la suspension de bentonite 3%+HEC 0.4 et 0.6%. On constate que les valeurs de $\eta^*(\omega)$ sont nettement inférieures à celles de $\eta(\dot{\gamma})$. Ceci avait déjà été remarqué dans la littérature pour des solutions aqueuses de gomme hydroxyéthyl guar (HEG) (Lapasin et al., 1991), Polyacrylamides (PAAm) (Kulicke & Porter, 1980). Il est évident que la règle de Cox-Merz ne s'applique pas à ces matériaux, car la viscosité en écoulement est systématiquement inférieure à la viscosité complexe. Cela s'explique par la destruction de l'organisation des particules lors de l'écoulement.

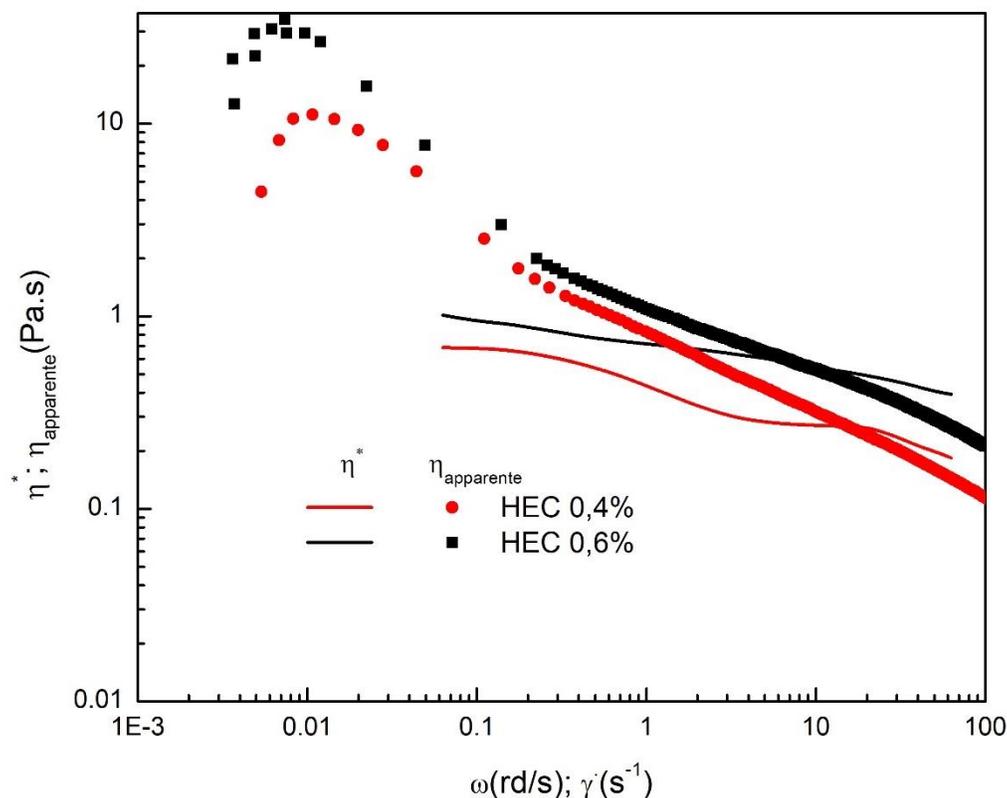


Figure 5.10: Courbes des viscosités complexe et apparente en fonction de la vitesse de cisaillement et de la pulsation

4. Influence de la température sur les propriétés rhéologiques des différents systèmes

4.1. Courbes d'écoulements

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la température sur la rhéologie des dispersions de bentonite dans des solutions aqueuses de HEC. Les essais d'écoulement ont été réalisés en suivant le même protocole expérimental que précédemment. Ces tests ont été effectués, dans une plage de températures comprise entre $10^{\circ}C$ et $80^{\circ}C$. La Figure 5.11 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour une suspension de bentonite de 5% avec l'ajout de 0,4% de HEC, à différentes températures ($20^{\circ}C$, $40^{\circ}C$, $60^{\circ}C$, et $80^{\circ}C$). Les courbes mesurées sont ajustées par le modèle rhéologique de Herschel-Bulkley.

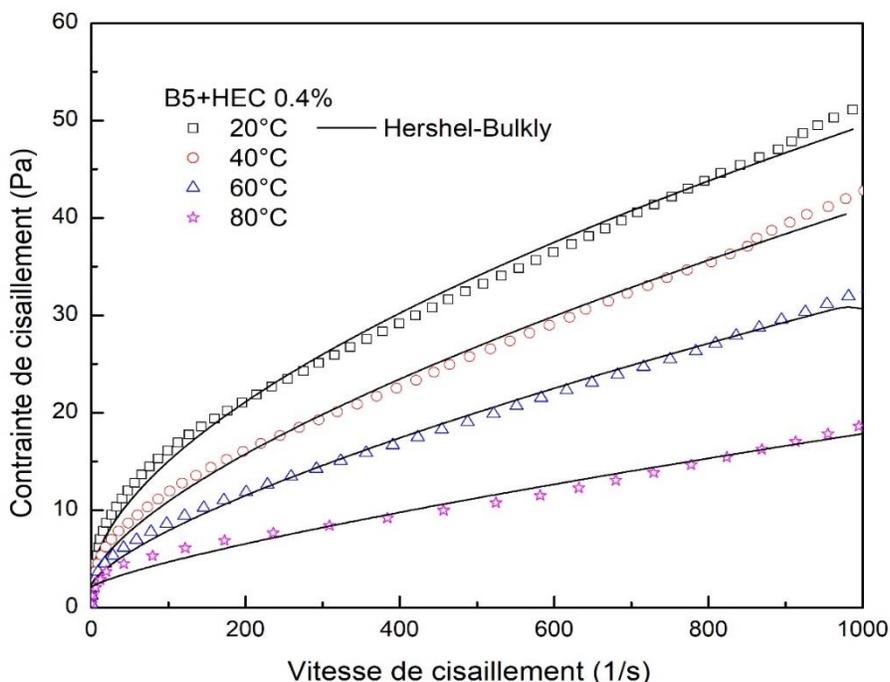


Figure 5.11 : Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures pour une bentonite de 5% +HEC 0,4%

On observe que, à mesure que la température augmente, la contrainte de cisaillement diminue pour une même vitesse de cisaillement, ce qui indique une réduction de la viscosité apparente de la suspension. Ainsi, les suspensions deviennent plus fluides à des températures plus élevées, suggérant un effet de fluidification thermique.

Les rhéogrammes sont ajustés par le modèle rhéologique de Herschel-Bulkley avec succès, caractérisés par un seuil de contrainte avant l'écoulement et une relation non linéaire entre la contrainte de cisaillement et la vitesse de cisaillement (Tableau 5.2).

À 20°C, la contrainte de cisaillement est maximale, indiquant un comportement plus visqueux et une plus grande résistance à l'écoulement. En revanche, à 80°C, la contrainte de cisaillement diminue nettement, en particulier à des vitesses de cisaillement élevées, ce qui reflète une réduction significative de la résistance à l'écoulement. Cela s'explique par une diminution de la cohésion entre les particules de bentonite et une baisse de la viscosité du HEC à des températures élevées. Par exemple, pour un taux de cisaillement de 200 s⁻¹, la contrainte de cisaillement diminue de 66 % lorsque la température passe de 20°C à 80°C. Pour un taux de cisaillement de 600 s⁻¹, cette

réduction atteint 71 %. En résumé, ce graphique illustre l'influence significative de la température sur le comportement d'écoulement des dispersions de bentonite-HEC étudiées.

Tableau 5.2 : Paramètres du modèle de Herschel-Bulkley (HB) ajustés pour différentes températures d'une suspensions bentonite à 5 % + HEC0.4%

Température (°C)	τ_0 (Pa)	k (Pa.s ⁿ)	n	R ²	BIV
20	2.62	0.87	0.577	0.997	0.995
40	2.58	0.39	0.664	0.997	0.995
60	2.30	0.21	0.715	0.997	0.995
80	2.1	0.07	0.783	0.991	0.981

La figure 5.12 montre les variations des paramètres du modèle Herschel-Bulkley en fonction de la température. On observe une augmentation modérée de l'indice d'écoulement, et de la contrainte seuil τ_0 , en effet pour une augmentation de la température de 20°C à 80°C, τ_0 augmente de 19.84%. Quand on applique un balayage en température aux dispersions, dans la zone d'écoulement (contrainte de cisaillement appliquée égale à 10Pa, largement supérieure à la contrainte seuil), la

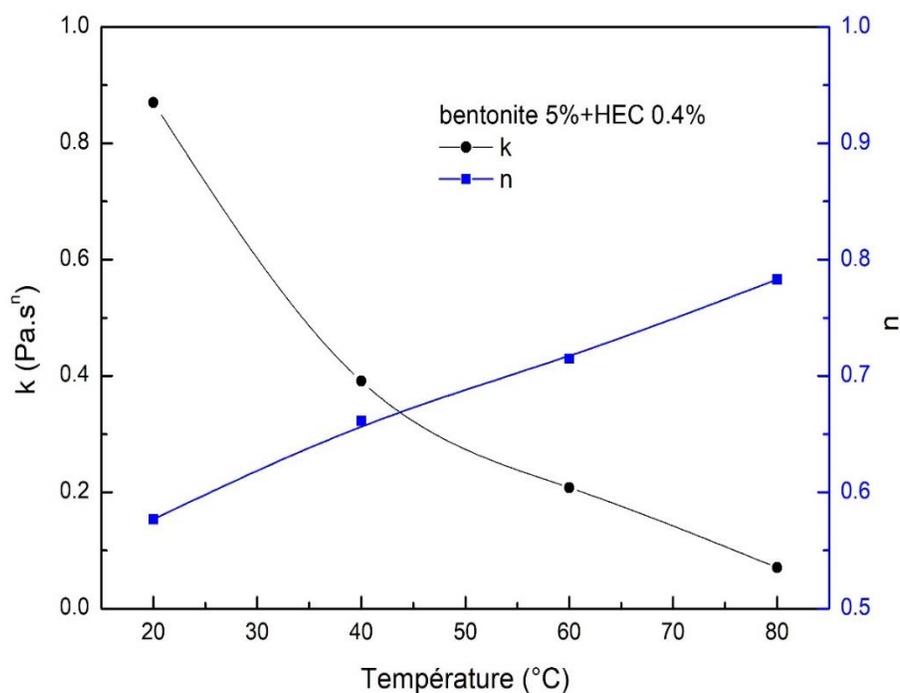


Figure 5.12 : Variation de l'indice de consistance de Herschel-Bulkley k et de l'indice d'écoulement n en fonction de la température

viscosité suit une loi d'Arrhenius (figure 5.13), ceci a été vérifié aussi pour des suspensions de différentes concentrations de bentonite et de polymère.

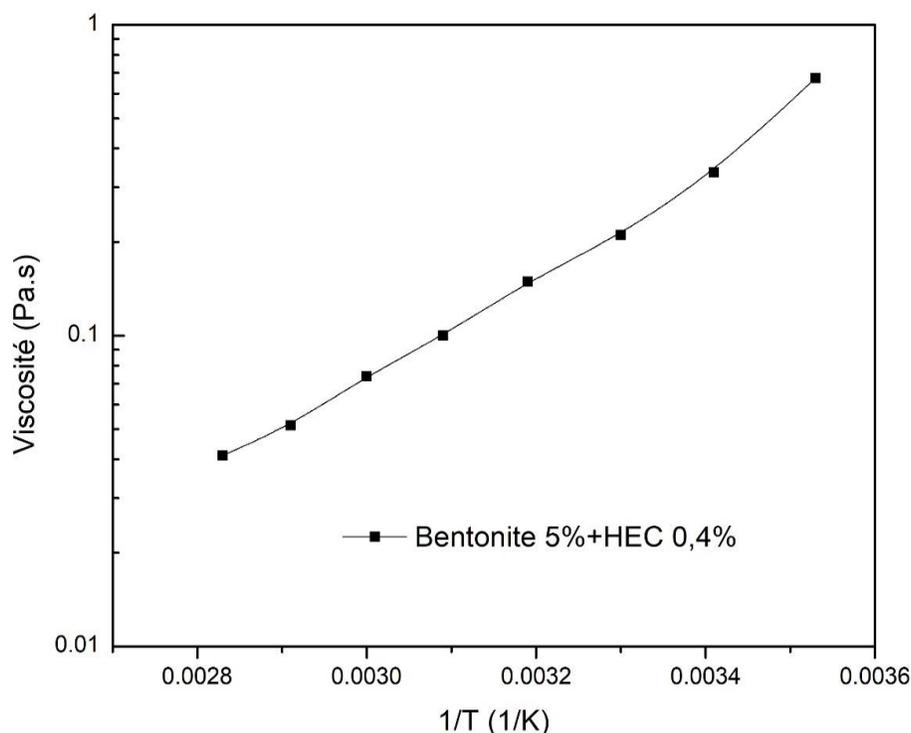


Figure 5.13 : Courbe d'Arrhenius de la viscosité pour une contrainte de cisaillement de 10 Pa

4.2. Mesures en oscillations

Les balayages en fréquence obtenus à partir des mesures de cisaillement oscillatoire à différentes températures, sont illustrés à la figure 5.14, les modules élastique G' et visqueux G'' varient très peu lorsque la température augmente, ils sont presque constants en fonction de la température. Pour toutes les fréquences G' est supérieur à G'' , ce qui caractérise un comportement à dominance élastique dans le domaine des températures étudiées. Par ailleurs, le comportement du mélange est principalement dicté par celui de la bentonite, indépendamment de la température. En effet, la variation du comportement des mélanges bentonite-HEC en fonction de la température suit étroitement celui des suspensions d'argile. Le module élastique, quant à lui, affiche un plateau caractéristique d'une structure gélifiée.

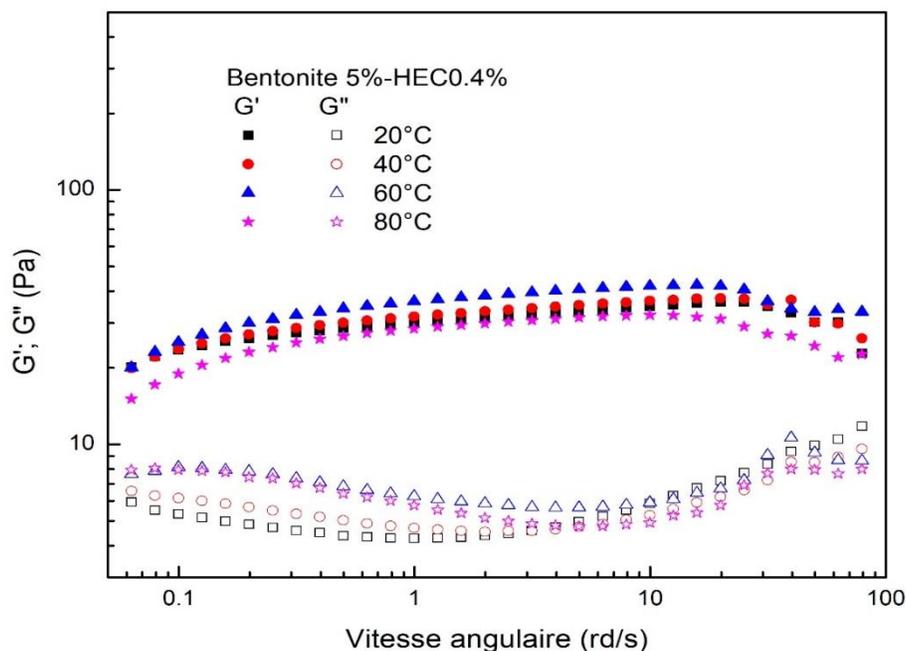


Figure 5.14 : Variations du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire pour différentes températures

5. Conclusion

La caractérisation rhéologique des systèmes bentonite-HEC a permis d'approfondir notre compréhension de l'impact de la concentration en polymère, de la température et des conditions expérimentales sur les propriétés d'écoulement et de déformation de ces suspensions complexes. Le protocole de préparation des suspensions a été minutieusement défini pour assurer une dispersion homogène de la bentonite et une bonne solubilisation du HEC, tandis que le choix de la géométrie de mesure a été optimisé pour capturer fidèlement le comportement rhéologique sur une large gamme de conditions de cisaillement et de fréquence.

Les courbes d'écoulement ont révélé un comportement systématiquement rhéofluidifiant des suspensions, caractérisé par une diminution de la viscosité apparente avec l'augmentation du taux de cisaillement. L'ajout de HEC a renforcé la résistance à l'écoulement, se traduisant par une augmentation notable de la contrainte seuil avec la concentration en polymère. La modélisation des courbes d'écoulement à l'aide des modèles de Herschel-Bulkley et de Papanastasiou a

parfaitement décrit ces variations, démontrant la capacité de ces modèles à capturer les nuances du comportement rhéologique observé.

L'étude des propriétés viscoélastiques en cisaillement oscillatoire a révélé qu'en dessous de 0,4 % de HEC, le comportement est principalement visqueux, avec un module de perte (G'') supérieur au module de stockage (G'). Cependant, au-delà de cette concentration, les propriétés élastiques prennent le dessus aux grandes fréquences, témoignant de la formation de réseaux structuraux plus résistants dans le mélange. Il est également important de noter que la règle de Cox, souvent utilisée pour corréler les modules viscoélastiques avec la viscosité, ne s'applique pas à ces systèmes, suggérant une structure interne complexe influencée par les interactions entre la bentonite et le HEC.

La viscosité des systèmes bentonite-HEC suit la loi d'Arrhenius, avec une diminution exponentielle de la viscosité à mesure que la température augmente. Nous avons également noté une augmentation modérée de l'indice d'écoulement et de la contrainte seuil, ce qui indique une réduction de la sensibilité à la température. Les mesures de cisaillement oscillatoire ont également révélé que les systèmes étudiés présentent un comportement à dominance élastique dans la plage de températures considérée, ce qui laisse penser que le réseau structuré formé dans le mélange reste stable même à des températures élevées.

Ces résultats apportent des informations essentielles sur la conception et l'optimisation des formulations de boues de forage à base de bentonite et de HEC, permettant d'ajuster les propriétés rhéologiques en fonction des conditions d'application spécifiques, telles que la température du puits.

Références

- Alemdar, A., Güngör, N., Ece, O. I., & Atici, O. (2005). The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG. *Journal of Materials Science*, 40, 171-177.
- Assi, A. H., Khazeem, R. R., Salem, A. S., & Ali, A. T. (2018). Studying the effects of different polymers on rheological properties of water base muds. *Journal of Engineering*, 24(12), 12-25.
- Benchabane, A., & Bekkour, K. (2008). Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. *Colloid and Polymer Science*, 286(10), 1173-1180.
- Benchabane, A. (2006). *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères, Effets de l'ajout de polymères". Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur. (Strasbourg)(1971-2008.*
- Benslimane, A., Bekkour, K., & Francois, P. (2013). Effect of addition of carboxymethyl cellulose (CMC) on the rheology and flow properties of bentonite suspensions. *Applied Rheology*, 23(1).
- Benyounes, K. (2010). *Etude de l'influence d'additifs sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite de maghnia : application aux fluides de forage. thèse de doctorat, UMB de Boumerdes.*
- Benyounes, K., Mellak, A., & Benchabane, A. (2010). The effect of carboxymethylcellulose and xanthan on the rheology of bentonite suspensions. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(17), 1634-1643.
- Ebagninin, K. W. (2009). *Relations structure microscopique-comportement macroscopique. These de Doctorat Université de Strasbourg.*
- Hammadi, L., Boudjenane, N., & Belhadri, M. (2014). Effect of polyethylene oxide (PEO) and shear rate on rheological properties of bentonite clay. *Applied Clay Science*, 99, 306-311.
- İşci, S., Günister, E., Ece, Ö. I., & Güngör, N. (2004). The modification of rheologic properties of clays with PVA effect. *Materials Letters*, 58(12-13), 1975-1978.

- Kulicke, W. M., & Porter, R. S. (1980). Relation between steady shear flow and dynamic rheology. *Rheologica Acta*, 19, 601-605.
- Lapasin, R., Pricl, S., & Tracanelli, P. (1991). Rheology of hydroxyethyl guar gum derivatives. *Carbohydrate polymers*, 14(4), 411-427.
- Liang, W., Bognolo, G., & Tadros, T. F. (1995). Stability of dispersions in the presence of graft copolymer. 1. Adsorption of graft copolymers on latex dispersions and the stability and rheology of the resulting dispersions. *Langmuir*, 11(8), 2899-2904.
- Loeber, L. (1992). Etude de la structure des cakes d'argile formé sur des parois des puits au cours du forage. *Thèse de doctorat, Orléans*.
- Luckham, P. F., & Rossi, S. (1999). The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 82(1-3), 43-92.
- Malone, T. R., Raines, R. H., & Weintritt, D. J. (1979). Colorimetric field test for determining hydroxyethyl cellulose (HEC) and other polysaccharides in drilling fluids. *In SPE eastern regional meeting*. SPE., 8741.
- M'bodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi & A. Magnin, (2004). Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan. *J. Colloid Interface Sci.* 273, 675-684.
- Swartzen-Allen, S.L., & E. Matijevic, (1976). Colloid and surface properties of clay suspensions. III. Stability of montmorillonite and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 56(1), 159-167.
- Tadros, T. F. (1996). Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 68, 97-200.
- Zaman, A. A., & Delorme, N. (2002). Effect of polymer bridging on rheological properties of dispersions of charged silica particles in the presence of low-molecular-weight physically adsorbed poly (ethylene oxide). *Rheologica acta*, 41, 408-417.
- Zhou, Z., Scales, P. J., & Boger, D. V. (2001). Chemical and physical control of the rheology of concentrated metal oxide suspensions. *Chemical Engineering Science*, 56(9), 2901-2920.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse était de caractériser les propriétés rhéologiques des complexes argile-additif et de mieux comprendre la relation entre les propriétés rhéologiques observées et la structure macroscopique de ces suspensions, pour répondre aux exigences des applications industrielles, notamment dans le domaine des boues de forage.

Cette thèse a exploré de manière approfondie le comportement rhéologique de la bentonite, des solutions d'hydroxyéthylcellulose (HEC) et des systèmes mixtes bentonite-HEC, en mettant en évidence l'influence des paramètres tels que la concentration, la température et le cisaillement sur leurs propriétés.

Le premier chapitre présente les bases théoriques de la rhéologie, en expliquant les concepts de déformation, contrainte, viscosité et comportements fluidiques, ainsi que les modèles et techniques de mesure essentiels à l'analyse des matériaux.

Le deuxième chapitre explore les propriétés physico-chimiques de la bentonite, en insistant sur son rôle clé dans les boues de forage. Il analyse la structure des smectites pour expliquer ses capacités d'absorption et ses propriétés rhéologiques, offrant une meilleure compréhension de son comportement en suspension et de ses interactions avec d'autres composants.

Le troisième chapitre explore le comportement rhéologique des solutions aqueuses de l'hydroxyéthylcellulose (HEC), un polymère non ionique largement utilisé pour ajuster la viscosité des fluides industriels, notamment dans les boues de forage. L'étude a porté sur l'effet de la concentration et de la température sur les propriétés rhéologiques du HEC, en combinant des tests d'écoulement et des essais dynamiques en cisaillement oscillatoire.

Les courbes d'écoulement ont montré que les solutions de HEC présentent un comportement newtonien à faible vitesse de cisaillement, mais deviennent rhéofluidifiantes au-delà d'un seuil critique. Cette rhéofluidification, qui s'accroît avec l'augmentation de la concentration, est attribuée à l'alignement progressif des chaînes polymériques sous l'effet du cisaillement. L'absence de contrainte seuil a également été confirmée pour toutes les concentrations étudiées. Plusieurs modèles rhéologiques ont été testés pour ajuster les données expérimentales. Le modèle d'Ostwald-de Waele (loi de puissance) décrit bien la rhéofluidification du HEC, tandis que le modèle de Cross fournit une meilleure estimation des variations de viscosité sur

l'ensemble de la plage de cisaillement. Les modèles de Mendes-Dutra, Williamson et Carreau ont également montré une bonne concordance avec les résultats expérimentaux.

Les essais en cisaillement oscillatoire ont révélé une transition des solutions de HEC d'un comportement visqueux ($G'' > G'$) vers un comportement élastique ($G' > G''$) lorsque la concentration dépasse 1 %, indiquant la formation de réseaux macromoléculaires plus denses. Cette évolution a été confirmée par l'application du modèle de Maxwell généralisé, qui met en évidence une augmentation du temps de relaxation avec la concentration.

L'effet de la température a montré une diminution de la viscosité apparente avec l'élévation thermique, selon une loi d'Arrhenius. La diminution du temps de relaxation et des modules viscoélastiques avec la température suggère une réduction des interactions intermoléculaires et une augmentation de la mobilité des chaînes polymériques. Les résultats montrent également que l'influence de la température est plus marquée à faible taux de cisaillement, alors qu'elle devient négligeable à des vitesses plus élevées.

Ces résultats permettent de mieux comprendre le rôle du HEC dans la modulation des propriétés rhéologiques des fluides, notamment dans les formulations de boues de forage, en optimisant leur stabilité et leur comportement sous cisaillement.

Le quatrième chapitre a permis d'examiner le comportement rhéologique des suspensions de bentonite à travers une étude expérimentale détaillée. Tout d'abord, une caractérisation physico-chimique de la bentonite a été réalisée, incluant des analyses minéralogiques (DRX), granulométriques et chimiques, confirmant la prédominance de la montmorillonite et la présence d'impuretés.

L'étude rhéologique a mis en évidence le comportement non-newtonien des suspensions de bentonite. L'augmentation de la concentration en bentonite entraîne une hausse de la viscosité et du seuil d'écoulement, traduisant une structuration progressive du réseau particulaire. Les modèles rhéologiques les plus adaptés pour décrire ce comportement sont ceux de Herschel-Bulkley et de Bingham, avec une meilleure précision pour le premier.

Les essais dynamiques ont révélé une transition du comportement fluide à un état solide-gélinifié lorsque la concentration dépasse 4-5 %, indiquant la formation d'un réseau structuré stabilisé par des interactions interparticulaires. L'influence de la température a également été étudiée,

mettant en évidence une augmentation du seuil d'écoulement avec la température et une diminution de la viscosité, suggérant une modification de l'organisation interne des particules d'argile sous l'effet thermique.

Ces résultats sont essentiels pour mieux comprendre et optimiser l'utilisation de la bentonite dans des applications industrielles, notamment dans les boues de forage, où le contrôle précis de la rhéologie est crucial pour garantir des performances adaptées aux conditions de terrain.

Enfin, le cinquième chapitre s'est focalisé sur l'effet de l'ajout d'hydroxyéthylcellulose (HEC) sur les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite, dans le but d'optimiser les formulations des fluides de forage. Une méthodologie rigoureuse a permis de sélectionner un protocole de préparation garantissant une bonne dispersion des particules d'argile et une homogénéisation efficace du polymère dans la solution.

L'analyse des courbes d'écoulement a montré que l'ajout de HEC modifie significativement le comportement rhéologique des suspensions de bentonite. Une augmentation de la concentration en HEC entraîne une hausse de la contrainte seuil et de la viscosité, traduisant une structuration renforcée du réseau particulaire. Cette évolution a été efficacement modélisée par les équations de Herschel-Bulkley et de Papanastasiou, mettant en évidence l'influence du HEC sur le comportement rhéofluidifiant du mélange.

Les essais en oscillations ont révélé qu'à faible concentration en polymère (< 0,4 %), les suspensions présentent un comportement visqueux ($G'' > G'$), tandis qu'à des concentrations plus élevées, elles deviennent plus élastiques ($G' > G''$), indiquant la formation d'un réseau tridimensionnel stabilisé par les interactions entre les chaînes polymériques et les particules de bentonite. L'analyse de la viscosité complexe a confirmé ces résultats, montrant une augmentation progressive avec la concentration en HEC et un comportement rhéofluidifiant typique.

L'étude de l'effet de la température a mis en évidence une diminution de la viscosité apparente avec l'augmentation de la température, suivant une loi d'Arrhenius. Cependant, la contrainte seuil reste relativement stable, indiquant une robustesse de la structuration interne du mélange face aux variations thermiques. Les modules viscoélastiques (G' et G'') sont restés pratiquement constants, suggérant que le réseau formé dans les suspensions bentonite-HEC est thermiquement stable.

Ces résultats permettent d'affiner la compréhension des interactions entre la bentonite et les polymères dans les fluides de forage, offrant ainsi une base pour l'amélioration des formulations utilisées en conditions réelles.

L'ensemble de ces travaux a permis de mieux comprendre les propriétés rhéologiques des systèmes bentonite-HEC, tout en proposant une modélisation rigoureuse pour décrire leur comportement sous diverses conditions expérimentales. Les résultats obtenus fournissent des éléments clés pour la conception et l'optimisation de formulations utilisées dans des contextes exigeants, comme les boues de forage, où le contrôle précis des propriétés d'écoulement et de déformation est indispensable.

En conclusion, cette thèse met en évidence la richesse et la complexité des systèmes rhéologiques étudiés. Elle constitue une contribution importante à la compréhension des matériaux complexes, en établissant des liens clairs entre les paramètres physico-chimiques, les conditions expérimentales et le comportement mécanique, offrant ainsi une base solide pour répondre aux défis des applications industrielles.

Des recherches supplémentaires pourraient élargir cette étude et approfondir l'application de ces résultats dans plusieurs directions prometteuses. Nous citons à titre d'exemple les points suivants :

- Examiner l'effet de la pression et du pH sur les propriétés rhéologiques des boues de forage, permettrait de mieux comprendre leur comportement dans des environnements extrêmes.
- Ce travail pourrait être enrichi et élargi en prenant en compte l'impact d'autres paramètres, tels que le pH ou la salinité, sur la structuration du mélange bentonite-HEC.
- Étudier l'effet de tensioactifs ou d'agents dispersants pour contrôler l'agrégation des particules de bentonite.
- Tester l'incorporation d'autres biopolymères ou nanomatériaux pour améliorer les propriétés rhéologiques et la stabilité des suspensions.
- Des mesures en Zetamétrie pourrait compléter cette étude pour évaluer la stabilité des systèmes bentonite- polymère.
- Développement des modèles mathématiques non linéaires et des simulations numériques pour prévenir les paramètres rhéologiques des suspensions afin de perfectionner les formulations des boues

EFFECT OF CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF HYDROXYLETHYL CELLULOSE SOLUTIONS

VPLIV KONCENTRACIJE IN TEMPERATURE NA REOLOŠKO OBNAŠANJE RAZTOPIN HIDROKSJETILNE CELULOZE

Samia Remli^{*1}, Khaled Benyounes², Abdelbaki Benmounah¹

¹Research unit materials, Processes and environment (URMPE), M'hamed Bouguara University Bumerdes, Algeria

²Laboratoire Génie Physique des Hydrocarbures, M'hamed Bouguara University Bumerdes, Algeria

Prejem rokopisa – received: 2022-02-10; sprejem za objavo – accepted for publication: 2022-04-06

doi:10.17222/mit.2022.403

The knowledge of the rheological properties of polymers makes their use interesting in various fields of applications, such as food industry, cosmetics, enhanced oil recovery or construction materials. Whatever the application, the effect of temperature and concentration on these properties is of great importance. This study covered a wide range of concentrations from 0.2 w/% to 1 w/%, and temperatures from 10 °C to 80 °C. The results obtained provide interesting information regarding the effects of the temperature and concentration of the aqueous solutions of the polymer since they reveal that the rheological properties remained practically unchanged in the temperature range considered. The impacts of shear rate, temperature and concentration on the flow behavior were analyzed. Small-amplitude oscillatory shear measurements were performed, and the results obtained show that the apparent viscosity is strongly influenced by the concentration of the aqueous solution of HEC, exhibiting a marked non-Newtonian shear-thinning behavior at different temperatures. The flow behavior is well described by several rheological models. The effect of temperature on the kinematic viscosity was fitted with the Arrhenius model; the behavior of this model in relation to experimental viscosity values was suitable and the linear fit showed good regression coefficients. The dynamic state was well described with the generalized Maxwell model.

Keywords: hydroxyethyl cellulose, viscoelasticity, flow properties, rheology

Poznavanje reoloških lastnosti polimerov je pomembno za njihovo uporabo na mnogih področjih, kot so na primer hrana, kozmetika, recikliranje olj, in/ali razvoj novih materialov. Kakorkoli, ne glede na njihovo uporabo je zelo pomembno poznavanje vpliva temperature in koncentracije na reološke lastnosti polimerov. V tem članku avtorji opisujejo študijo v kateri analizirajo reološke lastnosti izbranega polimera v območju koncentracij med 0,2 w/% in 1 w/% ter v temperaturnem območju med 10 °C in 80 °C. Dobljeni rezultati predstavljajo pomembne informacije o vplivu temperature in koncentracije izbranega polimera v vodni raztopini. Glavna ugotovitev je, da reološke lastnosti ostajajo v izbranem področju temperatur praktično nespremenjene. Analizirali so vpliv strižne hitrosti, temperature in koncentracije na tekočnost oziroma viskoznost raztopin. Izvedli so majhne oscilacije meritev strižnih napetosti, ki so pokazale, da je navidezna viskoznost izbranega polimera (HEC; angl.: Hydroxyethyl cellulose) močno odvisna od njegove koncentracije v vodni raztopini. Ta se izraža kot izrazito ne-Newtonsko strižno tanjšanje pri različnih temperaturah. Tekočnost so dobro opisali z več reološkimi modeli. Vpliv temperature na kinematično viskoznost so uskladili (prilagajali oz. fitali) z Arrheniusovim modelom in dobljene vrednosti so pokazale linearno odvisnost z dobrimi regresijskimi koeficienti. Dinamično stanje se da dobro opisati z posplošenim Maxwellovim modelom.

Ključne besede: hidroksietilna celuloza, viskoelastičnost, tekočnost, reologija

1 INTRODUCTION

Hydroxyethyl cellulose (HEC) is a nonionic water-soluble polymer derived from cellulose. It is utilized as a thickener, protective colloid, binder, stabilizer and suspending agent in many industrial applications. HEC has attracted the attention of many industry fields,^{1,2} especially the oil field. In order to protect the environment, cellulose derivatives are often used as drilling-fluid additives in various oil and gas drilling processes. Rheological studies have shown their effectiveness in drilling wells in less time, providing minimal permeability during drilling and completion operations.^{3,4} Hydroxyethyl cellulose is used in drilling muds to increase their stabil-

ity and avoid the swelling of clay layers. Wencong Wang⁵ studied the hydrodynamic properties and gelation of HEC as a function of molar substitution (MS), concentration and temperature; they showed that the intrinsic viscosity and gelation time of HEC solutions decrease with temperature, and their gelation kinetics is much slower than that of microcrystalline cellulose solutions in the same solvent. Other researchers^{6,7} were interested in studying the interaction between HEC and three of its drifts with SDS; they showed that these interactions lead to phase separation in an intermediate concentration range of SDS and, for higher concentrations of surfactants, when a homogeneous phase has been obtained, these interactions lead to higher apparent shear and expansion viscosity. Z. Jeirani⁸ also provides additional information on the polymers used in the flooding

*Corresponding author's e-mail:
s.remli@univ-boumerdes.dz (Samia Remli)

of micro-emulsions, both as a stable displacement fluid and as a mobility control agent.

Given the importance and variety of the polymer use, a good understanding of its rheological characteristics is crucial when determining its performance, particularly in the field of drilling muds, in order to maintain the most effective fluid properties for a safe, efficient and economical drilling operation. This paper presents a concise study of the effect of concentration and temperature on this polymer. In order to reach this objective, stress and frequency sweep measurements and steady-state tests were performed.

2 EXPERIMENTAL PART

This cellulose derivative is soluble in both cold and hot water and requires intensive agitation to dissolve in an aqueous medium to avoid the formation of lumps. The polymer was dissolved in distilled water, while a magnetic stirrer was dispersing the solution at ambient temperature for 24 h until it was perfectly dissolved. After mixing, each polymer dispersion was poured in a covered vessel and left for one day at room temperature.

In this study, the flow properties of aqueous nonionic derivative cellulose solutions at different concentrations and temperatures were measured with a wide range of shear rates (0–1000 s⁻¹), using an AR2000 controlled stress rheometer equipped with conical concentric cylinders. In order to obtain samples, the polymer was dissolved in distilled water at ambient temperature.

3 RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Flow behavior

Both the shear rate and concentration dependency of the shear-flow behavior were found from experimentally obtained results, exhibiting a marked non-Newtonian shear-thinning behavior, which is in good agreement with the results reported in the literature.^{5,9,10} The increase in the apparent viscosity is due to the increase in the intermolecular interactions between the cellulose derivative polymer molecules.^{2,9} These properties can be attributed to the long-chain molecules of the polymer that tend to orient themselves in the direction of the flow field. As the shear stress increased, the chains became further rearranged in the shear direction, while the viscosity decreased.

3.2 Applicability of theoretical flow models

The flow curves were fitted with Equations (1), (2) and (3):

- Ostwald-de-Waele equation:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

where k is the consistency and n is the flow behavior index,

- Mendes-Dutra equation

$$\tau = \left(1 - e^{-\frac{-\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}} \right) (\tau_0 + k\dot{\gamma}^n) \quad (2)$$

- Cross equation

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (k\dot{\gamma})^n} \quad (3)$$

τ is the shear stress (Pa), τ_0 is the yield stress (Pa), $\dot{\gamma}$ is the shear rate (s⁻¹), η is the apparent viscosity (Pa·s) at a determined shear rate, and η_0 and η_∞ are the Newtonian viscosity at zero and the infinite shear rate. To determine the goodness of fit, we used the correlation coefficient (R^2) and a method based on the best iterative value (BIV).¹¹ All the used models were applied to the experimentally measured shear rate/viscosity data for all HEC concentrations. The Ostwald-de-Waele model shows good agreement between the obtained results and the experimentally measured data including a great range of shear rates, exhibiting a good ability to predict the flow behavior of the polymer solution.

According to **Table 1**, the value of the flow behavior index n decreases with the increasing concentration; HEC solutions have a higher shear-thinning effect. The flow curves of aqueous HEC solutions are well fitted by several other models; both the Cross¹² and Mendes-Dutra models are in good agreement with the experimental data as their correlation coefficients are greater than 0.99 and the best iterative values (BIVs) are between 0.98 and 1.026. Furthermore, for a shear rate greater than 10 s⁻¹, no discrepancy is observed between these models, indicating that they have the same ability to predict the flow behavior of concentrated polymer derivative solutions.¹³

Table 1: Flow models and their characteristics at 20 °C

Flow model	Concentration (w/%)	η_0 (Pa·s)	K (Pa·s ⁿ)	N	R^2	BIV
Mendes-Dutra	0.2	0.061	0.027	0.847	0.999	0.997
	0.4	0.092	0.174	0.796	0.982	1.026
	0.6	0.684	0.318	0.770	0.996	0.982
	0.8	1.317	0.575	0.758	0.993	0.980
	1	3.950	1.563	0.701	0.995	0.972
Cross	0.2	0.065	0.057	0.605	0.998	0.998
	0.4	0.143	0.087	0.650	0.997	0.997
	0.6	0.798	0.108	0.755	0.998	0.997
	0.8	1.542	0.125	0.753	0.998	0.997
	1	4.812	0.306	0.723	0.999	0.998
Ostwald-de-Waele	0.2	–	0.017	0.872	0.999	0.993
	0.4	–	0.301	0.627	0.999	0.981
	0.6	–	2.343	0.453	0.998	0.989
	0.8	–	4.662	0.418	0.997	0.952
	1	–	9.598	0.358	0.996	0.993

3.3 Effect of temperature

Effect of temperature is depicted in **Figure 1**. We can see a large difference in the viscosity at lower shear rates

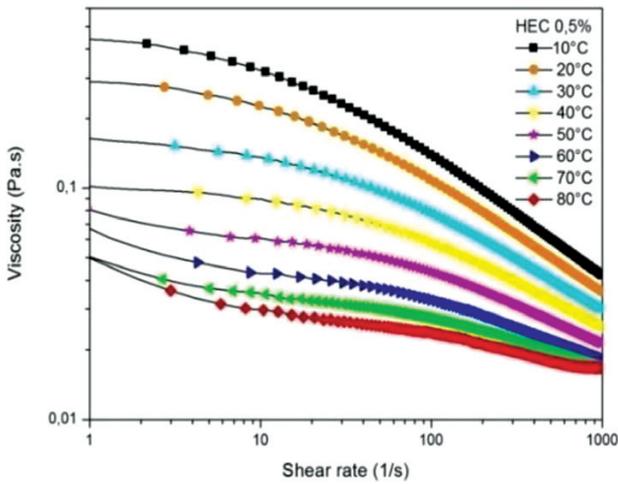


Figure 1: Viscosity as a function of shear stress for different temperatures

but at higher shear rates, the viscosity curves are close to each other; an increase in the temperature leads to a decrease in the viscosity of the fluid.

When external energy is supplied by heating, it increases the intermolecular distances due to thermal expansion, and then the viscosity is reduced. However, at a large shear rate, the flow becomes less sensitive to temperature, showing that the effect of temperature is pronounced at lower shear rates when the structure begins to distort, but at higher shear rates, the effect of shear rate in reducing the viscosity supersedes the effect of temperature (**Figure 2**).¹⁴

To show the effect of temperature on apparent viscosity, many empirical relations were proposed in the literature. The Arrhenius Equation (4) is commonly used to represent the viscosity as a function of temperature:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{4}$$

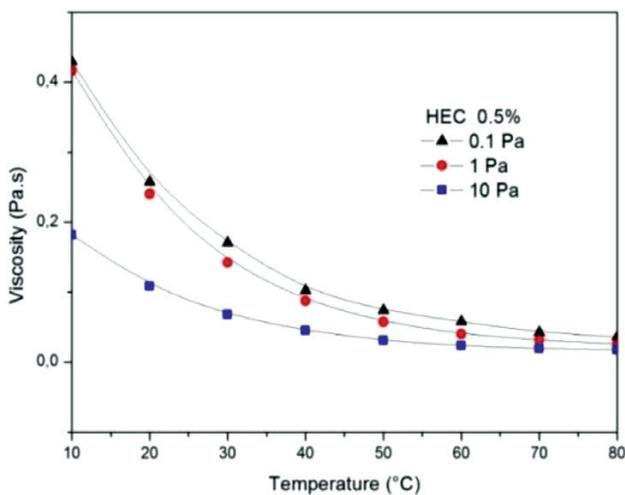


Figure 2: Viscosity of HEC solution versus temperature

where η (Pa·s) is the viscosity of HEC solutions, A is the pre-exponential constant, R (8.314 J/(mol·K)) is the universal gas constant, T (Kelvin) is the temperature and E_a (J/mol) is the activation energy for the flow. The standard error of the estimate (SEE), (Equation 5) and the correlation coefficient R^2 were used to evaluate the goodness of fit of the models.

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - Y_i')^2}{n - p}} \tag{5}$$

Here, Y_i is the apparent viscosity at a given temperature, Y_i' is the predicted viscosity, n is the number of data points, and p is the number of parameters in each equation.

The high values of the correlation coefficient (0.99) and low values of the SEE indicate that the apparent viscosity of HEC can be successfully predicted with this model. The values of the activation energy, E_a , reflecting the susceptibility of the system to temperature changes, indicate an increase with the increasing concentration of the aqueous solutions (**Table 2**). A number of studies reported similar results for the viscosity of neutral polymer solutions, and our findings are in perfect agreement with those by Naik¹⁵, at the same time refuting the results by Bellet¹⁶ who claims that the activation energy in the Arrhenius expression is independent of the concentration.

Table 2: Values of Arrhenius-model parameters, influenced by concentration

	Concentration (w/%)					
	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1
$A \times 10^6$ (Pa·s)	2.87	1.44	1.49	1.65	2.38	2.63
E_a (J/mol)	23609	27263	29776	30891	31507	33858
SEE	0.004	0.011	0.042	0.056	0.124	0.336
R^2	0.994	0.993	0.995	0.985	0.992	0.988

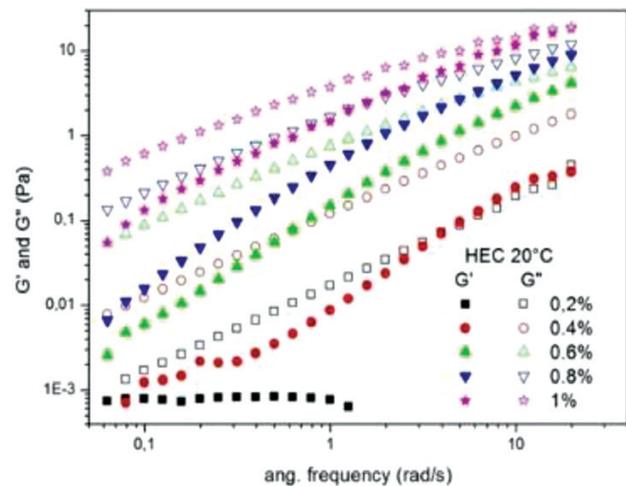


Figure 3: Loss and storage modulus as a function of frequency at various concentrations

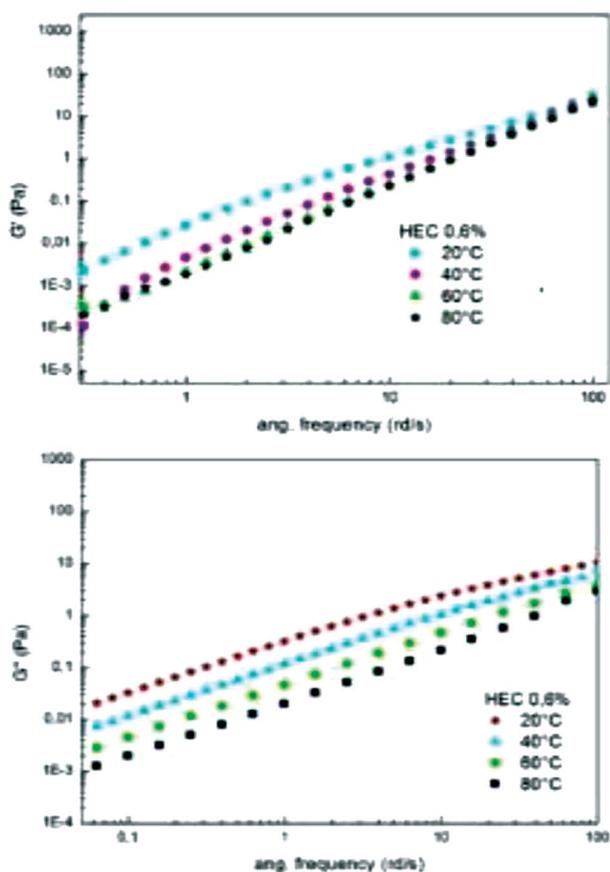


Figure 4: Function of frequency at various temperatures: a) storage modulus, b) loss modulus

3.4 Dynamic shear rheology

Oscillatory tests are a very useful tool for studying and evaluating the viscoelastic behavior of polymers. This study allows us to characterize the properties of these aqueous solutions while keeping the conditions of rest and without destroying the internal structure of a polymer.

Figures 3, 4a and 4b show the variation in storage modulus G' and loss modulus G'' as a function of frequency and temperature, respectively. For concentrations below 0.8 w/%, the behavior is that of a purely viscous fluid (Figure 3), but when this concentration is exceeded, the samples become viscoelastic with a predominantly viscous character at an intermediate frequency

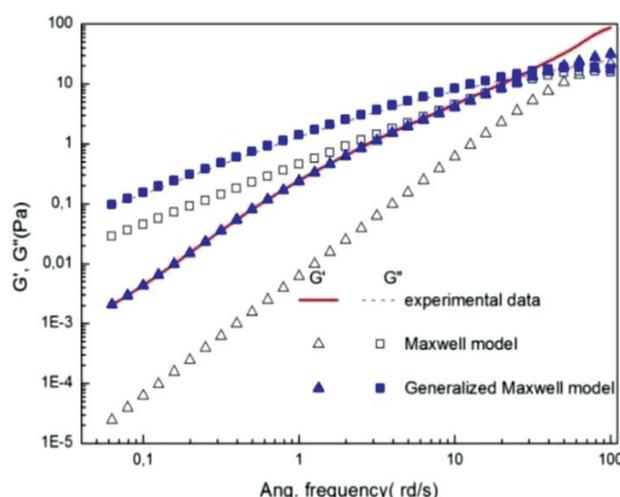


Figure 5: Predictive ability of the Maxwell model (HEC 1 w/%, 20 °C)

range, and the crossover frequencies ($G'' = G'$) decrease to lower values with the increasing concentration.

The increase in G' and G'' with the increase in polymer concentrations can be explained with macromolecular entanglement (the number of intermolecular contacts per unit volume).¹⁷ Since higher concentrations increase the entanglement density, the viscoelastic properties increase proportionally. We can also notice that the temperature has less effect on the modulus of elasticity G' and that the latter is highly dependent on the frequency (Figure 4).

3.5 The Maxwell model

The elastic or storage modulus (G') and the viscous or loss modulus (G'') were determined as a function of the frequency using the generalized Maxwell model (Equations (6) and (7)), where n is the number of the Maxwell elements considered, G_i is the plateau modulus (Pa), λ_i is the relaxation time (s) and ω the frequency (Hz).^{18,19} A study of these parameters with variables such as temperature and concentration is required to understand the thickening mechanism.

$$G'(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{(\lambda_i \omega)^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (6)$$

Table 3: Generalized Maxwell parameters

Concentration (w/%)		Temperature (°C)									
		20				50				80	
0.4	λ_i (s)	0.031	0.3	–	–	0.02	0.2	0.003	0.42		
	G_i (Pa)	1.19	0.07	–	–	0.98	0.03	1.66	0.01		
0.6	λ_i (s)	0.032	0.158	0.83	–	0.004	0.04	0.02	0.2		
	G_i (Pa)	7.14	1.84	0.22	–	7.25	1.4	0.86	0.04		
1	λ_i (s)	0.016	0.12	0.68	5.58	0.02	0.2	0.01	0.1		
	G_i (Pa)	45.5	13.21	3.02	0.44	19.57	0.55	7.71	0.66		

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^n G_i \frac{\lambda_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2} \quad (7)$$

Figure 5 shows how a single Maxwell model (open symbols \square , Δ) is not able to fit experimental data, so to fit our experimental data, we used a model with five Maxwell elements. To adequately characterize the viscoelastic behavior of aqueous solutions, two to four elements were required.

It should be noted that G_i decreases with the increasing relaxation time (**Table 3**) for the same temperature and concentration of the HEC aqueous solutions. Increased relaxation time can be explained with the formation of intermolecular aggregates, caused by the increase in the concentration of the polymer. In fact, the molecular density becomes higher, which leads to a more limited molecular movement.

4 CONCLUSIONS

The present study analyses the effect of concentration and temperature on the rheological behavior of hydroxyethyl cellulose solutions. Viscosity was strongly influenced by concentration. The results suggest that the solutions exhibited a non-Newtonian shear-thinning behavior under the test conditions. The consistency index decreased with the increasing concentration. The study shows that solutions of HEC have high degrees of pseudo-plasticity as well as high shear stability over long periods. Several flow models were employed to make a quantitative evaluation of the shear-flow behavior, and then the applicability of these models was also examined in detail. The Ostwald-de-Waele, Cross and Mendes-Dutra models are all applicable and have an equivalent ability to describe the shear-flow behavior of concentrated solutions. The effect of temperature was investigated; experimental viscosities were fitted into the Arrhenius equation with a good fit. The storage and loss modulus (G' and G'') depend on the nature of the material, the temperature and also the frequency, at which the material is stressed during dynamic tests. As a result, a sample may be highly viscous at a given frequency and highly elastic at another frequency.

5 REFERENCES

- A. Cahn, K-Y. Lai, Liquid detergents, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton 2005, 1, doi:10.1201/9781420027907-5
- J. Li, W. Xie, H. N. Cheng, R. G. Nickol, P. G. Wang, Polycaprolactone-modified hydroxyethylcellulose films prepared by lipase-catalyzed ring-opening polymerization, *Macromolecules*, 32 (1999) 8, 2789–2792, doi:10.1021/ma981816b
- R. E. Himes, J. A. Dahl, K. A. Foley, Low damage fluid loss control for well completions, SPE Offshore Europe, Aberdeen, United Kingdom, September 1991, doi:10.2118/22355-MS
- R. C. Cole, S. A. Ali, K. A. Foley, A new environmentally safe crosslinked polymer for fluid-loss control, SPE Production Operations Symposium, Oklahoma City, Oklahoma, April 1995, doi:10.2118/29525-MS
- W. Wang, F. Li, J. Yu, P. Navard, T. Budtova, Influence of substitution on the rheological properties and gelation of hydroxyethyl cellulose solution in NaOH–water solvent, *Carbohydrate Polymers*, 124 (2015), 85–89, doi:10.1016/j.carbpol.2015.01.065
- H. Lauer, A. Stark, H. Hoffmann, R. Dönges, Interactions between anionically modified hydroxyethyl cellulose and cationic surfactants, *J. Surfact. Deterg.*, 2 (1999), 181–191, doi:10.1007/s11743-999-0072-9
- L. G. Patruyo, A. J. Müller, A. E. Sáez, Shear and extensional rheology of solutions of modified hydroxyethyl celluloses and sodium dodecyl sulfate, *Polymer*, 43 (2002) 24, 6481–6493, doi:10.1016/S0032-3861(02)00598-0
- Z. Jeirani, B. Mohamed Jan, B. Si Ali, C. H. See, W. Saphanuchart, In situ prepared microemulsion-polymer flooding in enhanced oil recovery – a review, *Petroleum Science and Technology*, 32 (2014) 2, 240–251, doi:10.1080/10916466.2011.588644
- C. Castelain, J. L. Doublier, J. Lefebvre, A study of the viscosity of cellulose derivatives in aqueous solutions, *Carbohydrate Polymers*, 7 (1987) 1, 1–16, doi:10.1016/0144-8617(87)90037-3
- K. Benyounes, S. Remli, A. Benmounah, Rheological Behavior of Hydroxyethylcellulose (HEC) Solutions, *Journal of Physics: Conference Series*, 3rd International Conference on Rheology and Modeling of Materials (ic-rmm3) 2017, Miskolc-Lillafüred, Hungary, 1045 (2018), doi:10.1088/1742-6596/1045/1/012008
- R. Maglione, The drilling well as viscometer: the route towards new drilling frontiers, *Proceedings of the Southern Europe Conference on Rheology*, Sangineto, Italy, 1999
- M. M. Cross, Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems, *Journal of Colloid Science*, 20 (1965) 5, 417–437, ISSN 0095-8522, doi:10.1016/0095-8522(65)90022-X
- M. T. Ghannam, M. N. Esmail, Rheological properties of carbonylmethyl cellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, 64 (1998) 2, 289–301, doi:10.1002/(sici)1097-4628(19970411)64:2<289::aid-app9>3.0.co;2-n
- H. C. H. Darley, G. R. Gray, *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, 5th ed., Gulf Publishing Company, Houston, Texas USA, 1988
- S. C. Naik, J. F. T. Pittman, J. F. Richardson, The Rheology of Hydroxyethyl Cellulose Solutions, *Transactions of the Society of Rheology*, 20 (1976), 639, doi:10.1122/1.549427
- C. Thirriot, D. Bellet, Recherche de lois de composition en rhéologie des liquides organiques, *Rheol. Acta*, 13 (1974), 518–525, doi:10.1007/BF01521749
- M. M. Talukdar, I. Vinckier, P. Moldenaers, R. Kinget, Rheological characterization of xanthan gum and hydroxypropylmethyl cellulose with respect to controlled-release drug delivery, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 85 (1996) 5, 537–540, doi:10.1021/js950476u
- I. C. Moraes, L. H. Fasolin, R. L. Cunha, F. C. Menegalli, Dynamic and steady: shear rheological properties of xanthan and guar gums dispersed in yellow passion fruit pulp (*Passiflora edulis f. flavicarpa*), *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28 (2011) 3, 483–494, doi:10.1590/S0104-66322011000300014
- S. Thakur, K. R. Prathyusha, A. P. Deshpande, M. Laradji, P. B. S. Kumar, Shear induced ordering in branched living polymer solutions, *Soft Matter*, 6 (2010) 3, 489–492, doi:10.1039/b915339j