



N° d'ordre : 5242

École Doctorale Mathématiques, Sciences de l'Information et de l'Ingénieur

ULP – INSA – ENGEES

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Louis Pasteur – Strasbourg I
Discipline : Sciences pour l'Ingénieur
(spécialité : Mécanique des fluides)

par

Adel Benchabane

**Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles -
polymères. Effets de l'ajout de polymères.**

Soutenue publiquement le 23 novembre 2006

Membres du jury

| | | |
|--------------------|------------------|--|
| Président | Philippe Coussot | LMSGC – Champs sur Marne |
| Rapporteur interne | René Muller | ULP – ECPM – Strasbourg |
| Rapporteur externe | Dominique Dupuis | ENSITM / LPMT – Mulhouse |
| Rapporteur externe | Rachid Makhloufi | LUSAC -Ecole d'ingénieurs de Cherbourg |
| Directeur de thèse | Karim Bekkour | ULP – IMFS – Strasbourg |

A ma mère

TABLE DES MATIERES

Table des matières

| | |
|---|----|
| Avant propos | v |
| INTRODUCTION | 1 |
| PARTIE 1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE | |
| I. Microstructure et propriétés colloïdales des suspensions de bentonite | |
| 1 Les matériaux argileux | 5 |
| 2 Classification des argiles | 6 |
| 3 Les smectites | 8 |
| 4 Microstructure de la bentonite | 11 |
| 4.1 Le feuillet | 12 |
| 4.2 La particule primaire | 12 |
| 4.3 L'agrégat | 14 |
| 5 Le système bentonite-eau | 16 |
| 5.1 Dispersion des feuillets | 17 |
| 5.2 Rôle des cations compensateurs | 19 |
| 6 Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite | 20 |
| 6.1 Double couche électrique | 21 |
| 6.2 La théorie DLVO | 24 |
| 6.3 Types d'associations des particules | 28 |
| Bibliographie | 33 |
| II. Rhéologie des suspensions de bentonite | |
| 1 Notions utiles | 39 |
| 1.1 Viscosité | 39 |
| 1.2 Modèles rhéologiques | 42 |
| 2 Techniques de mesures rhéologiques | 44 |

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Problème d'évaporation | 46 |
| 2.2 | Glissement aux parois | 46 |
| 2.3 | Inertie de l'outil rotatif | 47 |
| 3 | Caractérisation rhéologique du système eau-bentonite | 48 |
| 3.1 | Comportement d'écoulement | 48 |
| 3.2 | Viscoélasticité | 52 |
| 3.3 | Thixotropie | 60 |
| 3.4 | Contrainte seuil | 62 |
| 3.5 | Facteurs d'influence sur la rhéologie des suspensions | 63 |
| | Bibliographie | 64 |

III. Systèmes eau – bentonite – additif

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Systèmes eau – (Polymère/tensioactif) | 67 |
| 1.1 | Polymères | 67 |
| 1.1.1 | Carboxymethylcellulose de Sodium | 68 |
| 1.1.2 | Xanthane | 69 |
| 1.1.3 | Polysaccharides en solution aqueuse | 70 |
| 1.2 | Dodecyl sulfate de sodium | 75 |
| 2 | Système eau – bentonite – macromolécule | 78 |
| 2.1 | Mécanisme d'adsorption | 78 |
| 2.2 | Mélange à base d'additif neutre | 80 |
| 2.3 | Mélange à base d'additif cationique | 81 |
| 2.4 | Systèmes eau – bentonite – additif anionique | 81 |
| 2.4.1 | Adsorption | 81 |
| 2.4.2 | Cinétique d'adsorption | 84 |
| 2.4.3 | Rhéologie des suspensions bentonite – additif anionique | 84 |
| | Bibliographie | 87 |

PARTIE 2. ETUDE EXPERIMENTALE

IV. Caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite

| | | |
|-------|---|-----|
| 1 | Préparation des échantillons | 93 |
| 2 | Moyens expérimentaux | 94 |
| 3 | Etat restructuré | 94 |
| 3.1 | Mesures à contrainte imposée | 94 |
| 3.1.1 | Courbe d'hystérésis | 94 |
| 3.1.2 | Mesures à l'équilibre | 97 |
| 3.2 | Mesures à taux de cisaillement imposé | 98 |
| 3.3 | Détermination des paramètres de structure | 100 |
| 4 | Etat destructuré | 105 |

| | | |
|---|---|-----|
| 4.1 | Reproductibilité des résultats | 105 |
| 4.2 | Viscoélasticité | 107 |
| 5 | Conclusion | 109 |
| | Bibliographie | 110 |
| V. Rhéologie des solutions aqueuses de CMC | | |
| 1 | Essais en écoulement | 113 |
| 1.1 | Loi de puissance | 113 |
| 1.2 | Modèle de Cross | 115 |
| 1.3 | Modèle rhéologique proposé | 119 |
| 2 | Thixotropie | 122 |
| 3 | Essais viscoélastiques | 124 |
| 4 | Conclusion | 126 |
| | Bibliographie | 127 |
| VI. Rhéologie des mélanges bentonite – additif anionique | | |
| 1 | Caractérisation des mélanges bentonite – CMC | 129 |
| 1.1 | Effet de l'âge et de l'histoire mécanique | 129 |
| 1.2 | Choix de la concentration de bentonite | 131 |
| 1.2.1 | Essais en écoulement | 131 |
| 1.2.2 | Thixotropie | 133 |
| 1.2.3 | Viscoélasticité | 135 |
| 1.3 | Effet de la masse moléculaire de CMC | 137 |
| 1.3.1 | Mode préparatoire I | 138 |
| 1.3.2 | Mode préparatoire II | 142 |
| 1.3.3 | Discussion | 143 |
| 2 | Caractérisation de mélanges bentonite – additif anionique | 145 |
| 2.1 | Écoulement | 146 |
| 2.2 | Viscoélasticité | 150 |
| 3 | Couplage SDS-CMC dans une suspension de bentonite | 155 |
| 4 | Conclusion | 161 |
| | Bibliographie | 163 |
| CONCLUSION GENERALE | | 165 |
| ANNEXE | | |

Avant propos

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg, UMR CNRS-ULP 7507, dirigé par Mr Yves Rémond, au sein de l'UTR Ecoulement des Fluides Chargés – Assainissement, dirigée par Mr Karim Bekkour.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, Karim Bekkour, Maître de conférences HDR à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg de m'avoir confié ce travail, pour son soutien et pour tout ce que j'ai appris de lui durant les années de thèse. Merci.

Je remercie l'ensemble des membres du jury. Sincères remerciements à Mr Philippe Coussot, président de jury et examinateur de cette thèse. Je suis extrêmement reconnaissant envers M^{lle} Dominique Dupuis, Mr Rachid Makhloufi et Mr René Muller, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit.

Je tiens à remercier Adel Beghidja et Abdelkrim Benabbas pour leur aide sur une partie de mon travail expérimental. Je remercie également Julien Mombled et Michal Klimovic pour leur soigneux travail de confirmation de quelques résultats figurant dans cette thèse.

Que mes parents, ma femme, ma famille, mes amis, l'ensemble du personnel du laboratoire et toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant mon séjour en France soient chaleureusement remerciées de m'avoir soutenu pour mener à bien ce projet.

INTRODUCTION

Introduction

Les argiles présentent un intérêt croissant car leurs applications industrielles ne cessent de se diversifier. L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "*bentonite*", largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels. Sous sa forme pâteuse ou à l'état de poudre, ce type d'argile est employé dans la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels, ménagers (géomembranes bentonitiques) et radioactifs (barrières ouvragées, poudre compactées). La bentonite est utilisée également dans l'industrie agroalimentaire et dans la composition des produits cosmétiques et pharmaceutiques... A l'état liquide, la bentonite joue généralement le rôle d'un composant "viscosifiant" dans les boues de forage des puits pétroliers.

Dans une boue de forage à base d'eau, la bentonite n'est pas le seul élément viscosifiant. Des polymères sont souvent ajoutés au fluide de forage pour lui conférer les propriétés adéquates lui permettant de remplir de nombreuses fonctions et donc, de permettre un bon déroulement des opérations de forage. La boue de forage doit tout d'abord créer une pression hydrostatique permettant d'assurer la stabilité des parois forées et d'empêcher la venue de fluides provenant des nappes souterraines traversées. Elle doit également former un "cake" pour limiter la filtration vers la paroi poreuse, permettre de remonter à la surface les déblais de la roche broyée par le trépan et assurer leur maintien en suspension lors de l'arrêt des opérations de forage par sa capacité de former une structure tridimensionnelle au repos.

En effet, l'addition de polymères aux fluides de forage provoque une modification importante des propriétés rhéologiques. En général, les lois de comportement de ces matériaux s'avèrent complexes en raison, notamment, de leur caractère thixotrope, rhéofluidifiant à seuil et de leur rigidité qui leur confère un comportement viscoélastique. La bonne connaissance des propriétés rhéologiques du fluide, ainsi que la compréhension des interactions de nature physicochimique au sein de ces systèmes colloïdaux chargés sont des éléments précieux pour adapter la composition du fluide aux conditions de forage. La littérature actuelle est très riche

de contributions traitant, d'une part, les propriétés rhéologiques et colloïdales des suspensions d'argile (sans et avec additif) et, d'autre part, la nature des interactions entre leurs composantes. Néanmoins, la relation entre les propriétés rhéologiques et la micro-structure de ces suspensions n'a pas été bien établie, notamment pour les mélanges "argile-additif anionique" utilisés souvent dans la formulation des fluides de forage.

L'objectif principal de ce travail est d'aboutir à une caractérisation des propriétés rhéologiques de complexes argile-additif, et de contribuer à comprendre la relation entre les propriétés rhéologiques mesurées et la structure supposée de ces suspensions tout en mettant l'accent sur les systèmes bentonite-additif anionique. Nous présentons ce travail en deux grandes parties :

Partie I : *Synthèse bibliographique*, organisée autour de trois chapitres :

I) La microstructure de la bentonite, son hydratation, ses propriétés de gonflement et de dispersion, les interactions et les modes d'associations entre les particules dans les systèmes bentonite-eau.

II) L'analyse des comportements rhéologiques des suspensions de bentonite, orientée notamment sur leurs comportements en écoulement, viscoélastique et thixotrope ainsi que les facteurs influençant la rhéologie de ces systèmes.

III) L'effet de l'ajout de différents additifs (polymères et tensioactifs) sur les propriétés colloïdales et rhéologiques des suspensions argileuses.

Partie II : *Etude expérimentale*, articulée autour de trois chapitres :

IV) Le quatrième chapitre consiste à étudier expérimentalement la rhéologie des suspensions de bentonite, sans additifs, à différentes concentrations (1 à 10%). Le but est de comprendre le comportement rhéologique de ces suspensions argileuses dans leurs états restructuré et destructuré, avant l'ajout de polymère. Nous commençons d'abord par étudier le comportement rhéologique des suspensions de bentonite concentrées et partiellement restructurées (6, 8 et 10%). Pour ces suspensions, l'effet de la structure est très marqué et une attention particulière sera portée sur leur caractère thixotrope. La deuxième section du chapitre est une caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite dans son état destructuré. Nous ferons également le point sur le problème de la reproductibilité des résultats et l'aspect viscoélastique de ces suspensions argileuses.

V) L'étude expérimentale du comportement rhéologique des mélanges bentonite-additif a nécessité un travail préliminaire en utilisant un seul polymère type. Il s'agit du

carboxyméthylcellulose de sodium (CMC), utilisé souvent comme additif dans les boues de forage. Le but de ce cinquième chapitre est d'étudier expérimentalement le comportement rhéologique de la solution aqueuse de CMC dans une large gamme de concentrations.

VI) Le but du dernier chapitre est d'étudier expérimentalement l'effet de l'ajout d'additifs anioniques sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite. Ce chapitre s'articule autour de trois parties :

- La première partie est une caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite (sans et avec CMC) tout en faisant varier la concentration de l'argile et du polymère. Le but est de sélectionner une concentration massique représentative de l'argile. Cela facilitera, par la suite, la mise en évidence de l'effet de l'ajout d'additifs sur la rhéologie des suspensions d'argile. Pour comprendre l'origine microscopique du comportement rhéologique observé, la caractérisation rhéologique des mélanges a été complétée par des mesures granulométriques et de diffraction par rayon X.
- Dans la deuxième partie, deux autres additifs anioniques sont introduits pour compléter les résultats établis sur le CMC (polymère flexible). Il s'agit d'étudier l'effet de l'ajout de xanthane (polymère semi-rigide) et de SDS (tensioactif) sur la rhéologie des suspensions de bentonite. Nous discutons également des mesures granulométriques et de diffraction par rayons X, à différentes concentrations d'additifs, afin de mettre en évidence l'effet de la nature structurelle de ces additifs anioniques sur la rhéologie des mélanges argile-polymère.
- Enfin, la troisième partie est consacrée à l'effet de l'addition simultanée d'un tensioactif (SDS) et d'un polymère (CMC) sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite. Les résultats sont essentiellement rhéologiques en régimes stationnaire (courbes d'écoulement) et transitoire (tests de fluage). Des mesures granulométriques ont été effectuées afin de tenter d'interpréter les comportements macroscopiques observés.

PARTIE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Microstructure et propriétés colloïdales des suspensions de bentonite

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Les matériaux argileux | 5 |
| 2 | Classification des argiles | 6 |
| 3 | Les smectites | 8 |
| 4 | Microstructure de la bentonite | 11 |
| 4.1 | Le feuillet | 12 |
| 4.2 | La particule primaire | 12 |
| 4.3 | L'agrégat | 14 |
| 5 | Le système bentonite-eau | 16 |
| 5.1 | Dispersion des feuillets | 17 |
| 5.2 | Rôle des cations compensateurs | 19 |
| 6 | Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite | 20 |
| 6.1 | Double couche électrique | 21 |
| 6.2 | La théorie DLVO | 24 |
| 6.3 | Types d'associations des particules | 28 |
| | Bibliographie | 33 |

L'argile qui fait l'objet de notre travail est connue sous le nom de "*bentonite*". 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 [Laribi *et al.* (2005)]. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle 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). A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une *suspension eau-argile*. L'origine de l'usage de la boue est sans aucun doute les forages pétroliers [Besq (2000)]. Elle permet, du fait de ses propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences du forage, telles que la stabilité de l'ouvrage (par imprégnation du terrain et par fabrication d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) et l'évacuation des déblais [Jozja (2003) ; Besq (2000)].

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, la structure et les propriétés des matériaux argileux en général, afin de mieux distinguer les spécificités des smectites ainsi que la montmorillonite. Cette famille d'argile est la composante majeure de la bentonite commerciale utilisée dans le présent travail. Cependant, il convient de souligner qu'une bentonite peut être composée de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite. On note que ces dernières sont moins abondamment traitées dans la littérature que les smectites et les montmorillonites [Luckham et Rossi (1999) ; Laribi et al. (2005)]. Nous présentons par la suite, une revue bibliographique sur la microstructure de la bentonite, son hydratation et ses propriétés de gonflement et de dispersion. La fin de ce chapitre est consacrée aux interactions et aux modes d'associations entre les particules dans le système bentonite-eau.

1 Les matériaux argileux

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [Le Pluart (2002)]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure 1.1.

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

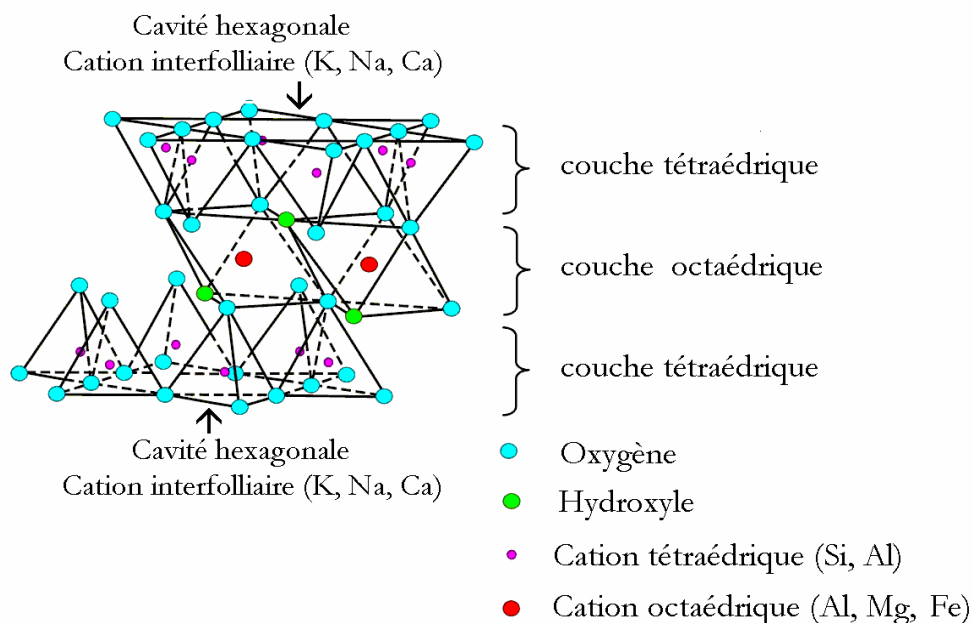


Fig. 1.1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [Luckham et Rossi (1999)].

octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

2 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [Jozja (2003)] : **i) 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. **ii) 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. **iii) Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires, **iv) Minéraux**

interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et Pedro (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite. Le Tableau 1.1 présente une classification déduite des travaux de Brindley (1966) et Mc Kenzie (1975) qui donne la valeur de la charge permanente du feuillet qui a servi comme critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (famille qui nous intéresse dans la présente étude).

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau 1.1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

i) Kaolinite : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille [Pedro (1994)]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [Jozja (2003)].

ii) Smectites : La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le

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

Tableau 1.1 : Classification des phyllosilicate 2:1 [Jozja (2003)].

silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées [Viallis-Terrisse (2000)].

iii) Illite : Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [Jozja (2003) ; M'bodj *et al.* (2004)].

3 Les smectites

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, ce type de phyllosilicates est constitué des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (figure 1.1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [Jozja (2003)]. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces

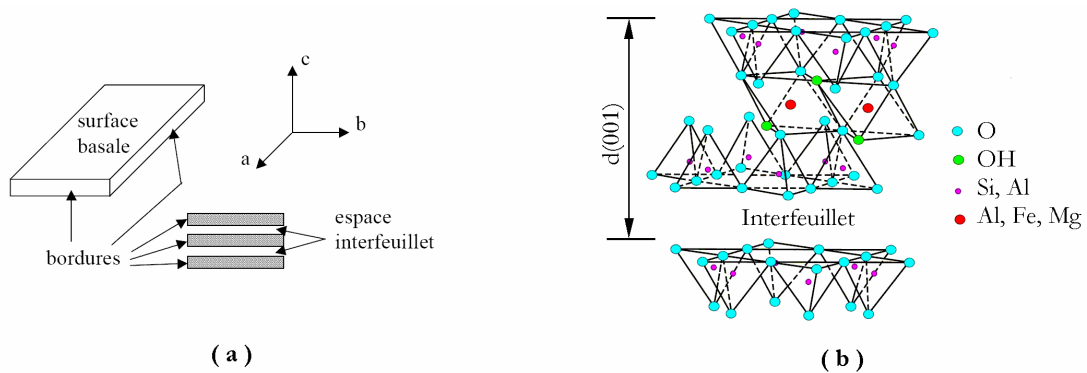


Fig. 1.2 : **a)** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets [Viallis-Terrisse (2000)].
b) Représentation schématique [Luckham et Rossi (1999)] de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" (figure 1.2.a). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillelet associé est d'environ 14 Å [Viallis-Terrisse (2000)]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire (fig. 1.2.b). Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'"argiles gonflantes", comme nous le verrons plus loin.

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de $7 \cdot 10^{-3} \text{ e}/\text{Å}^2$. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface [Viallis-Terrisse (2000)].

Pour les phyllosilicates, les espaces qui se trouvent entre les feuillets (figure 1.2) peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides dans le cas où les feuillets sont neutres et occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique

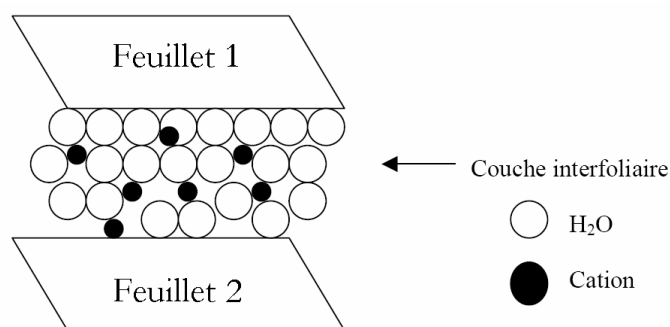


Fig. 1.3 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [Jozja (2003)].

[Pédro (1994)]. Ces cations peuvent être soit *secs* soit *hydratés*. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Dans le cas des smectites où les cations compensateurs sont hydratés avec la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourant à leur écartement, on parle de *minéraux expansibles*. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (Figure 1.3). On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa *Capacité d'Echange Cationique (CEC)* définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné. Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [Glaeser (1953)] :

i) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) : La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [Caillère *et al.* (1982)], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

ii) Les phénomènes de bordure (CEC externe) : Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront

directement liés au pH [Jozja (2003)]. Langmuir (1997) a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite.

En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [Viallis-Terrisse (2000)].

4 Microstructure de la bentonite

Pour comprendre la microstructure de la bentonite, nous présentons dans ce paragraphe une revue bibliographique sur la microstructure de la montmorillonite en prenant en considération les différents types de minerais et d'empilements de particules constituant l'argile en question. Cette démarche est motivée par : (i) la forte présence de la montmorillonite dans la littérature [Didier (1972) ; Luckham et Rossi (1999) ; Durán *et al.* (2000) ; Tombácz et Szekeres (2004)], (ii) le fait que les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés [Le Pluart (2002)] (iii) la bentonite en général, particulièrement celle étudiée ici, est constituée en grande partie par ce type de minerai.

En plus de leur facteur de forme exceptionnel [L/e généralement compris entre 100 et 1000 (fig.1.4)], les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX) [Pons (1980)], la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la figure 1.4 la présentation des différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par Le Pluart *et al.* (2004). Nous présentons donc dans cette partie les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle des montmorillonites.

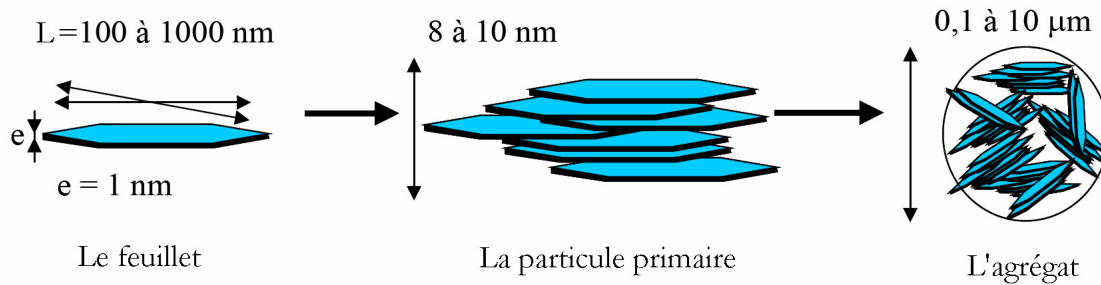


Fig. 1.4 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [Le Pluart *et al.* (2004)].

4.1 Le feuillet

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille [Le Pluart (2002)]. Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

4.2 La particule primaire

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements : (i) *Empilement ordonné* où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (plutôt pour les kaolinites ou illites). (ii) *Empilement semi-ordonné* (ou désordre translationnel). Dans ce cas, les feuillets successifs présentent des translations "semi-définies". Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres. (iii) *Empilement désordonné* (ou désordre

turbostratique). Dans ce cas, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [Pons (1980) ; Pédro (1994)].

Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules. Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin (1971) "particule primaire". La particule plus grossière, obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association de plusieurs particules primaires, a été désignée par les mêmes auteurs par le terme de "particule libre". La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale est particulièrement importante [Pons *et al.* (1982) ; Ben Rhaiem *et al.* (1986) ; Tessier (1984)]. Ces auteurs avaient été amenés à concevoir une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une légère désorientation les unes par rapport aux autres. Toujours dans le cas de la montmorillonite, Aylmore et Quirk (1971) avaient introduit la formation, par chevauchement face-face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable : les "domaines".

Si nous nous limitons à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique aux Rayons X des réflexions 001, à une dizaine de feuillets maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur (fig. 1.4). La taille des particules est à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [Mathieu-Sicaud et Mering (1951) ; Le Pluart (2002) ; Jozja (2003)].

D'autre part, la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique [Luckham et Rossi (1999)]. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan latéral mais sont tous perpendiculaires à la direction z [Didier (1972)]. Cela a été bien confirmé dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées en utilisant l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission [Pons *et al.* (1982) et (1987)]. Ces auteurs ont défini la particule comme étant un empilement parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement. Comme nous le verrons plus loin, ces particules constituent les "parois" du

réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon.

Dans la littérature, on trouve souvent des travaux sur des bentonites constituées par des minéraux non homogènes dites "interstratifiées" [Caillère *et al.* (1982) ; Laribi *et al.* (2005)]. Ces particules d'argile sont constituées par la superposition de feuillets qui sont : (i) soit de nature différente (illite-smectite, vermiculite-smectite, etc..), (ii) soit de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires comme le cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau, (iii) ou par la nature et le remplissage interfoliaire à la fois, comme le cas de l'illite-smectite avec des feuillets de smectite dans des états d'hydratation variables [Ben Rhaiem *et al.* (1986) ; Jozja (2003)].

Parmi ces minéraux, les interstratifiés illite/smectite sont les plus étudiés. On les trouve dans des bentonites couramment utilisées dans les boues de forage [Jozja (2003) ; M'bodj *et al.* (2004) ; Laribi *et al.* (2005)].

Dans le cas des minéraux interstratifiés, l'empilement se caractérise essentiellement par le mode de succession des feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan. Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés :

(i) *ségrégés* : une particule donnée présente des séquences AAABBB (figure 1.5.a). Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants, (ii) *Réguliers* : une particule donnée comporte des séquences ABABAB...AB (figure 1.5.b). Une période de surstructure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît ($d_T = d_A + d_B$). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à d_T , (iii) *Aléatoires* : tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment (figure 1.5.c). Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions (00l) irrationnelles [Mering (1949) ; Pédro (1994)] et leur interprétation est très délicate.

4.3 L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la figure. 1.4 [Le Pluart (2002)].

Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les

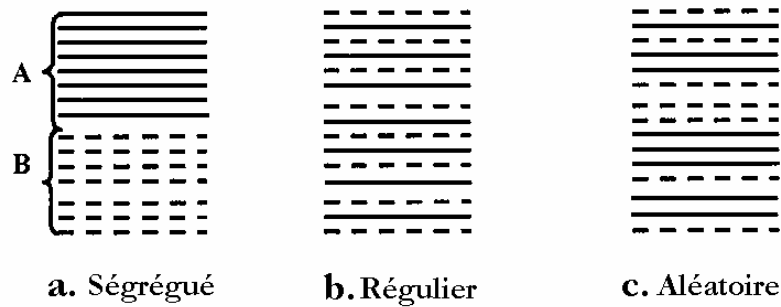


Fig. 1.5 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée

forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'*agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier (1975), en prenant pour référence les données de Mering et Oberlin (1971) et de Van Olphen (1963), portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules (détaillés plus loin) : l'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé *unité morphologique* ; le dernier niveau d'organisation est constitué par les *super-agrégats*, où se regroupent les agrégats.

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée. Il en résulte différents types de structuration comme, par exemple, dans le cas de la montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, même si elles sont relativement limitées du fait que les particules possèdent une certaine rigidité [Luckham et Rossi (1999) ; Jozja (2003)].

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. Touret *et al.* (1990) ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles (Figure 1.6) :

(i) *L'espace interfoliaire* sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.

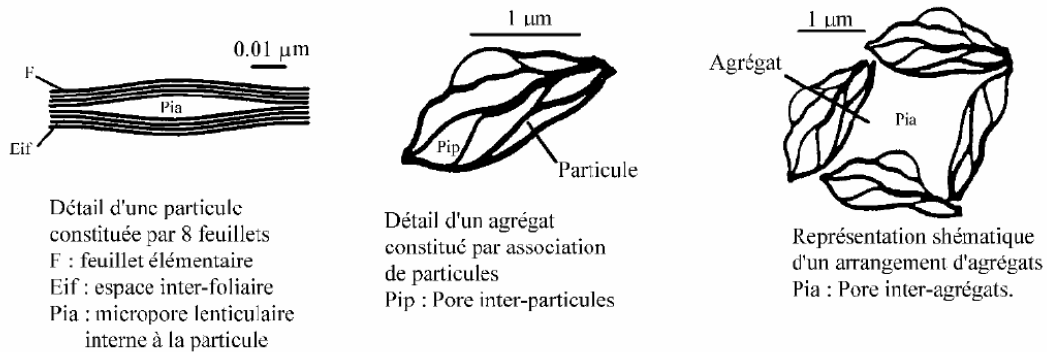


Fig. 1.6 : Les différents types d'espaces poraux [Touret *et al.* (1990)]

(ii) *L'espace interparticulaire* séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [Pusch (1982)]. Dans ce type d'espace, la double couche, qui sera traitée en détail plus loin, peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.

(iii) *L'espace interagrégat* a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche (fig. 1.6).

5 Le système bentonite-eau

Les particules de la bentonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets vont contribuer à accentuer les interactions bentonite-eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å [Touret *et al.* (1990)]. Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite.

Les particules sont séparées les unes des autres par une quantité d'eau, relativement importante, mais elles ne sont cependant pas indépendantes. Du fait de la très grande étendue des feuillets dans leur plan et des forces d'attraction interfeuille, il se forme des connections entre particules par rapprochement de deux zones de feuillets extérieurs à deux particules adjacentes, ou par interaction entre feuillets que l'on détaillera par la suite [Luckham et Rossi (1999)]. Comme cela a été expliqué plus haut, les particules ainsi connectées forment des

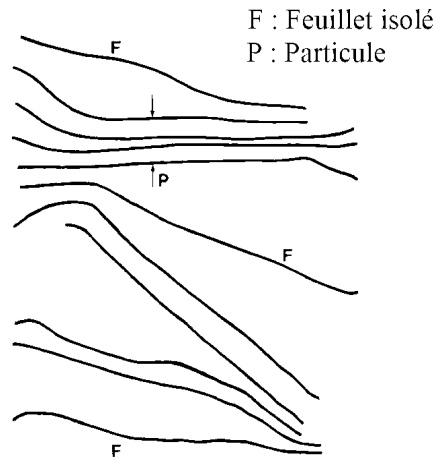


Fig. 1.7 : Représentation schématique de l'état gel [Jozja (2003)]

agrégats ou des super-agrégats suivant la densité des suspensions. Cette organisation est caractéristique de ce qu'on appelle "*milieu granulaire*".

Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, on désigne l'état de la bentonite hydratée sous le terme de "*gel*". Ces types de gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Å (figure 1.7). L'ensemble forme un réseau très souple, aux propriétés importantes de viscosité et de thixotropie [Glaeser (1953) ; Jozja (2003)].

5.1 Dispersion des feuillets

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

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

Le phénomène d'hydratation interfeuillelet augmente la distance entre les feuillets (distance basale) comme le montre la figure 1.8 [Luckham et Rossi (1999)]. Auparavant, des études par diffraction des rayons X réalisées sur des phyllosilicates hydratés sous pression relative

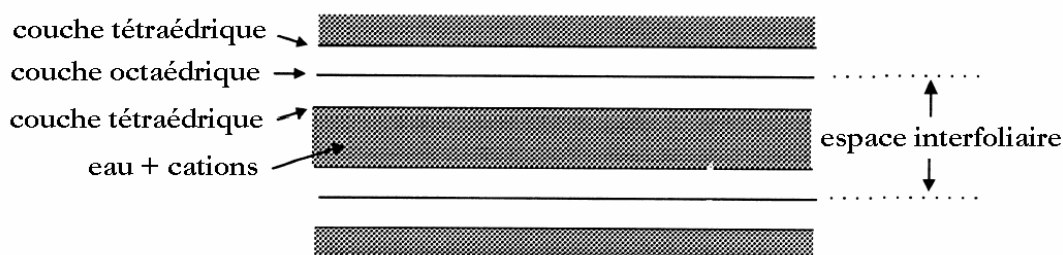


Fig. 1.8 : Représentation de l'espace interfoliaire (distance basale) entre deux feuillets de montmorillonite [Luckham et Rossi (1999)]

contrôlée ont montré que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes [Ben Brahim (1985)]. En outre, d'autres auteurs ont étudié la montmorillonite et ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6 ; 15,6 ; 18,6 ; 21,6 Å respectivement [Bradley *et al.* (1937) ; Mering (1949) ; Pons (1980) ; Ben Rhaiem *et al.* (1986), Bérend (1991)]. A ce stade et à des faibles états d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaires, le minerai de montmorillonite reste dans un état qu'on qualifie de solide hydraté [Pons *et al.* (1981) ; Ben Rhaiem *et al.* (1986)].

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

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Cela a été établi à travers une succession de travaux antérieurs effectués sur les phyllosilicates en général et la montmorillonite en particulier [Hendricks *et al.* (1940) ; Norrish (1954) ; Pons (1980) ; Ben Rhaiem *et al.* (1986) ; Bérend (1991)]. L'aptitude d'un phyllosilicate à s'hydrater se résume donc dans la concurrence entre : (i) l'énergie d'attraction des molécules d'eau qui se traduit par la somme des interactions eau-cations, eau-eau et eau-feuillets et (ii) l'énergie de cohésion interfeuillets qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets.

Par conséquent, lorsque la cohésion reste élevée, l'hydratation devrait être limitée à quelques couches d'eau. Le cas typique est la montmorillonite-Ca, pour laquelle l'énergie attractive est inférieure à l'énergie cohésive dès l'adsorption de la deuxième couche d'eau. Par contre, dans les systèmes où la cohésion interfeuillet devient très faible devant l'énergie attractive, le nombre de couches d'eau insérées peut devenir très élevé, conduisant, comme dans le cas de la montmorillonite-Na, à la dispersion des feuillets [Pons *et al.* (1981) ; Ben Rhaiem *et al.* (1986)]. Dans la littérature, on trouve une nomenclature bien spécifique à ces deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit des gonflements "cristallin" et "osmotique" [Norrish (1954) ; Didier (1972)] :

(i) *Gonflement cristallin* de la montmorillonite ou, également, du gonflement en présence d'eau vapeur. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9.6 à 20 Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets. Il est intéressant de noter qu'une montmorillonite, même séchée à 105°C, présente généralement une distance interfoliaire d'environ 12 Å, témoignant de la présence d'eau liée entre ses feuillets. L'amplitude du gonflement cristallin est liée à l'énergie d'hydratation des cations compensateurs. Dans le cas d'une montmorillonite-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce type de mécanisme. [Norrish (1954) ; Ben Rhaiem *et al.* (1986)].

(ii) *Gonflement osmotique*, appelé également gonflement "macroscopique" ou gonflement "libre". Il se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets. Au-delà de la deuxième couche d'eau adsorbée à la surface d'un feuillet, l'eau perd ses propriétés d'eau liée et devient de l'eau libre. Dans le cas de montmorillonite-Na, on parle du gonflement cristallin mais aussi du phénomène de gonflement osmotique. Ce dernier résulte de la formation d'une couche diffuse. L'épaisseur de celle-ci, qui dépend de l'ion considéré et des caractéristiques de la solution, peut atteindre 100 nm. La raison du gonflement osmotique est la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace interfeuillet) et externe, avec une concentration inférieure en Na^+ . Cause de la fixation électrostatique de Na^+ , cette différence ne peut être compensée que par une quantité supplémentaire d'eau entrant dans l'espace interfeuillets [Egloffstein (2001) ; Kozaki *et al.* (2005)].

5.2 Rôle des cations compensateurs

Le gonflement tel que nous venons de le décrire peut être qualifié d'idéal. Il n'est en fait observé que dans des conditions bien précises, dépendant du couple matériau-cation compensateur. Hendricks *et al.* (1940) se sont les premiers intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Ultérieurement, des études ont montré

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

Norrish (1954) a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant : Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ puis Cs^+ . Ce classement est bien logique à partir du moment où les cations Li^+ et Na^+ permettent d'obtenir une dispersion maximale alors que les cations Ca^{2+} et Cs^+ ne permettent qu'une hydratation limitée. Ce n'est que le K^+ qui pose un problème, tantôt il se comporte comme Na^+ et tantôt comme Ca^{2+} . Bien après ce travail, Faisandier (1997) montrés que le potassium provoque la formation d'un système hétérogène où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 10 Å). De plus, d'autres auteurs ont montré que la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [Bereket *et al.* (1997) ; Auboiroux (1998) ; Kozaki *et al.* (1999) ; (1999)].

6 Interactions dans une suspension aqueuse de bentonite

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

La stabilité des dispersions des suspensions colloïdales dépend fortement de la charge électrique existant à l'interface entre la particule et le milieu liquide. Les particules argileuses présentant une charge négative sur leurs surfaces extérieures [Caillère *et al.* (1982)], le scénario "idéal", où les particules argileuses sont dispersées dans l'eau, semble évident. Dans ce cas, les particules se repoussent entre elles à cause des forces électrostatiques. Elles n'ont donc aucune tendance à s'agglomérer et, par conséquent, la suspension demeure stable. Cependant, la réalité est beaucoup plus complexe, le caractère stable ou instable des suspensions aqueuses de

bentonite étant lié à la nature des cations compensateurs et aux dimensions et interactions entre les "doubles couches électriques" existant autour de chaque particule. Dans la littérature, la stabilité colloïdale des particules chargées se résume, en grande partie, à l'étude de la distribution des charges électriques sur les surfaces des particules argileuses hydratées (la double couche électrique) et à l'étude des différentes conditions de stabilité ou d'agrégation à travers la combinaison entre toutes les forces d'attraction et de répulsion dans le système (la théorie DLVO) [Luckham et Rossi (1999)]. Ces modèles (double couche électrique et la théorie DLVO) sont nécessaires à la compréhension des interactions entre feuillets qui vont permettre, à leur tour, la compréhension de la rhéologie des suspensions aqueuses de bentonite.

6.1 Double couche électrique

Les premières études sur la distribution de charges et le potentiel de l'interface solide/liquide ont été menées par Gouy (1910) et Chapman (1913). Ce modèle a été amélioré significativement par Stern (1924) et Grahame (1947). Ils considèrent que les ions ne sont plus des charges ponctuelles et que l'électrolyte n'est plus assimilé à un diélectrique homogène et ils ont introduit le concept d'adsorption des ions à la surface des particules.

La théorie de Gouy-Chapman prévoit une décroissance exponentielle du potentiel électrique Ψ en fonction de la distance x (fig. 1.9) suivant l'équation 1.1 :

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (1.1)$$

Avec : ψ_0 , le potentiel à la surface et κ^{-1} l'épaisseur de la double couche où :

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

F constante de Faraday, c_i la concentration en électrolyte, z_i la valence des ions, ϵ_0 la constante diélectrique du milieu, R la constante des gaz [1 atm/mol K] et T la température absolue [K].

On note que l'expression (1.1) est valable uniquement pour une certaine distance de la surface chargée. Dans ce cas, le potentiel est relativement faible et diminue exponentiellement. On remarque, à partir de l'expression (1.2), que l'épaisseur de la couche électrique est régie principalement par la concentration en électrolyte de la solution et par la valence des ions présents. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche sera comprimée. Ce phénomène est schématisé sur la Figure 1.9 [Luckham et Rossi (1999)].

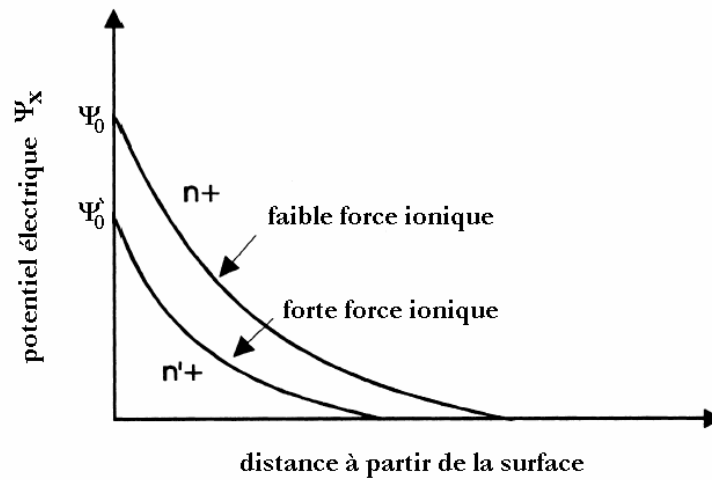


Fig. 1.9 : Représentation schématique de la chute du potentiel de surface Ψ_x et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique [Luckham et Rossi (1999)].

Les études qui ont succédé les travaux de Stern (1924) et Grahame (1947) n'ont que peu modifié la modélisation de la couche électronique. La figure 1.10 représente une schématisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile. Il s'agit d'une reproduction du diagramme proposé par Li *et al.* (2003) que nous avons modifié en tenant compte de la description proposée par Güven et Pollastro (1992). C'est une représentation de synthèse de la double couche électronique décrite en terme de plans de molécules d'eau et de contre-ions.

On remarque sur la même figure (fig. 1.10) que la présence des charges négatives à la surface d'une particule argileuse affecte la distribution ionique dans la région interfaciale entre la particule et l'eau. Il en résulte une augmentation de la concentration en contre-ions près de la surface ainsi que l'apparition d'une double couche électrique autour de chaque particule.

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

La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est appelée plan externe de Helmholtz. Le plan qui suit est le plan de cisaillement ou encore plan de glissement [Güven et Pollastro

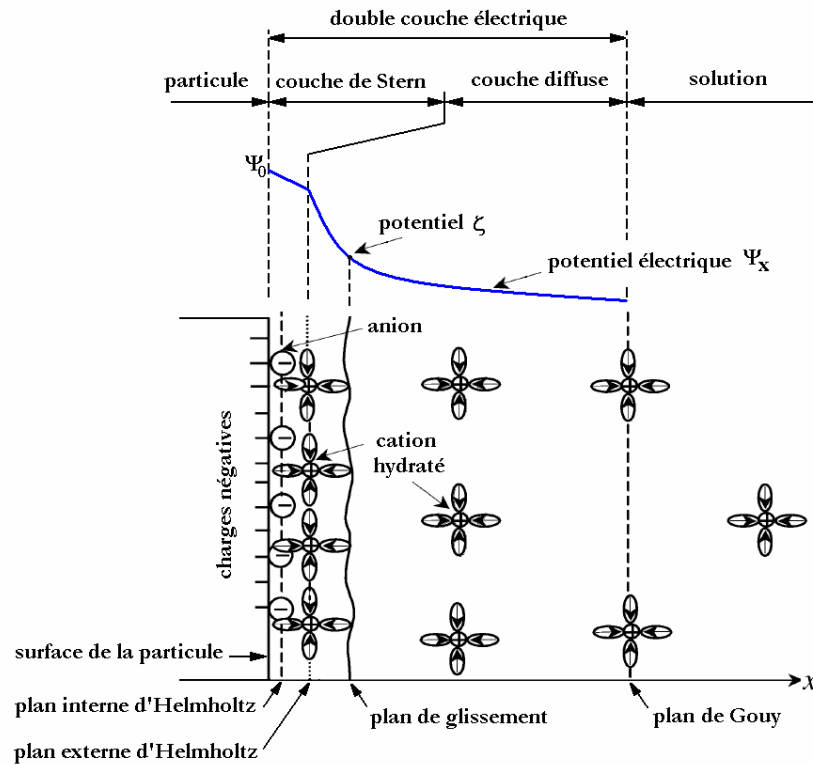


Fig. 1.10 : Sémantisation de la structure multicouche de l'interface eau-argile.

La double couche électrique et l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule [suivant Güven et Pollastro (1992) et Li *et al.* (2003)].

(1992) ; Besq (2000)]. L'ensemble de la couche de Stern et la couche diffuse constitue la double couche électrique de la particule en suspension. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface et décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la particule. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions, repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations va créer un potentiel électrique. Nous avons représenté schématiquement l'évolution de la concentration en ions, et celle du potentiel électrique (Ψ_x), en fonction de la distance à la surface de la particule sur la figure 1.10 [Güven et Pollastro (1992) ; Li *et al.* (2003)].

Le potentiel électrique vaut Ψ_0 à la surface de la particule et décroît linéairement dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au plan de glissement est appelée "potentiel ζ " (potentiel Zêta). C'est la seule valeur accessible expérimentalement (zêtamètre). Dans la pratique, on confond souvent le potentiel ζ (localisé au niveau du plan de glissement) avec le potentiel de Stern (Ψ_δ) qu'on localise au plan externe de Helmholtz (figure 1.10) [Grahame (1947) ; Luckham et Rossi (1999) ; Le Pluart (2002)]. Au-delà du plan de Helmholtz, le potentiel électrique décroît exponentiellement selon la théorie de Gouy (1910)-Chapman

(1913). A une distance infinie du feuillet, le potentiel électrique peut s'annuler pour que l'électroneutralité soit respectée dans la solution.

Du point de vue pratique, c'est au potentiel zêta qu'on s'intéresse le plus (coulomb/m²). À l'inverse d'autres caractéristiques physiques (forme, taille, surface spécifique) ou chimiques (formule, ...), le potentiel zêta n'est pas figé. Il présente la particularité de varier en fonction de l'environnement de la particule. Dans la littérature [Luckham et Rossi (1999)], ce potentiel électrique est lié au plan de glissement (fig. 1.10). Lorsque la particule bouge dans le milieu (sous l'influence d'un flux provoqué ou du mouvement Brownien), on considère que la structure de la couche de Stern restera stable. C'est au niveau du plan de glissement que les particules interagissent réellement entre elles et c'est à ce niveau que l'on mesure le potentiel zêta. En fait, la littérature contient des articles très divergents concernant la position du plan de glissement (plan du potentiel zêta) dans la couche diffuse du colloïde. Le point de vue général est que la position du potentiel zêta est limitée dans la double couche diffuse et est très près du plan externe de Helmholtz (appelé aussi plan de Stern) [Besq (2000)].

Récemment, Li *et al.* (2003) ont mis en cause cette définition en se basant toujours sur la théorie de Gouy-Chapman mais également sur des résultats expérimentaux de la littérature. D'après ces auteurs, la position réelle du potentiel zêta est limitée dans la couche diffuse sur le plan de Gouy (fig. 1.10).

6.2 La théorie DLVO

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

i) Mouvement Brownien et diffusion : Ce type de force est caractérisé par l'ensemble des mouvements aléatoires qui tendent à éloigner de leur position initiale les particules solides en suspension dans un fluide. Ce phénomène est issu de l'agitation thermique des molécules du fluide qui entrent en collision avec les particules solides.

ii) Forces de répulsion de Born : Elles proviennent lorsque les particules sont séparées par de courtes distances (0.1 nm). Elles résultent de l'impossibilité de recouvrement des nuages électroniques et ont pour rôle d'empêcher un contact trop étroit entre les particules et, de ce fait, génèrent un potentiel d'interaction assez important.

iii) Forces de Van der Waals : Ces forces d'attraction résultent des fluctuations thermodynamiques du champ électromagnétique à l'intérieur et autour des particules. Elles sont liées aux interactions entre dipôles fluctuants. Même les atomes ou les molécules non polaires possèdent un dipôle instantané créé par le mouvement des électrons. Ce dipôle génère un champ électrique qui polarise n'importe quel atome environnant devenant alors un dipôle induit. L'interaction entre ces deux dipôles crée une force attractive instantanée dont la moyenne temporelle n'est pas nulle. La portée de ce type de force est relativement grande ($\approx 10\text{nm}$).

iv) Forces osmotiques (répulsion de la double couche) : Ce sont les forces de répulsion provenant du rapprochement de deux surfaces chargées de même signe (leur double couche est de même signe également). Les principaux paramètres de cette force sont le potentiel de surface (Ψ_0), la concentration en électrolyte et la valence des ions. L'énergie répulsive définie par ces paramètres conduit à une barrière d'énergie limitant l'agrégation des particules.

v) Forces de solvatation et d'interactions stériques : Puisque les modèles classiques utilisés pour décrire les forces de Van der Waals et les forces osmotiques ne tiennent pas compte de la taille des molécules du solvant et donc, de la nature discrète du milieu de séparation des particules aux courtes distances, le solvant (l'eau) ne peut être considéré simplement comme une phase continue. Par sa structure spécifique et ses propriétés, l'eau interagit spécifiquement avec la surface et les ions (effet stériques et physicochimiques) [Güven et Pollastro (1992)]. Un type particulièrement important d'interaction "stérique" sera traité dans le troisième chapitre. Il s'agit de particules argileuses ayant adsorbé des polymères.

La courbe force-distance entre deux particules résulte de la combinaison de toutes les forces précitées. Elle permet de connaître les conditions de stabilité ou d'agrégation irréversible. Une analyse théorique des interactions entre particules colloïdales a été développée par Derjaguin et Landau (1941) et Verwey et Overbeek (1948). Le modèle développé ("DLVO" comme initiales des noms des auteurs) décrit les interactions entre colloïdes comme une compétition des forces répulsives développées par les doubles couches électriques et les forces attractives de Van der Waals. Il permet de rendre compte quantitativement de la stabilité d'un grand nombre de systèmes colloïdaux dont les systèmes eau-bentonite.

Nous avons reproduit sur la figure 1.11 une représentation typique de l'énergie potentielle totale d'interaction en fonction de la distance entre particules [Luckham et Rossi (1999)]. Le potentiel répulsif (V_R) est créé par les interactions entre les doubles couches électriques de deux particules s'approchant l'une de l'autre. Suivant la théorie de la double couche diffuse, le

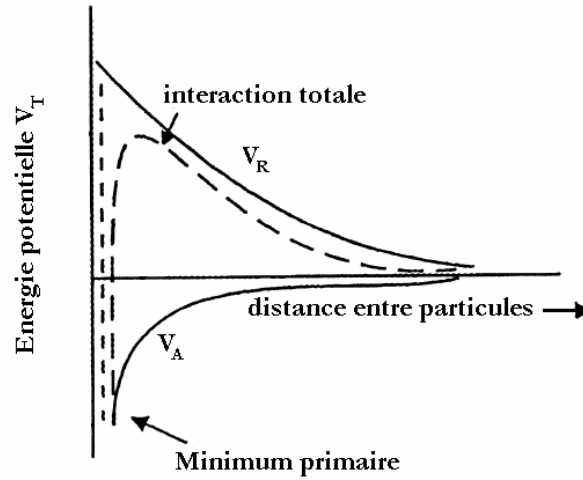


Fig. 1.11 : Energie d'interaction totale en fonction de la distance interparticulaire [Luckham et Rossi (1999)].

potentiel répulsif V_R décroît exponentiellement lorsqu'on augmente la distance entre particules suivant la relation [Luckham et Rossi (1999)] :

$$V_R = \frac{64 \rho k_B T}{\chi} \left(\tanh \frac{z e \Psi_S}{4 k_B T} \right) e^{-\kappa H} \quad (1.3)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 \rho z^2}{\varepsilon_0 k_B T}} \quad (1.4)$$

où ρ est la densité de contre-ions, k_B la constante de Boltzman, T la température absolue, Ψ_S le potentiel de Stern, H la distance entre les centres des deux particules, e la charge de l'électron et χ la longueur réciproque de Debye.

On note que cette théorie considère que les particules ne sont pas hydratées et qu'il n'y a donc pas de force répulsive additionnelle quand deux particules s'approchent en milieu aqueux. Il semble cependant que pour des montmorillonites sodiques par exemple, l'expression de l'interaction totale entre les feuillets doit prendre en compte une force de répulsion à faible distance due aux cations hydratés partiellement liés et une force répulsive à plus grande distance due aux ions hydratés de la double couche [Keren *et al.* (1988)].

Le deuxième potentiel est attractif (V_A). Il est dû aux forces de Van der Waals. Dans les systèmes colloïdaux, les forces de dispersion de London (forces attractives dues à des dipôles instantanés que créent les fluctuations des nuages électroniques des atomes) représentent la quasi-totalité des forces attractives de Van der Waals [Luckham et Rossi (1999)] :

$$V_A = -\frac{A}{12\pi} \left(\frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H+2t)^2} - \frac{1}{(H+t)^2} \right) \quad (1.5)$$

Où A est la constante de Hamaker qui dépend de la nature du matériaux des particules, H la distance entre les surfaces et t l'épaisseur du feuillet d'argile.

La somme des potentiels attractifs (V_A) et répulsifs (V_R) est donnée par l'équation suivante :

$$V_T = V_R + V_A \quad (1.6)$$

Le potentiel total V_T peut avoir différents profils en fonction de la concentration en électrolyte et de la température de la suspension. Ces deux paramètres vont conditionner la stabilité de la suspension et son mode de floculation ou de coagulation. L'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour trois cas typiques est schématisée sur la figure 1.12 [Yang *et al.* (1997) ; Luckham et Rossi (1999)]. Sur cette figure, a représente le rayon d'une particule et r la distance au centre de la particule. On a représenté les trois paramètres qui permettent de définir la stabilité de la suspension. Ces paramètres sont : Ψ_{\max} potentiel primaire maximum, Ψ_{\min} potentiel primaire minimum et Ψ_{\sec} potentiel secondaire minimum. La hauteur de la barrière énergétique ($\Psi_{\max} - \Psi_{\min}$) détermine la stabilité de la suspension.

Sur la Figure 1.12, on distingue trois cas de stabilités suivant l'intensité des forces ioniques : (i) *Pour de faibles forces ioniques* (cas A) et pour un potentiel de surface élevé, le potentiel répulsif est supérieur au potentiel attractif. Les particules se repoussent mutuellement et la suspension est dans un état de dispersion stable. Plus le maximum primaire Ψ_{\max} est élevé, plus la suspension est stable. (ii) *Pour des forces ioniques modérées* (cas B), la courbe présente un maximum primaire Ψ_{\max} et un minimum secondaire Ψ_{\sec} . Lorsque les particules sont localisées dans ce minimum secondaire, elles sont en équilibre et sont floculées. L'état de floculation est réversible lorsque le minimum secondaire n'est pas très profond : $(-\Psi_{\sec}/k_B T) \approx 1$. Par contre, si $(-\Psi_{\sec}/k_B T) > 20$, le minimum secondaire est beaucoup plus profond et la suspension est fortement floculée. (iii) *Pour des forces ioniques élevées* (cas C), La courbe ne présente plus de maximum. Les particules floculent très rapidement et de façon irréversible. La distance entre particules correspond alors au minimum primaire Ψ_{\min} . La suspension est dans un état de coagulation.

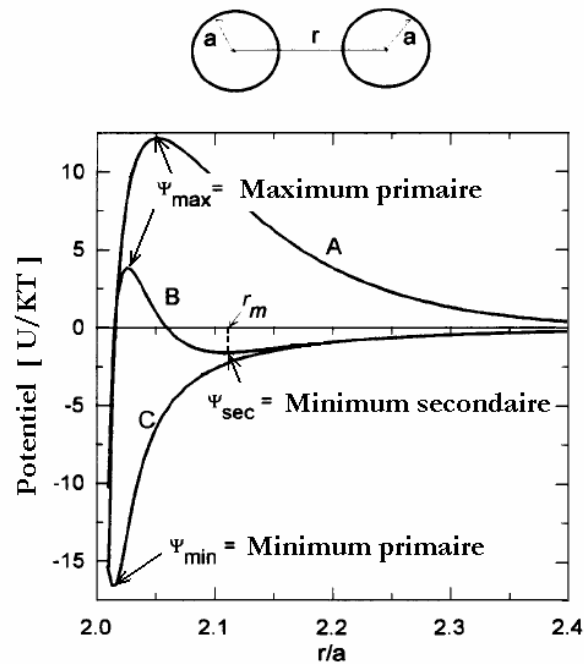


Fig. 1.12 : Schématisation de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour des dispersions : stable (A), floculé (B) et coagulé (C) [Yang *et al.* (1997)].

6.3 Types d'associations des particules

Après avoir détaillé les paramètres gérant l'état des particules de bentonite en milieu aqueux en tant que colloïdes, nous allons maintenant détailler les modes d'associations adoptés par ces particules argileuses dans les états d'agrégation et de floculation.

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

En terme de concentration d'argile et lorsque cette dernière est faible (suspension très diluée), les particules de bentonite ne se présentent pas associées. Cet état stable est expliqué par l'absence d'interaction entre les particules car les doubles couches électroniques des feuillets se repoussent mutuellement. La dispersion stable, correspondant à un minimum d'énergie libre, se présente sous forme de feuillets individuels ou de très fines particules primaires [Callaghan et Ottewill (1974)]. Pour de plus fortes concentrations en argile, trois différentes formes

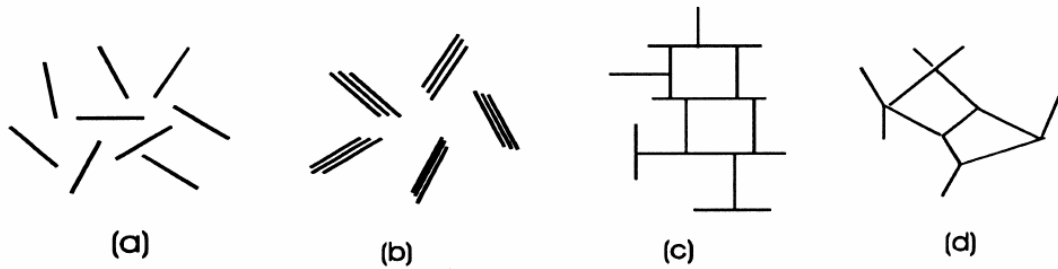


Fig. 1.13 : Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension :
(a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord
[d'après Van Olphen (1964)]

d'association des particules peuvent prendre place lors de la floculation de la suspension. Ces différents modes d'organisation ont été décrits par Van Olphen (1964). Ils sont reproduits schématiquement sur la figure 1.13.

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

Sur la figure 1.13, Van Olphen (1964) a distingué quatre différents modes d'association de particules argileuses :

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

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

c) et d) Organisations bord-face et bord-bord : Les bords des feuillets de montmorillonite sont des liaisons rompues de silice et d'alumine. Ils présentent un caractère amphotère, c'est à dire que

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

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

Selon Norrish (1954), ces bords de feuillets sont des zones qui présentent un potentiel électrostatique minimal, ce qui favorise la floculation. M'Ewen et Pratt (1957) utilisent cette explication pour proposer une structure en trois dimensions où les feuillets sont liés par les bords et où les faces se repoussent. Cette structure, présentée sur la Figure 1.14.a permet, selon ces auteurs, de retenir une grande quantité d'eau (à base d'interactions bord-bord) et de valider les résultats expérimentaux observés en gonflement.

A côté de cela, d'autres auteurs, tels Vali et Bachmann (1988) défendent le modèle de bandes initialement proposé par Weiss et Frank (1961). A partir d'observations en microscopie électronique et de caractérisations rhéologiques, l'existence d'un réseau tridimensionnel d'agrégats en forme de feuillets a été mise en évidence. Ces agrégats seraient composés de feuillets agglomérés par des interactions face-face mais avec un recouvrement partiel de leurs surfaces respectives. La flexibilité des feuillets permet dans ce cas d'obtenir un réseau

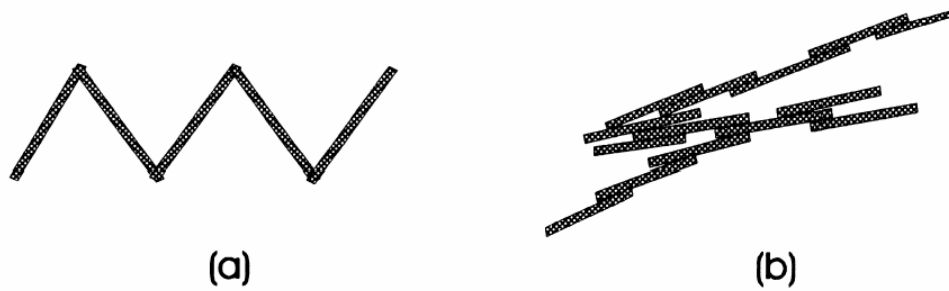


Fig. 1.14. Représentation schématique **a)** de l'organisation proposée par M'Ewen et Pratt (1957) ; **b)** en deux dimensions du "modèle de bandes" proposé par Weiss et Frank (1961).

tridimensionnel. Ce type d'organisation est représenté schématiquement sur la figure 1.14.b. En même temps, Brandenburg et Lagaly (1988) ont confirmé la probabilité de l'existence d'une telle structure pour des pH alcalins, mais ils n'ont pas remis en cause l'existence de la structure en château de cartes pour des valeurs de pH acides.

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

Concernant la structuration des suspensions de montmorillonite, De Kretser *et al.* (1998) concluent à une orientation aléatoire des feuillets en association bord-bord lors de la floculation et en association face-face lors de l'agrégation. Selon eux, l'association bord-face ne se produit pas. Pignon *et al.* (1998) ont caractérisé, en combinant différentes techniques d'analyse, la structure de gel de kaolinite à différentes échelles. Ils ont montré l'existence de zones organisées de quelques dizaines de nanomètres qui se combinent pour former des

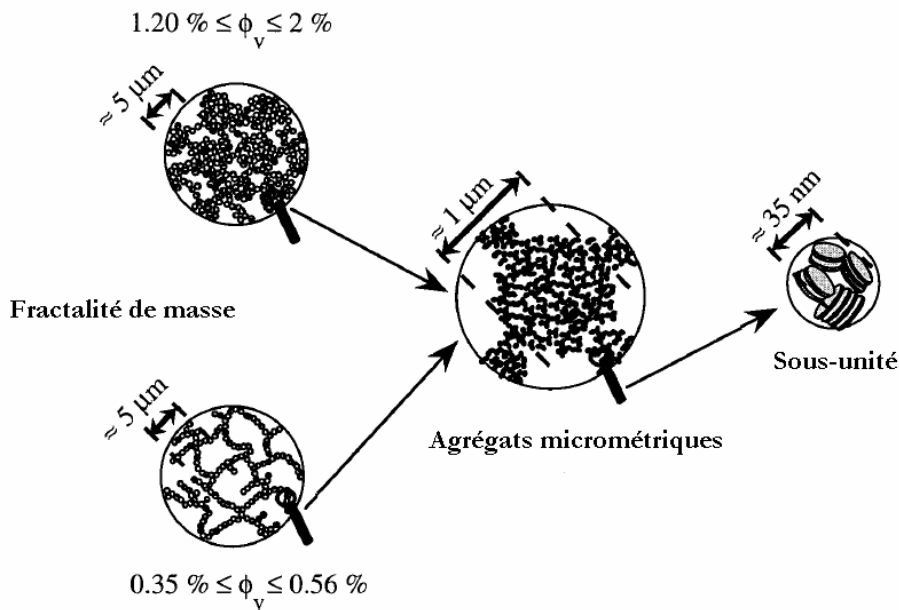


Fig. 1.14 : Représentation schématique multi-échelle de la structure fractale des gels de kaolinite, d'après Pignon *et al.* (1998)

agrégats denses de tailles microniques. A plus grande échelle, ces agrégats microniques sont liés et forment une structure tri-dimensionnelle continue, qui présente un comportement fractal et qui donne à ces gels leur structure. L'approche fractale de cette structure multi-échelle est représentée schématiquement sur la figure 1.15. Ces auteurs ont montré qu'aux alentours de la transition sol-gel, c'est-à-dire entre un taux volumique de 0,35 et 0,56% pour la kaolinite, le gel adopte une structure fibreuse et, pour des concentrations supérieures, au-dessus de 1,2% en volume, la structure du gel est hétérogène et comporte des zones denses et des zones moins denses en agglomérats.

En faisant référence à des travaux récents [Brandenburg et Lagaly (1988); Khandal et Tadros (1988) ; Benna *et al.* (1999) ; Abend et Lagaly (2000) ; Durán *et al.* (2000) ; Ramos-Tejada *et al.* (2001) ; Tombácz et Szekeres (2004)] et pour des pH élevés, on peut adopter l'hypothèse de la formation d'une structure tri-dimensionnelle ouverte, où les liaisons face-face sont favorisées. Comme nous le verrons dans les prochains chapitres, nous avons nous même adopté ce point de vue pour expliquer la structure gel de la bentonite en solution aqueuse puisque le pH de nos suspensions varie autour de 10 [Bekkour *et al.* (2005) ; Benchabane et Bekkour (2006)].

Bibliographie

- Abend, S. and G. Lagaly, "Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions" *Appl. Clay Sci.* **16**, 201-227 (2000).
- Auboiroux, M., "Affinité de différents cations métalliques (Co²⁺, Ni²⁺, Cu¹⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications.," **Thèse** de l'Université de d'Orléans (1998).
- Aylmore, L. and J. P. Quirk, "Domains and quasicrystalline regions in clay systems" *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.* **35**, 652-654 (1971).
- Bekkour, K., M. Leyama, A. Benchabane and O. Scrivener, "Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study" *J. Rheol.* **49**, 1329-1345 (2005).
- Ben Brahim, J., "Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à deux couches d'eau de la beidellite Na," **Thèse** de doctorat de l'Université d'Orléans (1985).
- Ben Rhaiem, H., D. Tessier and C. H. Pons, "Comportement hydrique et evolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques" *Clay Minerals* **21**, 9-29 (1986).
- Benchabane, A. and K. Bekkour, "Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions" *Rheol. Acta* **45**, 425-434 (2006).
- Benna, M., N. Kbir-Arighuib, A. Magnin and F. Bergaya, "Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 442-455 (1999).
- Bereket, G., A. Z. Arog and M. Z. Ozel, "Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite" *J. Colloid Interface Sci.* **187**, 338-343 (1997).
- Bérend, I., "Mécanismes d'hydratation des montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inférieures à 0.95," **Thèse** d'Université (Institut National Polytechnique de Lorraine) (1991).
- Besq, A., "Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil," **Thèse** de doctorat de l'Université de Poitiers (2000).
- Bonifas, J. L., "Contribution à l'étude de la viscosité de suspensions de bentonite," **Thèse** de doctorat de l'ULP (1998).
- Bradley, W. F., R. E. Grim and G. F. Clark, "A study of the behavior of montmorillonite on wetting" *Zeitschrift für Kristallographie* **97**, 260-270 (1937).
- Brandenburg, U. and G. Lagaly, "Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions" *Appl. Clay Sci.* **3**, 263-279 (1988).
- Brindley, G. W., "Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates." *Clays and Clay Minerals* **14**, 27-34. (1966).

- Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, **Tomes 1 et 2**, 184p et 189p (1982).
- Callaghan, I. C. and R. H. Ottewill, "Interparticle forces in montmorillonite gels" Faraday Discussions of the Chemical Society **57**, 110 -118 (1974).
- Chapman, D. L., "A contribution to the theory of electrocapillarity" Philos. Mag. **6**, 475-481 (1913).
- Corvisier, P., "Ecoulement de fluides thixotropes dans des conduites droites ou présentant des singularités," **Thèse** de doctorat de l'Université Henri Poincaré (2001).
- Darley, H. C. H. and G. R. Gray, "Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids" 5th edn., Gulf Publ. Co., TX, USA, 643pp (1988).
- De Kretser, R. G., P. J. Scales and D. V. Boger, "Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions" Colloids Surf. A **137**, 307-318 (1998).
- Derjaguin, B. V. and L. Landau, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes" Acta Physico-chemica (URSS) **14**, 633-662 (1941).
- Didier, G., "Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision," **Thèse** de l'Université Claude Bernard, Lyon (1972).
- Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions" J. Colloid Interface Sci. **229**, 107-117 (2000).
- Egloffstein, T. A., "Natural bentonites--influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs" Geotextiles and Geomembranes **19**, 427-444 (2001).
- Faisandier, K., "Analyse multi-échelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement," **Thèse** de l'Université de d'Orléans (1997).
- Faisandier, K., C. H. Pons, D. Tchoubar and F. Thomas, "Structural organization of Na- and K-montmorillonite suspensions response to osmotic and thermal stresses" Clays and Clay Minerals **46**, 636-648 (1998).
- Glaeser, R., "Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables,," **Thèse** de doctorat d'état de Université Paris VI (1953).
- Gouy, M. G., "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte" J. Phys. Radium (Paris) **9**, 457-468 (1910).
- Grahame, D. C., "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity" Chem. Rev. **41**, 441-501 (1947).
- Güven, N. and R. M. Pollastro. Clay-water interface and its rheological implications, vol. 4. *CMS Workshop Lectures. The Clay Minerals Society. Boulder, Colorado, USA* 1992.
- Hendricks, S. B., R. A. Nelson and L. T. Alexander, "Hydration Mechanism of the Clay Mineral Montmorillonite Saturated with Various Cations" J. Am. Chem. Soc. **62**, 1457-1464 (1940).
- Jozja, N., "Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." **Thèse** de doctorat de l'Université d'Orléans (2003).
- Keren, R., I. Shainberg and E. Klein, "Settling and flocculation value of Na-montmorillonite particles in aqueous media" Soil Sci. Soc. Am. J. **52**, 76-80 (1988).

- Khandal, R. K. and T. F. Tadros, "Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interf. Sci.* **125**, 122-128 (1988).
- Kozaki, T., H. Sato, S. Sato and H. Ohashi, "Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite" *Engineering Geology* **54**, 223-230 (1999).
- Kozaki, T., A. Fujishima, N. Saito, S. Sato and H. Ohashi, "Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite" *Engineering Geology* **81**, 246-254 (2005).
- Krishna Mohan, K., M. G. Reed and H. Scott Fogler, "Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines" *Colloids Surf. A* **154**, 249-257 (1999).
- Langmuir, D., "Aqueous Environmental Geochemistry" Prentice Hall, 600p (1997).
- Laribi, S., J.-M. Fleureau, J.-L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib, "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol. Acta* **44**, 262-269 (2005).
- Le Pluart, L., "Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux," **Thèse** de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- Le Pluart, L., J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J.-F. Gerard, "Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors" *Appl. Clay Sci.* **25**, 207-219 (2004).
- Leyama, M., "Etude de l'écoulement des suspensions de bentonite," **Thèse** de doctorat de l'ULP (2001).
- Li, H., S. Wei, C. Qing and J. Yang, "Discussion on the position of the shear plane" *J. Colloid and Interface Science* **258**, 40-44 (2003).
- Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 43-92 (1999).
- M'Ewen, M. B. and M. I. Pratt, "The gelation of montmorillonite" *Trans. Faraday Soc.* **53**, 535-547 (1957).
- Mathieu-Sicaud, A. and J. Mering, "Etude au microscope de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations" *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* **74**, 439-455 (1951).
- M'bodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan" *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 675-684 (2004).
- Mc Kenzie, R. C., "The classification of soil silicates and oxydes" in "Soil Components (Inorganic Components)". Giesekeing J. E. eds. Spring-Verlag, **vol. 2**, New York, Berlin, Heidelberg, 1-25 (1975).
- Mering, J., "On the hydration of montmorillonite" *Trans. Faraday Soc.* **42B**, 205-219 (1946).
- Mering, J., "L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée." *Acta Cryst.* **2**, 371-377 (1949).
- Mering, J. and G. Pedro, "Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1." *Bulletin du groupe français des argiles* **21**, 1-30 (1969).
- Mering, J. and A. Oberlin, "The smectites" in "The Electron-Optical Investigation of Clays". J. A. Gard Eds., Mineralogical Society, London. p195 (1971).
- Norrish, K., "The swelling of montmorillonite" *Disc. Faraday Soc.* **18**, 120-134 (1954).
- Pédro, G., "Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)". Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p, 47-64 (1994).

- Pignon, F., A. Magnin and J.-M. Piau, "Thixotropic behavior of clay dispersions: Combinations of scattering and rheometric techniques" *J. Rheol.* **42**, 1349-1373 (1998).
- Pons, C. H., "Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron," **Thèse** de doctorat de L'Université d'Orléans (1980).
- Pons, C. H., F. Rousseaux and D. Tchoubar, "Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites; I, Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température" *Clay Minerals* **16**, 23-42 (1981).
- Pons, C. H., F. Rousseaux and D. Tchoubar, "Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites; II, Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température" *Clay Minerals* **17**, 327-338 (1982).
- Pons, C. H., H. Ben Rhaiem, D. Tessier and C. Clinard, "Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux" dans "Micromorphologie des sols, Proc. VII Int. Meet. Micromorphology", 37-42 (1987).
- Pusch, R., "Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite" *Can. Geotech. J.* **19**, 381-387 (1982).
- Ramos-Tejada, M. M., F. J. Arroyo, R. Perea and J. D. G. Durán, "Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degree of flocculation" *J. Colloid Interface Sci.* **235**, 251-259 (2001).
- Rand, B., E. Pekenc, J. W. Goodwin and R. Smith, "Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **76**, 225-235 (1980).
- Stern, O., "Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht" *Zeit. Elektrochem.* **30**, 508-16 (1924).
- Swartzen-Allen, S. L. and E. Matijevic, "Surface and colloid chemistry of clays" *Chem. Rev.* **74**, 385-400 (1974).
- Tessier, D., "Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Application à l'étude de 4 pâtes argileuses "calciques" en voie de dessiccation," **Thèse** ingénieur CNAM, Paris (1975).
- Tessier, D., "Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation," **Thèse** de doctorat de l'Université de Paris VII (1984).
- Tombácz, E. and M. Szekeres, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes" *Appl. Clay Sci.* **27**, 75-94 (2004).
- Touret, O., C. H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy, "Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau" *Clay Minerals* **25**, 217-233 (1990).
- Vali, H. and L. Bachmann, "Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions" *J. Colloid Interf. Sci.* **126**, 278-291 (1988).
- Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" Ed. Inter science, New York (1963).
- Van Olphen, H., "Internal mutual flocculation in clay suspension" *J. Colloid Interf. Sci.* **19**, 313-322 (1964).
- Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" Willey, New York (1977).
- Verwey, E. J. W. and J. T. G. Overbeek. Theory of the stability of lyophobic colloids. *Elsevier, Amsterdam, The Netherlands* 1948.

- Viallis-Terrisse, H., "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.," **Thèse** de doctorat de l'Université de Bourgogne (2000).
- Weiss, A. and R. Frank, "Über den Bau der Gerüste in thixotropen Gelen" Z. Naturforsch **16b**, 141-142 (1961).
- Yang, M., C. M. Neubauer and H. M. Jennings, "Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions : Review and results from paste" Advanced Cement Based Materials **5**, 1-7 (1997).

Chapitre II

Rhéologie des suspensions de bentonite

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Notions utiles | 39 |
| 1.1 | Viscosité | 39 |
| 1.2 | Modèles rhéologiques | 42 |
| 2 | Techniques de mesures rhéologiques | 44 |
| 2.1 | Problème d'évaporation | 46 |
| 2.2 | Glissement aux parois | 46 |
| 2.3 | Inertie de l'outil rotatif | 47 |
| 3 | Caractérisation rhéologique du système eau-bentonite | 48 |
| 3.1 | Comportement d'écoulement | 48 |
| 3.2 | Viscoélasticité | 51 |
| 3.3 | Thixotropie | 59 |
| 3.4 | Contrainte seuil | 61 |
| 3.5 | Facteurs d'influence sur la rhéologie des suspensions | 62 |
| | Bibliographie | 63 |

Le terme "rhéologie" signifie l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière. Cette définition a été acceptée lorsque la société américaine de rhéologie a été fondée en 1929 [SOR (1930)]. Elle est apparue pour palier l'impuissance de la théorie de l'élasticité et de la mécanique des fluides à décrire les propriétés de matériaux intermédiaires entre solide et liquide. [Ferguson et Kemblowski (1991)] ; Couarraze et Grossiord (2000)]. Comme nous le verrons dans ce chapitre, les suspensions de bentonite ont aussi un comportement intermédiaire (non newtonien). Dans ce cas, la caractérisation mécanique de ces suspensions se résume dans l'étude de la rhéologie du système (eau-bentonite) en décrivant mathématiquement le comportement "macroscopique" observé.

Dans ce chapitre, nous commençons d'abord par quelques notions utiles de rhéologie, puis nous présentons les techniques usuelles de mesures rhéologiques. La dernière partie sera consacrée à l'étude du comportement rhéologique des suspensions de bentonite à travers la littérature.

1 Notions utiles

La rhéologie consiste à déterminer la relation qui relie la contrainte de cisaillement au taux de déformation. Cette relation peut être linéaire ou non-linéaire dans le cas d'un fluide complexe comme une suspension de bentonite. Ces fluides complexes dits "non-newtonien" sont caractérisés différemment, soit parce que la viscosité n'est pas constante, mais dépend du cisaillement, soit parce qu'il apparaît des termes diagonaux dans le tenseur des contraintes qui sont le signe d'effets élastiques (viscoélasticité).

Dans cette partie, nous exposons les notions de base, avec comme objectif la compréhension de la rhéologie des suspensions argileuses. Nous exposons les grandeurs fondamentales de la rhéologie, quelques modèles rhéologiques et nous introduisons la viscoélasticité des matériaux.

1.1 Viscosité

Dans le cadre de la mécanique des milieux continus, la distribution des contraintes et des déformations est représentée sous forme tensorielle. Les relations entre ces champs sont appelées lois de comportement [Ferguson et Kemblowski (1991)].

Le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\Sigma}}$ se décompose en deux termes : *i)* la *pression hydrostatique* qui ne conduit pas à la déformation du fluide. *ii)* le *déviateur des contraintes* $\underline{\underline{\tau}}$, qui se rapporte aux contraintes tendant à déformer le fluide :

$$\underline{\underline{\Sigma}} = -p \cdot \underline{\underline{I}} + \underline{\underline{\tau}} \quad (2.1)$$

avec p la pression et $\underline{\underline{I}}$ le tenseur identité.

Au cours d'un écoulement, les éléments fluides peuvent se déplacer les uns par rapport aux autres, ce qui conduit à l'obtention de vitesses différentes d'un point à un autre. Le tenseur gradient de vitesse $\underline{\underline{\nabla}}\vec{u}$ est par conséquent non nul. Les termes de la diagonale caractérisent des efforts en traction ou en compression, alors que les autres représentent les efforts associés au cisaillement.

La loi de comportement, en général, relie le déviateur des contraintes $\underline{\underline{\tau}}$ au tenseur des taux de déformation $\underline{\underline{D}}$ défini comme la partie symétrique du tenseur gradient de vitesse :

$$\underline{\underline{D}} = \frac{1}{2} \cdot (\underline{\underline{\nabla}}\vec{u} + (\underline{\underline{\nabla}}\vec{u})^T) \quad (2.2)$$

La loi de comportement la plus simple est celle obtenue pour un fluide newtonien :

$$\underline{\underline{\tau}} = -2\eta \cdot \underline{\underline{D}} \quad (2.3)$$

où η est la viscosité du fluide. La forme tensorielle de la loi de comportement reste trop générale pour qu'elle puisse être caractérisée expérimentalement. C'est pourquoi, l'objectif de la rhéométrie est de réaliser des écoulements simples conduisant à une simplification de la forme des tenseurs. Dans le cas du cisaillement le plus simple, on obtient la simplification suivante :

$$\underline{\underline{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & 0 \\ \tau_{xy} & \tau_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \underline{\underline{D}} = \frac{\dot{\gamma}}{2} \cdot \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

où $\dot{\gamma}$ représente la vitesse (taux) de cisaillement ou le gradient de vitesse. La contrainte tangentielle de cisaillement est définie par τ_{xy} , généralement notée " τ ". Les première et seconde différences de contraintes normales sont respectivement : $N_1 = \tau_{xx} - \tau_{yy}$ et $N_2 = \tau_{yy} - \tau_{zz}$.

Une schématisation d'un exemple de cisaillement simple est présentée sur la figure 2.1. Il s'agit d'un fluide confiné entre deux plans parallèles. Le plan supérieur est animé d'une vitesse tangentielle \vec{v}_0 , et le plan inférieur est fixe. Si cet écoulement est laminaire, on peut découper le fluide en couches infiniment minces. Alors, la déformation du matériau s'effectue par glissement relatif des couches les unes par rapport aux autres, sans transport de matière d'une couche à l'autre. Il en résulte des forces de frottement appelées forces de cisaillement qui s'exercent tangentiellement à la surface de chaque couche. Il est d'usage de rapporter ces forces à l'unité de surface sur laquelle elles s'exercent ; on définit ainsi la contrainte tangentielle

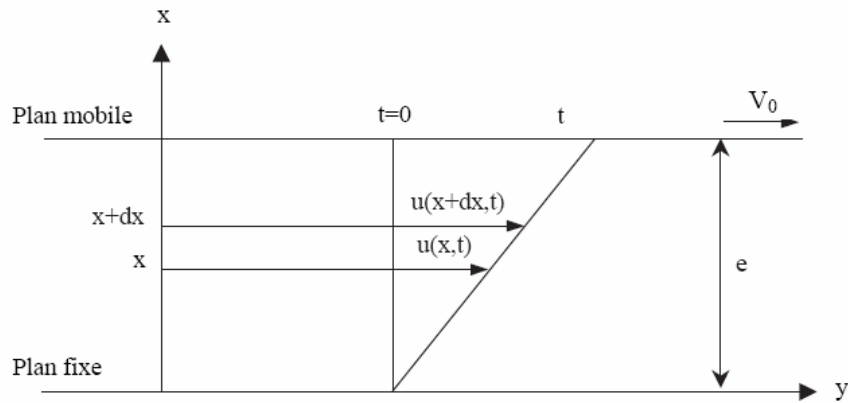


Fig. 2.1 : mouvement laminaire de cisaillement plan

de cisaillement $\tau = \tau_{xy}$ qui est une grandeur dynamique fondamentale de la rhéologie. D'autre part, la couche de matériau immédiatement en contact avec le plan fixe a une vitesse nulle, et la couche en contact avec le plan mobile a une vitesse v : c'est la condition de non-glissement à la paroi :

$$\begin{aligned} v(x=0) &= 0 \\ v(x=e) &= v_0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Entre les deux, la vitesse des couches augmente avec la distance au plan fixe. Considérons un élément de volume infinitésimal situé à l'instant $t=0$ à une distance x du plan fixe. A un instant t ultérieur, ce volume aura parcouru la distance $u(x,t)$. On définit le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en $[s^{-1}]$ par la relation :

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial v_y}{\partial x} \quad (2.6)$$

où la vitesse en $[m/s]$ et la viscosité dynamique en $[Pa.s]$ s'écrivent :

$$v_y = \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.8)$$

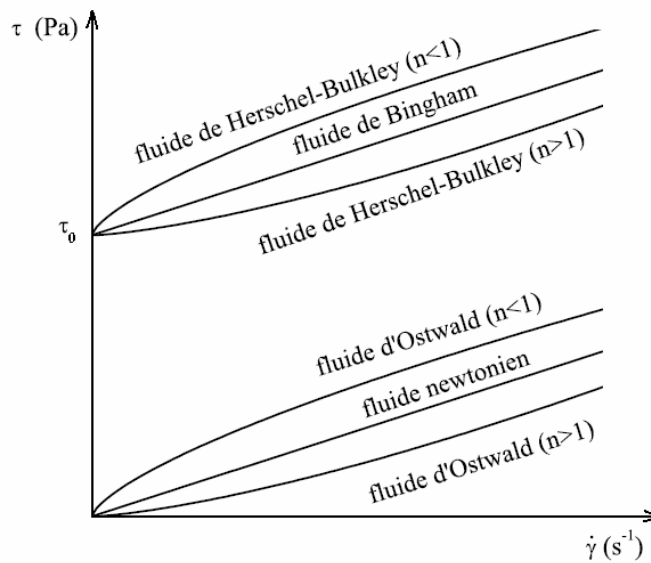


Fig. 2.2 : Lois de comportement élémentaires

1.2 Modèles rhéologiques

De nombreux modèles, reliant la contrainte de cisaillement τ au gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$, ont été développés afin de décrire les comportements rhéologiques les plus couramment rencontrés. Le cas le plus simple correspond à celui des fluides newtoniens (fig. 2.2) :

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.9)$$

Viennent ensuite les fluides dont les propriétés ne dépendent pas du temps et dont la relation $\tau = f(\dot{\gamma})$ peut s'écrire en loi de puissance. Cette loi permet de décrire la rhéofluidification ou le rhéoépaississement d'un grand nombre de fluides. Un fluide est rhéofluidifiant lorsque sa viscosité apparente diminue avec le gradient de cisaillement. Cela peut être dû par exemple à un alignement de molécules anisotropes dans le sens de l'écoulement ou à une destruction des structures moléculaires [Barnes *et al.* (1989)]. Un fluide rhéoépaississant voit sa viscosité apparente augmenter avec le cisaillement. C'est une caractéristique non-newtonienne plus rare que le caractère rhéofluidifiant. Le plus souvent, et pour décrire ces deux types de fluide, d'un point de vue phénoménologique, on utilise une loi de puissance, proposée par Ostwald-de Waele (1925). Elle a pour expression :

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.10)$$

La viscosité s'écrit alors : $\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{-(1-n)}$. k est une constante et n un exposant qui traduit l'écart au comportement newtonien pour lequel $n = 1$. Si $n < 1$ le fluide est rhéofluidifiant et si

$n > 1$ le fluide est rhéoépaississant. En réalité un fluide n'est en général rhéofluidifiant que pour une certaine gamme de taux de cisaillement (fig. 2.2). Pour les faibles cisaillements, on observe souvent un comportement newtonien, avec un plateau de viscosité à une valeur η_0 appelée viscosité à cisaillement nul. Pour des cisaillements élevés on observe aussi un plateau de viscosité de valeur η_∞ appelée viscosité à cisaillement infini. Il existe d'autres modèles plus sophistiqués que la loi de puissance pour décrire le comportement de la viscosité en fonction du cisaillement [Barnes *et al.* (1989) ; Couarraze et Grossiord (2000)]. Le modèle de Carreau-Yassuda [Bird *et al.* (1987)] et de Cross (1965), par exemple, tiennent compte du plateau de la viscosité à cisaillement nul et infini. Ils s'écrivent respectivement :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left(1 + (\lambda \cdot \dot{\gamma})^a\right)^{(n-1)/a} \quad (2.11)$$

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + \lambda \cdot \dot{\gamma}^n} \quad (2.12)$$

où a et n sont des constantes, λ est un temps caractéristique de relaxation et η_0 et η_∞ sont respectivement la viscosité à cisaillement nul et à l'infini en [Pa.s].

Les modèles d'Ostwald-de Waele, de Carreau-Yassuda et de Cross représentent des comportements sans contrainte seuil. Dans le cas des "fluides à seuil" on ajoute la contrainte seuil (τ_0). Si la contrainte appliquée reste inférieure à cette valeur critique (τ_0), le matériau se comporte comme un solide. Dans le cas contraire, le matériau retrouve le comportement d'un fluide. Les deux modèles les plus utilisés pour caractériser les fluides à seuils sont, respectivement, le modèle de Bingham (1922) et le modèle de Herschel-Bulkley(1926) [fig. 2.2] :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \dot{\gamma} \quad (2.13)$$

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.14)$$

où η_{pl} est la viscosité plastique, k la consistance du fluide et n l'indice d'écoulement. Ces deux modèles permettent de représenter le comportement rhéologique de beaucoup de fluides au delà de la contrainte seuil. On note qu'on peut trouver dans la littérature beaucoup d'autres modèles avec différents paramètres (phénoménologiques ou d'ajustement) [Roberts *et al.* (2001) ; Mendes et Dutra (2004)]. Nous-mêmes avons proposé un modèle dérivé du modèle de Herschel-Bulkley pour mieux représenter, à la fois les petites et les grandes déformations,

pour les fluides à seuils telles que les suspensions argileuses [Benchabane et Bekkour (2005c)]. Ce modèle sera décrit dans le chapitre IV.

2 Techniques de mesures rhéologiques

Par l'intermédiaire de rhéomètres ou viscosimètres, on réalise des écoulements qui permettent, à partir de considérations géométriques et d'hypothèses sur l'écoulement, de relier les paramètres macroscopiques (couple, vitesse de rotation, débit, différence de pression...) aux paramètres régissant les lois de comportement que sont en général la contrainte de cisaillement τ et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$. Les techniques qu'on utilise souvent sont : *i) Capillaires*, dont le principe est basé sur l'écoulement dans une conduite cylindrique. *ii) Rhéomètres rotatifs* dans lesquels le fluide est cisailé entre deux cylindres coaxiaux, entre deux plans ou entre un plan et un cône. Ces rhéomètres permettent de déterminer le comportement d'écoulement [$\tau = f(\dot{\gamma})$] et viscoélastique des matériaux. Dans de tels tests, on soumet l'échantillon à une sollicitation (contrainte ou cisaillement appliqués suivant le type de rhéomètre), constante ou oscillatoire, et l'on étudie sa réponse dans les instants qui suivent [Ferguson et Kemblowski (1991) ; Couarraze et Grossiord (2000)].

On note que les rhéomètres capillaires et rotatifs ne sont pas les seuls utilisés. On cite par exemple la *Rhéométrie par IRM* (imagerie par résonance magnétique) qu'on rencontre souvent dans la littérature récente. Cette technique est en pleine expansion. En effet, elle permet d'obtenir des informations locales sans perturbations de l'écoulement et aucun marqueur n'est nécessaire. Miller (1998) fait une revue, non exhaustive, des différentes techniques utilisées ainsi que des applications possibles, notamment en rhéologie des fluides et des matériaux granulaires. En ce qui concerne les techniques propres à la résonance magnétique nucléaire, des ouvrages spécialisés donnent des informations plus complètes comme celui de Callaghan (1991). On note que cette technique a permis d'obtenir des renseignements dans des géométries très complexes, comme des extrudeurs [Agemura *et al.* (1995)], des conduites non linéaires [Gotz *et al.* (2003)] ou des malaxeurs [Rodts *et al.* (2004)].

Dans le cadre de cette thèse, la caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite s'est faite à l'aide de deux rhéomètres rotatifs : *i)* l'un fonctionnant à contrainte de cisaillement imposée (AR2000) ; dans ce cas le plateau est fixe. Le couple de cisaillement est imposé sur l'outil de mesure et transmis à l'échantillon qui répond en s'écoulant et entraîne la rotation de l'outil. La vitesse de rotation est alors mesurée. On retiendra que le couple et la vitesse sont mesurés sur le même élément (l'outil de mesure). *ii)* l'autre fonctionnant à taux de cisaillement imposé (Rhéométrics RFS2). Son mouvement de rotation est communiqué au plateau inférieur

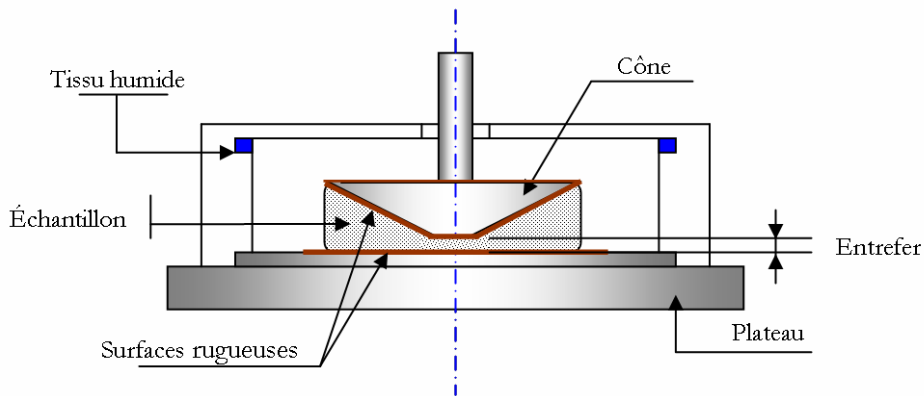


Fig. 2.3 : Géométrie de mesure

sur lequel se trouve l'échantillon. Ce dernier, en contact avec une barre de torsion par l'intermédiaire de l'entrefer, lui transmet un couple qui est enregistré et converti en contrainte.

La géométrie cône-plan (fig. 2.3) a été choisie pour équiper les deux rhéomètres. Le principe de mesure pour cette géométrie est simple. En fait, la mise en rotation de l'échantillon nécessite la conversion de la vitesse de rotation et du couple de torsion en vitesse et en contrainte de cisaillement, selon les deux relations suivantes [Couarraze et Grossiord (2000)] :

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\delta} \cdot \omega \quad (2.15)$$

$$\tau = \frac{3}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \cdot M \quad (2.16)$$

Où : δ est l'angle du cône, ω la vitesse de rotation du cône ou du plateau, M le couple imposé sur le cône et R le rayon du cône.

Le choix entre les différents modèles de cône doit répondre à deux impératifs contradictoires : d'une part, nous voulons obtenir les cisaillements les plus élevés possible (cisaillement à 1000s^{-1}), donc utiliser un angle de cône le plus faible possible et, d'autre part, avoir un rapport entre la dimension moyenne de l'entrefer et le diamètre des particules le plus élevé possible, ce qui conduirait à utiliser l'angle le plus élevé. Il n'existe, malheureusement, pas de règles précises pour s'assurer que cette hypothèse est valide. La pratique veut que l'entrefer doit être supérieur à, au moins, dix fois la taille des plus grosses particules en suspension [Jarny (2004)]. Néanmoins, cette condition n'est pas forcément suffisante et dépend du matériau à étudier. C'est pourquoi, le choix de la géométrie de mesure doit être fait en fonction du matériau à tester. Pour cela, il faut déterminer laquelle est la mieux adaptée, tant du point de vue de la

forme que de la taille, tout en conservant une marge de sécurité. Dans le cas de nos suspensions de bentonite ainsi que les mélanges eau-bentonite-polymère la taille moyenne des particules ne dépasse pas 10 μ m. Le compromis choisi est celui d'un cône de 2° d'angle et de 4 à 6 cm de diamètre. Les détails de chaque test seront donnés dans la partie expérimentale de ce rapport.

Il est connu que la fiabilité des résultats expérimentaux est liée directement à la maîtrise de l'effet de tous les paramètres influençant la mesure. Parmi les phénomènes indésirables pouvant intervenir au cours des essais rhéologiques, on note : Le problème d'évaporation de l'échantillon, les glissements aux niveaux des parois de la géométrie de mesure et le problème d'inertie de l'outil rotatif lors des accélérations ou décélérations rapides. Ces trois phénomènes sont explicités ci-dessous afin d'en tenir compte et limiter leurs effets sur nos résultats.

2.1 Problème d'évaporation

Il intervient surtout dans les suspensions lors d'essais comportant une surface libre. Ce phénomène conduit à une diminution du volume étudié. Ceci pourrait se traduire par une diminution de la viscosité apparente mesurée. D'un autre côté, une augmentation de la concentration massique apparaît, qui se traduit par une augmentation de la viscosité apparente. Les techniques pratiques, utilisées pour minimiser les perturbations, consistent à travailler sous atmosphère saturée par le fluide interstitiel ou à placer un film liquide sur les surfaces libres. Dans notre cas, le dispositif de mesure est placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau au cours de toutes les manipulations (figure 2.3) [Leyama (2001)].

2.2 Glissement aux parois

C'est le phénomène le plus couramment rencontré lors de l'étude rhéologique des fluides. Il peut se produire dans toutes les géométries d'écoulement et résulte du cisaillement préférentiel d'une fine couche du fluide testé près des parois. Ce phénomène conduit à des erreurs sur les mesures, en particulier pour les mesures de contraintes seuil avec un rhéomètre à contrainte imposée [Barnes (1995) ; Bonifas (1998)]. Dans le cas des suspensions, le glissement peut être favorisé par la migration des particules des régions pariétales (décroissance de la concentration solide près de la paroi lisse), effet connu sous la dénomination d'effet *sigma*. Cet effet a été abordé par beaucoup d'auteurs, comme Quemada, par exemple, qui a signalé l'existence de ce phénomène dans les conduites cylindriques [Quemada (1977) ; (1978a) et (1978b)]. Des travaux sur la rhéométrie des suspensions argileuses ont montré également l'existence de ce phénomène aux parois [Yoshimura et Prud'homme (1988)]. Ces auteurs ont élaboré un modèle mathématique s'inspirant de celui de Mooney (1931). La méthode de Yoshimura et Prud'homme (1988) consiste à effectuer deux série de mesures sur des géométries de même

type mais avec une seule caractéristique différente. Dans un autre travail et dans le cadre de sa thèse, Bonifas (1998) a repris la méthode de calcul de Yoshimura et Prud'homme (1988) sur des suspensions de bentonite en utilisant des géométries plan-plan et plan-cône. Il a conclu que ce modèle réalise une correction non négligeable et acceptable.

D'autre part, et à coté de ces méthodes de calcul, on note l'existence d'une autre méthode où l'effet de glissement est contrôlé expérimentalement. Cette deuxième solution consiste à rendre les parois plus rugueuses pour augmenter les frottements. Dans nos essais, nous avons adopté cette deuxième méthode en enduisant les surfaces du cône et du plan d'une fine couche de colle en aérosol, puis une fine couche de poudre de bentonite. D'autres auteurs procèdent en recouvrant la surface du plan et du cône par un papier de verre rugueux [Magnin et Piau (1990)].

2.3 Inertie de l'outil rotatif

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

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

$$M = M_v + M_i \quad (2.17)$$

$$\text{avec } M_v = \eta_c \cdot \frac{\Omega}{K} \text{ et } M_i = \frac{I \cdot d\Omega}{dt} = I \cdot \dot{\Omega}$$

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

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

$$\tau_c = \eta_c \cdot \dot{\gamma} \quad (2.18)$$

Autrement dit, lors de variations rapides de contrainte, donc de cisaillement, le couple lié à l'inertie de la partie mobile conduit à des erreurs de mesures certaines. Donc, la contrainte visqueuse réelle doit être la soustraction de la contrainte affichée par l'appareil et le terme lié à l'inertie [Krieger (1990), Baravian et Quemada (1998)]. Dans la pratique, nous prenons en compte cette correction d'une manière systématique pour les anciens rhéomètres (Carri-Med). Pour la nouvelle génération (AR2000), il suffit de faire attention au niveau du logiciel pilote en activant l'option "correction d'inertie".

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

3 Caractérisation rhéologique du système eau-bentonite

De nombreux travaux de thèse ont été conduits sur le comportement de suspensions de bentonite lors de l'écoulement [Mollet (1996) ; Besq (2000) ; Leyama (2001) ; Corvisier (2001)]. Dans cette partie, on montre que, comme pour l'organisation des particules de bentonite en suspension (premier chapitre), le comportement rhéologique de ces fluides est très complexe. Nous présentons ici, une synthèse bibliographique du comportement d'écoulement, viscoélastique et thixotrope des suspensions de bentonite, puis nous exposons les facteurs influençant la rhéologie de ces complexes.

3.1 Comportement d'écoulement

La concentration en bentonite et les structures adoptées par les feuillets sont les paramètres influençant les propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses de bentonite. Lorsque la concentration est faible, on parle d'un état dispersé. Dans ce cas, la suspension adopte un comportement rhéologique proche du milieu dispersant, c'est-à-dire un comportement de type newtonien [Luckham et Rossi (1999)]. Dans la littérature, et pour des suspension très diluées, ou des fluides de forage qui contiennent des polymères, le comportement rhéologique peut aussi être décrit par une loi de puissance (fluide d'Ostwald-de Waele éq. 2.10) [Metznew (1956)].

Lorsque l'on ajoute davantage d'argile à la suspension (généralement à des concentrations de bentonite dépassant 3%), on parle de suspensions fortement concentrées [Darley et Gray (1988)]. Dans ce cas, la thèse de la structure tridimensionnelle de type gel est la plus probable [Durán *et al.* (2000)] (chapitre I). Cela est vrai pour des pH élevés où la suspension est qualifiée

à "seuil". Ce comportement se manifeste par le fait qu'il faille casser la structure gel avant de passer à l'étape d'écoulement [Luckham et Rossi (1999)]. Traditionnellement, on représente un tel comportement par le modèle de Bingham (1922) [éq. 2.13]. D'autres modèles ont été considérés pour la description du comportement des suspensions argileuses comme le modèle de Herschel-Bulkley (1926) [éq. 2.14] ou celui de Casson (1959) [éq. 2.19].

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + k \cdot \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (2.19)$$

Speers *et al.* (1988) ont présenté une évaluation des propriétés rhéologiques d'un ensemble de suspensions commerciales de bentonite. Les essais rhéologiques ont été effectués pour des taux de cisaillement de 5,11 à 10,22 s⁻¹ à des concentrations massiques de 1,5 à 7% de bentonite. Les auteurs ont testé la loi de puissance d'Ostwald-de Waele, le modèle de Bingham et le modèle de Casson pour reproduire l'écoulement de leurs suspensions. Ces essais ont permis de classer les paramètres de ces trois modèles en deux groupes. Le premier groupe est propre aux petits cisaillements, les paramètres de base sont : la contrainte seuil (de Bingham ou de Casson) et la consistance de Casson. Le deuxième groupe est propre aux grands cisaillements où la viscosité plastique de Bingham, l'indice d'écoulement et la viscosité de Casson reflètent plus le comportement d'écoulement.

Récemment, Gareche et al. (2003) ont réalisé une étude comparative entre les modèles classiques et structuraux appliqués à une bentonite naturelle en suspension (fluide de forage). Ces auteurs ont estimé que le fait de considérer la suspension de bentonite comme un fluide plastique n'est qu'une simplification qui, dans certains cas, entraîne des erreurs importantes. D'abord, ils utilisent les modèles de Herschel-Bulkley (1926) et de Casson (1959) [éqs. 2.14 et 2.19] pour représenter le comportement de leurs suspensions. Ils présentent par la suite la loi de Papanastasiou [Papanastasiou (1987) ; éq. 2.20] comme un modèle classique plus général, puisqu'il est capable de reproduire les rhéogrammes sur une gamme de vitesse de cisaillement plus étendue.

$$\tau = [1 - \exp(-a \cdot \dot{\gamma})] \cdot \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2.20)$$

La deuxième partie de l'étude de Gareche *et al.* (2003) a été consacré à la modélisation du comportement rhéologique des suspensions de bentonite par deux "modèles structuraux" : Cross (1965) [éq. 2.12] et Quémada [Quémada (1977), (1978a) et (1978b) ; Berthier (1990)]. Ce dernier a été développé en se basant sur des considérations théoriques sur les suspensions solide-liquide, notamment la théorie des milieux effectifs. Ce modèle a été élaboré en appliquant le principe de minimum de l'énergie dissipée par la viscosité valable pour les fluides

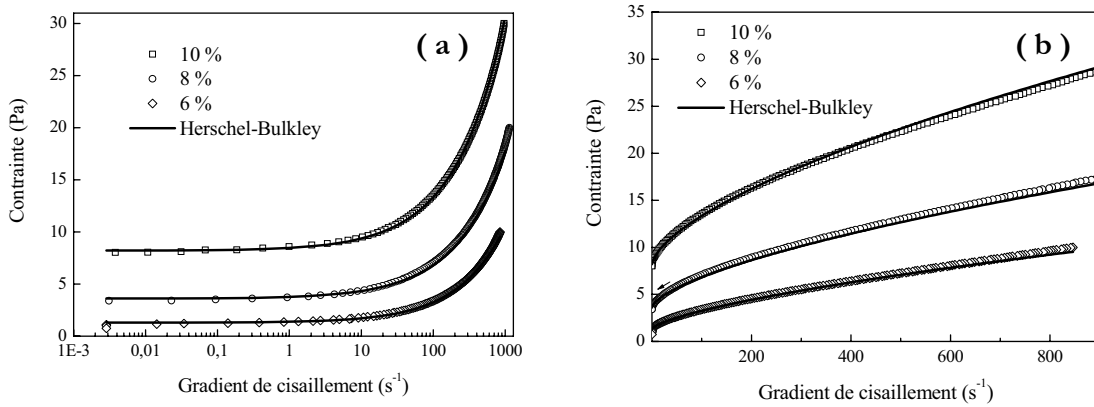


Fig. 2.4 : Rhéogrammes obtenus lors des descentes de contrainte pour des suspensions de bentonite de 6, 8 et 10%, présenté en échelle : a) logarithmique, b) normal [Bekkour et al. (2005)]

ordinaires et en prenant en compte la formation d'unités structurales. Il permet de décrire le comportement rhéologique de nombreuses suspensions concentrées. On peut le présenter sous la forme [Quemada (1978b) ; Berthier (1990)] :

$$\tau = \left[\eta_{\infty} \frac{1 + (t_a \cdot \dot{\gamma})^P}{\chi + (t_a \cdot \dot{\gamma})^P} \right] \cdot \dot{\gamma} \quad (2.21)$$

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

La figure 2.4 présente des rhéogrammes types de suspensions de bentonite commerciale à 6, 8 et 10% (Annexe A). On remarque que le modèle de Herschel-Bulkley reproduit correctement le comportement rhéologique des suspensions. L'aspect contrainte seuil est bien présenté sur la fig. 2.4.a ; alors que sur la figure 2.4.b, on remarque l'aspect rhéofluidifiant des suspensions argileuses. Notons que dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le modèle de Herschel-Bulkley pour reproduire les rhéogrammes des suspensions de bentonite [Benchabane et Bekkour (2004), (2005a), (2005b), (2006) ; Bekkour *et al.* (2005)].

On peut en conclure qu'avant d'atteindre la contrainte seuil, le comportement des suspensions de bentonite est considéré comme élastique. Dès que l'écoulement commence, on parle d'un

fluide visqueux non-newtonien. Cela nous amène à étudier la transition entre ces deux états, objet du paragraphe suivant.

3.2 Viscoélasticité

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

3.2.1 Essai de fluage

i) *Solide élastique* : Dans ce cas, l'équation rhéologique est la loi de Hooke qu'on écrit sous la forme [Couarraze et Grossiord (2000)] :

$$\tau = G \cdot \gamma = \frac{\gamma}{J} \quad (2.22)$$

où G est le module élastique (de rigidité), J est la complaisance élastique. La déformation est proportionnelle à la contrainte, si celle-ci s'arrête, la déformation redevient instantanément nulle. On dit que la déformation élastique est instantanée et récupérable. On peut schématiser ce comportement par un ressort qui récupère sa forme initiale lorsque l'on supprime la contrainte qu'il a subie (fig. 2.5.a). La fonction fluage a pour expression :

$$f(t) = J \quad (2.23)$$

ii) *Fluide visqueux newtonien* : L'équation rhéologique d'un tel matériau est donnée par l'équation (2.9). Lorsqu'une contrainte constante est appliquée à ce fluide, la déformation croît linéairement avec le temps : le liquide s'écoule indéfiniment. De plus, il se souvient de toutes les valeurs prises par la contrainte de t_0 à t_1 (fig. 2.5.b). Si la contrainte est ramenée à 0, la déformation demeure constante et égale à la valeur qu'elle possédait à l'instant t_1 . La déformation est donc irrécupérable. On peut schématiser ce comportement visqueux par un amortisseur qui ne récupère pas, après la suppression de la contrainte, la déformation qu'il a subie (fig.2.5b). L'expression de la fonction fluage est obtenue en remplaçant, dans l'éq. (2.9), τ par l'unité sachant que : $\dot{\gamma} = \gamma/t$ [Couarraze et Grossiord (2000)] :

$$f(t) = \frac{t}{\eta} \quad (2.24)$$

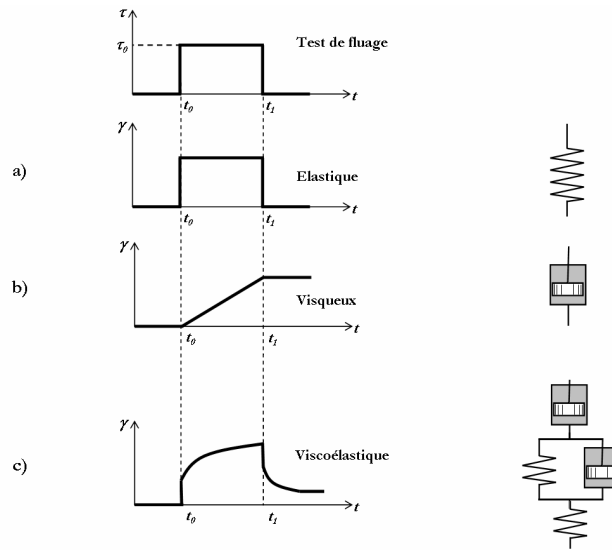


Fig. 2.5 : Essai de fluage (contrainte imposé) suivi de recouvrance pour a) solide élastique, b) fluide newtonien, c) matériaux viscoélastique.

iii) *Matériau viscoélastique* : C'est un comportement intermédiaire entre celui d'un liquide et celui d'un solide. Le test de fluage permet de mieux comprendre la structure responsable de ces comportements rhéologiques dans le cas des suspensions argileuses en accédant aux propriétés des dispersions dans des conditions proches de l'état de repos, sans destruction de la structure interne. La figure 2.5.c présente un cas type de comportement viscoélastique. En général, La modélisation de la viscoélasticité est basée sur l'association en parallèle (solide de Kelvin-Voigt) ou en série (Liquide de Maxwell) d'un ressort de complaisance élastique J , et d'un amortisseur de viscosité η [Couarraze et Grossiord (2000)].

Dans la littérature, on utilise souvent le modèle de Kelvin-Voigt généralisé [Durán *et al.* (2000) ; Bekkour et Kherfellah (2002)]. Il est constitué par l'association en série d'un liquide de Maxwell (η_0, J_0) et d'un certain nombre de solides de Kelvin-Voigt (η_i, J_i). La fonction de fluage de cette association en série est égale à la somme des fonctions fluages des divers éléments, elle s'écrit sous la forme [Couarraze et Grossiord (2000)] :

$$f(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^n J_i (1 - e^{-t/\theta_i}) \quad (2.25)$$

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

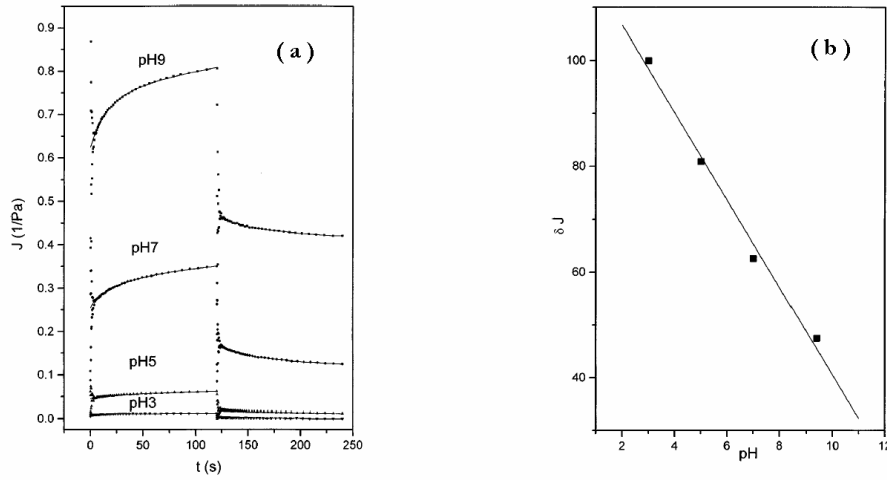


Fig. 2.6 : a) La fonction complaisance $J(t)$ en fonction du temps et pH. b) Taux de recouvrance ΔJ en fonction du pH calculés en utilisant les données présentées en (a) [D'après Durán *et al.* (2000)].

On a reproduit sur la figure 2.6.a les résultats de fluage obtenus par Durán *et al.* (2000) dans le cadre de leur étude du comportement rhéologique des suspensions de Na-montmorillonite (5%) à différentes valeurs de pH. Les essais de fluage ont été réalisés en appliquant une contrainte constante (suffisamment faible pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire, $\tau = 0.2\text{Pa}$) pendant un temps $T = 120$ secondes et en enregistrant l'évolution au cours du temps de la complaisance élastique, ou déformation par unité de contrainte, $J(t) = \gamma(t)/\tau$. A $t = T$, la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la recouvrance (fig. 2.6.a). Pour modéliser la viscoélasticité des suspensions argileuses, Durán *et al.* (2000) ont appliqué le modèle de Kelvin-Voigt [fonction fluage (2.25)]. Les courbes de fluage de la figure 2.6.a comprennent trois parties : *i*) Une variation instantanée à $t = 0$, d'amplitude J_0 : élasticité instantanée. *ii*) Une variation assez rapide au cours du temps correspondant à l'élasticité retardée des différents solides de Kelvin-Voigt. *iii*) Une variation linéaire de pente $1/\eta_0$ correspondant à un régime d'écoulement permanent.

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

$$\Delta J = 100 \frac{J(120) - J(240)}{J(120)} \quad (2.26)$$

$J(120)$ et $J(240)$ représentant la valeur de la complaisance à la fin des courbes de retard et de recouvrance, respectivement. On parle d'un comportement solide lorsque $\Delta J \approx 100\%$, et d'un comportement fluide lorsque $\Delta J \approx 0\%$. Sur la figure 2.6.b, Durán *et al.* (2000) ont montré que

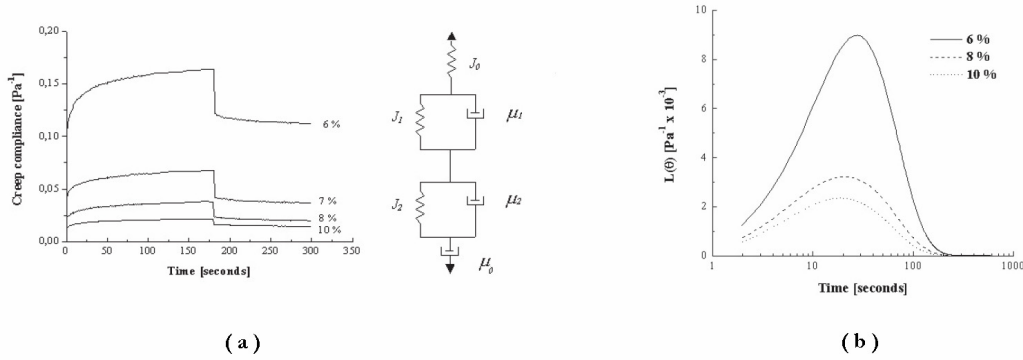


Fig. 2.7 : a) La fonction complaisance $J(t)$ en fonction du temps et le modèle analogique équivalent (suspensions de bentonite de 6,7,8 et 10%). b) Distribution de temps de retard pour 6,8 et 10% de bentonite [D'après Bekkour et Kherfella (2002)].

la suspension de montmorillonite de sodium passe d'un état solide élastique à un état quasi fluide lorsque le pH augmente de 3 à 10.

D'autre part, Bekkour et Kherfella (2002) ont confirmé le comportement viscoélastique des suspensions de bentonite à des concentrations massiques allant de 6 à 10%. Nous avons reproduit sur la figure 2.7.a leurs résultats de fluage sur des suspensions de 6, 7, 8 et 10% de bentonite. Ces auteurs ont proposé un schéma équivalent au comportement observé en se basant sur l'association en série de deux solides de Kelvin-Voigt et un liquide de Maxwell (fig. 7.a). C'est le modèle de Kelvin-Voigt généralisé, il est présenté par l'équation (2.25).

Afin de mettre en évidence ce comportement, Bekkour et Kherfella (2002) ont entrepris l'analyse des spectres des temps de retard. Dans cette analyse, la fonction de fluage est considérée comme le résultat d'une distribution continue des modules de complaisances. Le fluide sera représenté par une série d'un nombre infini d'éléments de modèles de Kelvin-Voigt ($i \rightarrow \infty$ dans l'éq. 2.25). Cette représentation décrit un modèle très proche du fluide réel [Leaderman (1958) ; Barry (1975) ; Ferry (1980) ; Tschoegl (1997)]. Nous aurons donc un spectre continu des temps de retard. Si nous posons $J(\theta)$ la somme des complaisances des modèles élémentaires dont les temps de retard sont compris entre θ et $\theta + d\theta$, l'équation 2.25 devient :

$$f(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \int_0^{+\infty} J(\theta) \cdot (1 - e^{-t/\theta}) d\theta \quad (2.27)$$

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

$$f(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\theta) \cdot (1 - e^{-t/\tau}) d(\ln \theta) \quad (2.28)$$

où $L(\theta)$ est une fonction avec une dimension de complaisance. Elle nous permet d'obtenir la représentation de la viscoélasticité du matériau étudié, spécialement lorsque les essais de déformation retardée s'effectuent à contrainte constante. Il est pas possible d'obtenir expérimentalement les valeurs de la fonction $L(\theta)$; pour remédier à ce problème, on utilise des approximations différentielles ou de différences finies [Tschoegl (1997)]. De la même façon, Bekkour et Kherfella (2002) ont utilisé une méthode d'approximation du premier ordre pour calculer la fonction $L(\theta)$ (fig. 2.7.b) :

$$L(\theta) = \frac{d}{d(\ln t)} \left(f(t) - \frac{t}{\eta_0} \right) \quad (2.29)$$

Pour obtenir la courbe qui traduit l'équation 2.29, les auteurs ont tracé d'abord la partie élastique de la complaisance $(f(t) - t/\eta_0)$ en fonction de $(\ln t)$. En utilisant les gradients de cette dernière quantité, les auteurs ont pu présenter un spectre continu qu'on a reproduit sur la figure 2.7.b pour des suspensions de 6, 8 et 10% de bentonite.

Les courbes en forme de cloche (fig. 2.7.b) ont un maximum sans qu'une dérive claire des spectres soit observée. Ce qui se traduit par une évolution similaire de la structure des trois concentrations de bentonite [Bonifas (1998)]. D'après Barry (1975), l'interprétation de la décroissance des pics des spectres est liée à l'augmentation de la consistance et la viscoélasticité du matériau. Cela correspond à la formation d'un plus grand nombre de liaisons entre les particules argileuses en augmentant la concentration de bentonite. Nous exposons dans la deuxième partie du manuscrit nos mesures expérimentales qui confirment cette augmentation de consistance avec la concentration de bentonite [Bekkour *et al.* (2005)]. D'autre part, Bekkour et Kherfella (2002) relèvent que pour des temps de retard élevés, la fonction $L(\theta)$ tend vers zéro, ce qui indique que l'état de l'écoulement stationnaire est atteint.

Il est intéressant de noter que nos résultats expérimentaux (essais de fluage) ont confirmé le même comportement ; le plus souvent à une concentration de 5% [Benchabane et Bekkour (2005a), (2005b), (2006)]. Dans le paragraphe suivant nous exposons une deuxième méthode pour mettre en évidence ce caractère viscoélastique des suspensions de bentonite.

3.2.2 Essai dynamique

En dehors des expériences de fluage (contrainte imposée) et de relaxation (cisaillement imposé), il existe en viscoélasticité linéaire, un autre type d'expérience qui présente un intérêt

fondamental et qui consiste à étudier le matériau de façon dynamique, en lui imposant une contrainte (ou déformation) qui varie sinusoidalement au cours du temps suivant une fréquence donnée. Dans ce paragraphe, nous commençons par présenter les tests dynamiques puis nous citons quelques travaux où ce type d'essai rhéologique a été à l'origine de la caractérisation viscoélastique des suspensions argileuses.

Considérons un matériau arbitraire soumis à une oscillation périodique de contrainte de la forme [Ferguson et Kemblowski (1991)] :

$$\tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t) \quad (2.30)$$

Où τ_0 est l'amplitude de la contrainte appliquée et ω est la fréquence d'oscillation. Dans ces conditions d'essai, le matériau aura une réponse suivant une loi de Hooke [éq. 2.22]. Donc l'équation 2.30 devient :

$$\gamma = \frac{\tau}{G} = \frac{\tau_0}{G} \cdot \cos(\omega t) = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (2.31)$$

où $\gamma_0 = \tau_0/G$ est l'amplitude de la déformation mesurée. Elle est complètement en phase avec la contrainte appliquée (fig. 2.8.a).

Dans le cas d'un fluide visqueux idéal, l'équation rhéologique est donnée par la relation 2.9. En tenant compte de l'éq. 2.30, on obtient la forme de variation de la vitesse de déformation :

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} = \frac{\tau_0}{\eta} \cdot \cos(\omega t) \quad (2.32)$$

L'intégration de l'équation (2.32) par rapport au temps permet d'obtenir :

$$\gamma = \frac{\tau_0}{\eta \cdot \omega} \cdot \sin(\omega t) = \frac{\tau_0}{\eta \cdot \omega} \cdot \cos(\omega t - \pi/2) = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t - \pi/2) \quad (2.33)$$

Donc, dans le cas d'un fluide idéal, la déformation mesurée est en déphasage de $\pi/2$ avec la contrainte appliquée (fig. 2.8.b).

Dans le cas d'un matériau intermédiaire viscoélastique, la réponse sinusoidale de la déformation doit être en déphasage avec la contrainte appliquée. Ce déphasage correspond à la valeur δ où $[0 < \delta < \pi/2]$. La déformation s'écrit comme suit :

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t - \delta) \quad (2.34)$$

Pour un matériau viscoélastique, l'une des composantes de la déformation est en phase avec γ (réponse élastique), et l'autre en opposition de phase, donc en phase avec $\dot{\gamma}$ (réponse

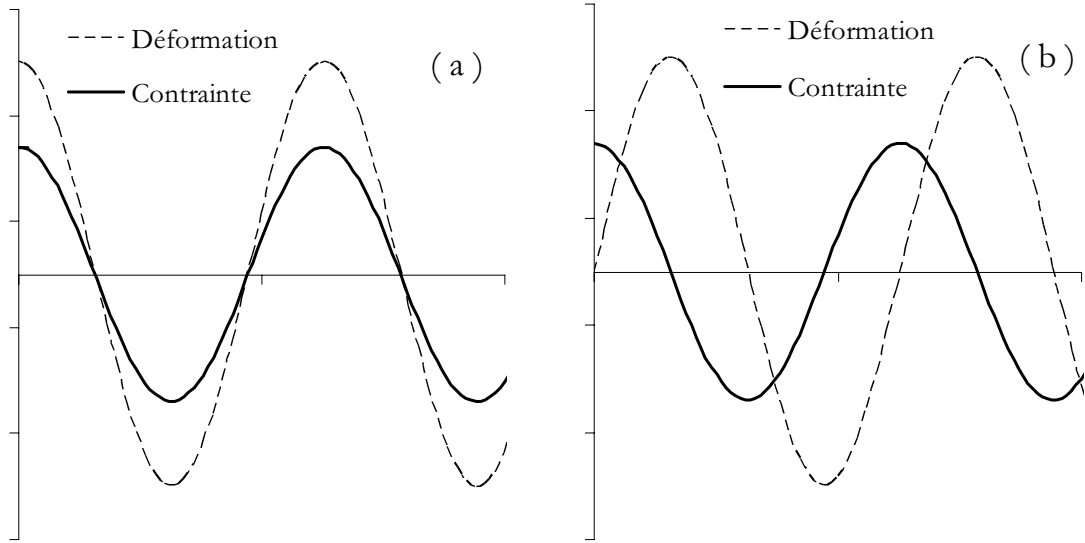


Fig. 2.8 : Essai d'oscillation : on applique la contrainte et on détecte la déformation pour :
 a) solide élastique idéal. b) fluide visqueux idéal [Ferguson et Kembrowski (1991)].

visqueuse). Pour faciliter les calculs, on emploie dans la littérature le formalisme des nombres complexes en faisant correspondre aux grandeurs réelles $\tau(t)$ et $\gamma(t)$ des grandeurs complexes [Couarraze et Grossiord (2000) ; Ferguson et Kembrowski (1991)]. Donc :

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 \cdot \cos(\omega t) = \text{Réelle}(\tau_0 \cdot e^{i\omega t}) \\ \gamma = \gamma_0 \cdot \cos(\omega t - \delta) = \text{Réelle}(\gamma_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}) \end{cases} \quad (2.35)$$

Nous pouvons maintenant définir le module d'élasticité complexe :

$$G^* = \frac{\tau_0 \cdot e^{i\omega t}}{\gamma_0 \cdot e^{i(\omega t - \delta)}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (2.36)$$

La forme trigonométrique de (2.36) est :

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \quad (2.37)$$

Où G' est le module de conservation. Il permet de caractériser le comportement élastique du matériau. G'' est le module de perte, en quadrature avec la déformation. Il représente la composante visqueuse. Les deux modules sont définis par les relations suivantes :

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (2.38)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (2.39)$$

Les expressions de G' et G'' dépendent évidemment des propriétés du matériau, c'est-à-dire des valeurs des paramètres du modèle représentatif choisi (Kelvin-Voigt généralisé). Si on remplace l'angle de perte (donnée par l'éq. 2.40) par les valeurs particulières respectivement d'un solide et fluide idéaux ($\delta=0$ et $\pi/2$) on trouve $G''_{solide} = G'_{liquide} = 0$, $G'_{solide} = G$ et $G''_{liquide} = \eta \cdot \omega$.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.40)$$

Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude rhéologique des suspensions de bentonite. Souvent, les tests dynamiques prennent une place importante dans ce type de caractérisation en se basant sur l'évolution des deux modules de conservation et de perte. Khandal et Tadros (1988) ont étudié le module élastique G' dans les suspensions de Na-montmorillonite. Ils ont attribué la valeur élevée de G' à l'association de type bord-face pour la gamme de pH : 5-5.5. Pour des pH plus faibles, les auteurs attribuent la diminution de G' à la formation des associations face-face, due au contenu élevé d'électrolyte. De leur part, en étudiant l'influence de différents électrolytes sur le module G' dans le cas de suspensions de Na-montmorillonite, Miano et Rabaioli (1994) ont associé la structure floculée des suspensions à l'association bord-face. Ils ont également trouvé que l'augmentation de l'électrolyte permet la transition d'un système d'association face-bord à face-face.

Récemment, Durán *et al.* (2000) ont réalisé une série d'essais dynamiques à différent pH pour une gamme de fréquence allant de 10^{-2} à 10^2 . L'amplitude de la contrainte appliquée ($\tau_0 = 0.2Pa$) est bien dans la partie de la viscoélasticité linéaire. Les auteurs ont noté γ_c la déformation maximale atteinte par le système. Elle est reliée à l'énergie de cohésion (E_c) dans la structure floculée par la relation suivante [Ramsay *et al.* (1978) ; Tadros (1996)] :

$$E_c = \frac{1}{2} G' \cdot \gamma_c^2 \quad (2.41)$$

Nous avons reproduit sur la figure 2.9.a la variation de G' en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée, pour différentes valeurs de pH. La fréquence a été fixée à 1Hz. En utilisant les résultats de la figure, Durán *et al.* (2000) ont facilement relevé la gamme de contrainte appliquée (τ_0) où G' est constante. Cette zone décrit la viscoélasticité linéaire du système. On peut remarquer aussi que la contrainte maximale qu'on peut appliquer sans sortir du domaine linéaire est autant plus grande que le pH diminue. Plus le milieu est basique (pH élevés), plus la structure est facile à briser. C'est à ce niveau que toutes les interactions

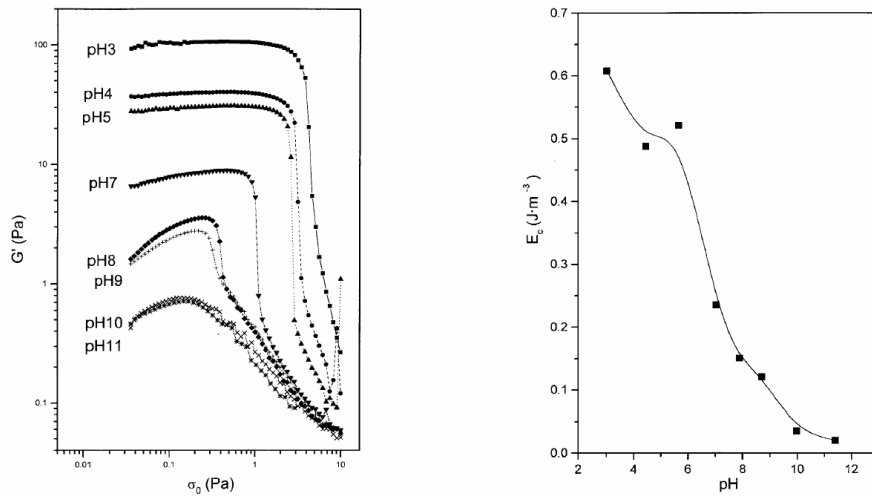


Fig. 2.9 : Essais d'oscillation effectués sur des suspensions de Na-montmorillonite (5%), a) module G' en fonction de l'amplitude de la contrainte appliquée, pour différentes valeurs de pH et fréquence fixée à 1Hz. b) Energie de cohésion (par unité de volume d'agrégat) en fonction du pH [d'après Durán *et al.* (2000)]

électrostatiques sont répulsives. Cependant, la composante élastique du module complexe décroît de deux décades en augmentant le pH de 3 à 10. Ce qui confirme la diminution de rigidité de la structure gel pour les particules d'argile dans un milieu basique.

En utilisant l'équation 2.41 avec les valeurs moyennes de G' dans la partie linéaire, Durán *et al.* (2000) ont pu calculer l'énergie de cohésion E_c en fonction du pH. Cette variation est reproduite sur la figure 2.9.b. On remarque une décroissance monotone de l'énergie de cohésion en fonction du pH. Ce résultat confirme ce que les auteurs ont trouvé sur la figure 2.6.b lorsqu'ils ont tracé le taux de recouvrance ΔJ en fonction du pH.

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

3.3 Thixotropie

Lorsque l'on applique un taux de cisaillement constant ou une contrainte constante à un fluide, il peut arriver que sa viscosité ne soit pas constante au cours du temps. Si la viscosité diminue au cours du temps à taux de cisaillement constant, on dit que le fluide est thixotrope ; si elle augmente, le fluide est anti-thixotrope Mewis (1979) [Mewis (1979), Cheng (1987),

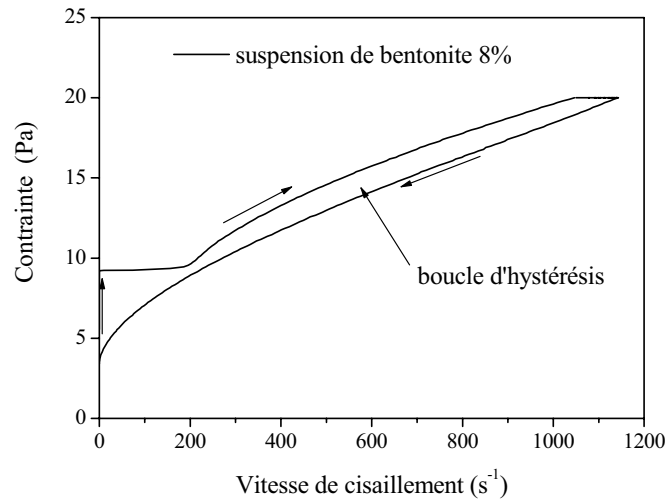


Fig. 2.10 : Courbe d'hystérésis typique récoltée en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (suspension de bentonite à 8%) [Bekkour *et al.* (2005)].

Barnes (1997) ; Dullaert et Mewis (2005)]. D'après Mewis (1979), le terme de thixotropie a été initialement introduit par Schalek et Szegraný en 1923, alors qu'ils observaient des solutions d'oxydes de fer, pour caractériser les transitions solides-liquides induites par le cisaillement. Ce comportement s'explique par la rupture des liaisons entre les amas de particules lorsque les forces hydrodynamiques deviennent supérieures aux forces de cohésion des amas. Ces derniers, une fois rompus, "glissent" les uns contre les autres et induisent une baisse de viscosité.

En général, ce phénomène est mis en évidence par l'apparition d'une boucle d'hystérésis lors du tracé de la courbe d'écoulement en charge puis en décharge. On parle de comportement thixotrope lorsque la contrainte en décharge est plus faible que celle en charge pour un même taux de cisaillement. La figure 2.10, présente une boucle d'hystérésis typique (suspension de bentonite de 8%). La courbe a été tracée en suivant trois étapes : une montée, un palier et une descente de contrainte. Pour expliquer ce comportement typique dans les suspensions argileuses, il faut s'intéresser de près à la nature rhéofluidifiante du système. Généralement, ce comportement est attribué à la rupture progressive de la structure établie par les particules de bentonite aux taux de cisaillement croissants. La rupture d'un réseau physique tridimensionnel se fait en entités de plus en plus petites. Cette rupture diminue progressivement la quantité d'eau piégée par le réseau et, par conséquent, la viscosité apparente de la suspension diminue aussi. La reconstruction de ce réseau, c'est à dire le retour des particules à des positions de minimum d'énergie libre, se fait progressivement au cours du temps sous l'action du

mouvement brownien. Lors de la décharge progressive, les contraintes mesurées sont plus faibles si les interactions détruites n'ont pas eu le temps de se rétablir [Callaghan et Ottewill (1974)].

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

Pour notre part, nous avons pu vérifier le caractère thixotrope des suspensions de bentonite pour des concentrations relativement élevées [Bekkour *et al.* (2005)]. Cette étude expérimentale sera détaillée dans la deuxième partie du manuscrit, ainsi que les différents modèles pour la description de ce type de comportement.

3.4 Contrainte seuil

Si la suspension colloïdale est concentrée, un réseau d'interaction fort peut alors exister à travers l'ensemble de la suspension et les forces électrostatiques peuvent devenir considérables. Pour provoquer l'écoulement de la suspension, il faut briser ce réseau : il y a existence d'un "seuil d'écoulement". Comme la suspension concentrée est le siège d'une compétition entre les mouvement browniens et les forces colloïdales, le seuil d'écoulement ne sera résistant que si les effets de l'agitation thermique deviennent négligeables [Leyama (2001)]. Pour quelques auteurs, le "vrai seuil d'écoulement" est très controversé [Barnes (1999)], même si cette notion est toujours utilisée et reste un élément de base pour les raisonnements concernant les matériaux dits "à seuil".

Dans le cas des suspensions argileuses, la contrainte seuil est toujours liée à la formation de l'état gel résultant des différents types d'associations entre particules [Khandal et Tadros (1988) ; Lagaly (1989) ; Tadros et Hopkinson (1990)]. Ramos-Tejada *et al.* (2001) ont étudié les propriétés rhéologiques de montmorillonite de sodium. Ils ont défini la contrainte seuil comme étant la contrainte minimale qu'il faut appliquer pour que la suspension commence à s'écouler d'une manière clairement observée. Leurs rhéogrammes, à différentes concentrations de montmorillonite sodique, ont été corrélés en utilisant le modèle de Bingham [éq. 2.13]. Dans ce cas, la contrainte seuil est la projection de la courbe d'écoulement sur l'axe des contraintes. Par ailleurs, ce minimum de contrainte, qu'on doit appliquer pour assurer l'écoulement, est attribué par Lagaly (1989) au passage d'une structure de type château de

cartes à une structure de type modèle de bandes. Le gel dû aux interactions bord-face est renforcé par la diminution du pH qui accentue la différence de potentiel entre les bords et les faces des feuillets [Khandal et Tadros (1988)]. De Kretser *et al.* (1998) qui réfutent l'existence d'organisations préférentielles bord-face, observent des variations de la contrainte seuil en faisant varier la force ionique de la solution. Ils attribuent l'augmentation progressive de la contrainte seuil à la force ionique croissante et à la diminution de l'épaisseur de la double couche électrique. Ceci entraîne la floculation de la suspension pour des distances interparticulaires de plus en plus faibles (correspondant au minimum secondaire du potentiel d'interaction décrit par la théorie DLVO).

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

3.5 Facteurs d'influence sur la rhéologie des suspensions

Tous les paramètres clés permettant de définir le comportement rhéologique des suspensions de bentonite, à savoir la valeur de la contrainte seuil, l'amplitude de la thixotropie et la viscosité apparente, dépendent des interactions entre les particules d'argile aux différentes échelles dans la suspension. Les propriétés rhéologiques seront donc affectées par tous les paramètres pouvant modifier cet équilibre. Nous pouvons les résumer en : pH de la suspension, concentration en électrolyte, concentration de bentonite, structure des particules argileuses (charge, surface spécifique, granulométrie, capacité d'échange cationique), nature des cations compensateurs, température, âge de la suspension, histoire mécanique... [Bonifas (1998) ; Besq (2000) ; Ramos-Tejada *et al.* (2001) ; Corvisier (2001) ; Leyama (2001)].

En conclusion, les suspensions aqueuses de bentonite présentent un comportement rhéologique très complexe. La bentonite forme des gels dans l'eau à de très faibles concentrations. La stabilité des gels dans l'eau et leur rigidité sont affectées par les facteurs cités plus haut. La forte sensibilité de ce type de suspensions au taux de cisaillement et la dépendance par rapport au temps de leurs propriétés rhéologiques demeurent des paramètres clés à respecter. Il faut donc préciser des protocoles minutieux de préparation, conservation et manipulation des échantillons et surtout bien choisir son protocole de caractérisation, si l'on veut pouvoir comparer le comportement rhéologique des suspensions [Lagaly (1989) ; Bonifas

(1998) ; Leyama (2001)]. Pour cette raison, nous expliciterons le protocole de préparation et de mesure avant chaque présentation de nos résultats expérimentaux dans la deuxième partie du manuscrit.

Ainsi, Nous avons acquis une certaine connaissance des caractéristiques intrinsèques de la bentonite et de ses propriétés rhéologiques en milieu aqueux. Cette étude bibliographique doit nous aider à appréhender le comportement de ces suspensions lors de l'ajout d'additifs, ce qui est l'objet du prochain chapitre.

Bibliographie

- Agemura, C. K., R. J. Kauten and K. L. McCarthy, "Flow fields in straight and tapered screw extruders using magnetic resonance imaging" *J. Food Eng.* **25**, 55-72 (1995).
- Baravian, C. and D. Quemada, "Correction of instrumental inertia effects in controlled stress rheometry" *Eur. Phys. J. -Appl. Phys.* **2**, 189-195 (1998).
- Barnes, H. A., J. F. Hutton and K. Walters, "An Introduction to Rheology" Elsevier Science Publishers B.V (1989).
- Barnes, H. A., "A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **56**, 221-251 (1995).
- Barnes, H. A., "Thixotropy - A review" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **70**, 1-33 (1997).
- Barnes, H. A., "The yield stress--a review or 'παντα ρει'--everything flows?" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **81**, 133-178 (1999).
- Barry, B. W., "Viscoelastic properties of concentrated emulsions" *Adv. Colloid Interface Sci.* **5**, 37-75 (1975).
- Bekkour, K. and N. Kherfellah, "Linear viscoelastic behavior of bentonite-water suspensions" *Appl. Rheol.* **12**, 234-240 (2002).
- Bekkour, K., M. Leyama, A. Benchabane and O. Scrivener, "Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study" *J. Rheol.* **49**, 1329-1345 (2005).
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Etude de l'Effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspension de bentonite. *39ème Colloque annuel du GFR. Mulhouse* 2004, p. 201-205.

- Benchabane, A. and K. Bekkour. Effets de la nature structurelle des additifs anioniques sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. *17ème Congrès Français de Mécanique. Troyes 2005a*, p. 1-6.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Couplage surfactant-polymère dans une suspension argileuse. *40ème Colloque annuel du GFR. Nice 2005b*, p. 65-68.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Un nouveau modèle rhéologique pour les fluides à seuil. Application à des mélanges argile-polymère. *40ème Colloque annuel du GFR. Nice 2005c*, p. 228-231.
- Benchabane, A. and K. Bekkour, "Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions" *Rheol. Acta* **45**, 425-434 (2006).
- Berthier, P., "Modélisation rhéologique de fluide de forage," **Thèse** de doctorat de l'Université Paris VII (1990).
- Besq, A., "Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil," **Thèse** de doctorat de l'Université de Poitiers (2000).
- Bingham, E. C., "Fluidity and plasticity" McGraw-Hill (1922).
- Bird, R. B., R. C. Armstrong and O. Hassager, "Dynamics of Polymeric Liquids" Wiley, New York (1987).
- Bonifas, J. L., "Contribution à l'étude de la viscosité de suspensions de bentonite," **Thèse** de doctorat de l'ULP (1998).
- Callaghan, I. C. and R. H. Ottewill, "Interparticle forces in montmorillonite gels" *Faraday Discussions of the Chemical Society* **57**, 110 -118 (1974).
- Callaghan, P. T., "Principles of nuclear magnetic resonance microscopy" Oxford University Press (1991).
- Casson, N. A flow equation for pigment-oil suspensions of printing ink type. *In Rheology of disperse systems, C-C-Mills, Ed. Pergamon 1959*, p. 84-102.
- Cheng, D. C.-H., "Thixotropy" *Int. J. Cosmetic Sci.* **9**, 151-191 (1987).
- Corvisier, P., "Ecoulement de fluides thixotropes dans des conduites droites ou présentant des singularités," **Thèse** de doctorat de l'Université Henri Poincaré (2001).
- Couarraze, G. and J. L. Grossiord, "Initiation à la rhéologie" 3e éd., Tec & Doc Lavoisier, 300p. (2000).
- Cross, M. M., "Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems" *J. Colloid Sci.* **20**, 417-437 (1965).
- Darley, H. C. H. and G. R. Gray, "Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids" 5th edn., Gulf Publ. Co., TX, USA, 643pp (1988).
- De Kretser, R. G., P. J. Scales and D. V. Boger, "Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions" *Colloids Surf. A* **137**, 307-318 (1998).
- Dullaert, K. and J. Mewis, "Thixotropy: Build-up and breakdown curves during flow" *J. Rheol.* **49**, 1213-1230 (2005).
- Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* **229**, 107-117 (2000).
- Ferguson, J. and Z. Kemplowski, "Applied Fluid Rheology" Elsevier Applied Science, 323p. (1991).

- Ferry, J. D., "Viscoelastic Properties of Polymers" 3rd. ed., Wiley, New York (1980).
- Gareche, M., N. Zeraïbi and M. Amoura. Etude rhéologique et comparative de fluide de forage par les modèles classiques et structuraux. *15ème Congrès Français de Mécanique. Nice 2003*, p. 5.
- Gotz, J., K. Zick and W. Kreibich, "Possible optimisation of pastes and the according apparatus in process engineering by MRI flow experiments" *Chemical Engineering and Processing* **42**, 517-534 (2003).
- Herschel, W. H. and R. Bulkley, "Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollosungen" **39**, 290-300 (1926).
- Jarny, S., "Thixotropie des pâtes cimentaires," **Thèse** de doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées (2004).
- Khandal, R. K. and T. F. Tadros, "Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interf. Sci.* **125**, 122-128 (1988).
- Krieger, I. M., "Bingham Award Lecture---1989: The role of instrument inertia in controlled-stress rheometers" *J. Rheol.* **34**, 471-483 (1990).
- Lagaly, G., "Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions" *Appl. Clay Sci.* **4**, 105-123 (1989).
- Leaderman, H., "Viscoelastic phenomena in amorphous high polymeric systems" in *Rheology Theory and applications*, Vol. 2, Eirich FR ed., Academic Press, New York, 1-61 (1958).
- Leyama, M., "Etude de l'écoulement des suspensions de bentonite," **Thèse** de doctorat de l'ULP (2001).
- Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 43-92 (1999).
- Magnin, A. and J. M. Piau, "Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **36**, 85-108 (1990).
- Mendes, P. R. S. and E. S. S. Dutra, "Viscosity Function for Yield-Stress Liquids" *Appl. Rheol.* **14**, 296-302 (2004).
- Metznew, A. B., "Non-Newtonian technology: fluid mechanics, mixing and heat transfer" *Adv. Chem. Eng.* **1**, 77-153 (1956).
- Mewis, J., "Thixotropy - a general review" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **6**, 1-20 (1979).
- Miano, F. and M. R. Rabaioli, "Rheological scaling of montmorillonite suspensions: the effect of electrolytes and polyelectrolytes" *Colloids Surf. A* **84**, 229-237 (1994).
- Miller, J. B., "NMR imaging of materials" *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **33**, 273-308 (1998).
- Mollet, F., "Contribution à l'étude de l'écoulement d'un fluide thixotrope," **Thèse** de doctorat de l'Université Henri Poincaré (1996).
- Mooney, M., "Explicit Formulas for Slip and Fluidity" *J. Rheol.* **2**, 210-222 (1931).
- Ostwald, W., "About the rate function of the viscosity of dispersed systems" **36**, 99-117 (1925).
- Papanastasiou, T. C., "Flows of Materials with Yield" *J. Rheol.* **31**, 385-404 (1987).
- Quemada, D., "Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle" *Rheol. acta* **16**, 82-94 (1977).
- Quemada, D., "Rheology of concentrated disperse systems II. A model for non-newtonian shear viscosity in steady flows" *Rheol. acta* **17**, 632-642 (1978a).

- Quemada, D., "Rheology of concentrated disperse systems III. General features of the proposed non-newtonian model. Comparison with experimental data" *Rheol. acta* **17**, 643-653 (1978b).
- Ramos-Tejada, M. M., F. J. Arroyo, R. Perea and J. D. G. Durán, "Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degree of flocculation" *J. Colloid Interface Sci.* **235**, 251-259 (2001).
- Ramsay, J. D. F., S. R. Daish and C. J. Wright, "Structure and stability of concentrated boehmite sols" *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **65**, 65-75 (1978).
- Roberts, G. P., H. A. Barnes and P. Carew, "Modelling the flow behaviour of very shear-thinning liquids" **56**, 5617-5623 (2001).
- Rodts, S., F. Bertrand, S. Jarny, P. Poullain and P. Moucheron, "Developpements recents dans l'application de l'IRM a la rheologie et a la mecanique des fluides" *Comptes Rendus Chimie* **7**, 275-282 (2004).
- SOR, "The Minutes of the Meeting of the Society of Rheology, Held at the Wardman-Park Hotel, Washington, D. C., December 19--20, 1929" *J. Rheol.* **1**, 211 (1930).
- Speers, R. A., M. A. Tung and D. T. Williamson, "Rheological determination of peptizing agents in bentonite clays" *Rheol. Acta* **27**, 561-564 (1988).
- Tadros, T. F. and A. Hopkinson, "Use of viscoelastic measurements for investigating the stability/flocculation of concentrated dispersions" *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **90**, 41-55 (1990).
- Tadros, T. F., "Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions" *Adv. Colloid Interface Sci.* **68**, 97-200 (1996).
- Tschoegl, N. W., "Time Dependence in Material Properties: An Overview" *Mech. Time-Dependent Mat.* **1**, 3-31 (1997).
- Vali, H. and L. Bachmann, "Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions" *J. Colloid Interf. Sci.* **126**, 278-291 (1988).
- Yoshimura, A. and R. K. Prud'homme, "Wall slip corrections for Couette and parallel disk viscometers" *J. Rheol.* **32**, 53-67 (1988).

Chapitre III

Systemes eau – bentonite – additif

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Systemes eau – (Polymere/tensioactif) | 67 |
| 1.1 | Polymeres | 67 |
| 1.1.1 | Carboxymethylcellulose de Sodium | 68 |
| 1.1.2 | Xanthane | 69 |
| 1.1.3 | Polysaccharides en solution aqueuse | 70 |
| 1.2 | Dodecyl sulfate de sodium | 75 |
| 2 | Systeme eau – bentonite – macromolecule | 78 |
| 2.1 | Mecanisme d'adsorption | 78 |
| 2.2 | Melange a base d'additif neutre | 80 |
| 2.3 | Melange a base d'additif cationique | 81 |
| 2.4 | Systemes eau – bentonite – additif anionique | 81 |
| 2.4.1 | Adsorption | 81 |
| 2.4.2 | Cinetique d'adsorption | 84 |
| 2.4.3 | Rheologie des suspensions bentonite – additif anionique | 84 |
| | Bibliographie | 87 |

Les polymères et les tensioactifs sont couramment associés dans les formulations industrielles de manière à tirer parti de leurs propriétés caractéristiques individuelles. Bien souvent, ces matériaux sont ajoutés dans des suspensions argileuses pour améliorer leurs propriétés colloïdales et rhéologiques. Prenons l'exemple des fluides de forage : la boue doit assurer la stabilité des parois forées, empêcher la venue de fluides provenant des nappes souterraines, limiter la filtration vers la paroi poreuse, permettre de remonter à la surface les déblais de la roche broyée par le trépan et assurer leur maintien en suspension lors de l'arrêt des opérations de forage. Pour optimiser ces fonctions, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance des propriétés rhéologiques du fluide et comprendre la nature des interactions entre les additifs et l'argile. Cela permet de bien adapter la composition du fluide et les paramètres d'écoulement aux conditions de forage [Cartalos *et al.* (1990) ; Caenn et Chillingar (1996)].

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

Dans le présent chapitre, nous commençons par introduire les polymères et les tensioactifs en solution aqueuse en mettant l'accent sur les additifs utilisés. Il s'agit de deux polymères anioniques hydrosolubles [carboxyméthylcellulose de Sodium (CMC) et la gomme de xanthane] et un tensioactif anionique [dodecylsulfate de sodium (SDS)]. Nous exposons par la suite le phénomène physique d'adsorption, qui constitue la base de l'interaction argile – additif, en mettant l'accent sur la caractérisation rhéologique et colloïdale des systèmes eau-bentonite-additif à travers la littérature, notamment, les publications les plus récentes.

1 Systèmes eau – (Polymère/tensioactif)

1.1 Polymères

Les polymères en solution aqueuse sont d'une très grande variété, ce qui a amené les scientifiques et les industriels à les classer dans différentes catégories en fonction de leurs

structures, leurs natures, ou encore leurs applications. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides. En effet, en milieu aqueux, certains polymères portent des charges positives ou négatives et deviennent ainsi des "polyélectrolytes" tel le carboxyméthylcellulose et le xanthane. Ces deux polymères, utilisés dans la présente étude, appartiennent à la famille des polysaccharides hydrosolubles [Baudez (2001) ; Esquenet (2003) ; Feret (1992)].

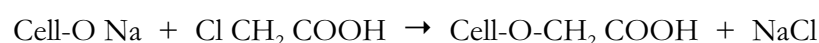
Nous commençons, dans les sous-paragraphes suivants, par introduire le CMC et le xanthane, puis nous passons à leurs propriétés en solution aqueuse à travers la littérature.

1.1.1 Carboxyméthylcellulose de Sodium

Utilisée dans les boues de forage depuis longtemps, le CMC reste encore parmi les polymères les plus employés dans les forages pétroliers. Il a aussi de nombreuses applications dans d'autres domaines : industrie textile, cosmétique, agroalimentaire, pharmaceutique, biologique ou d'autres secteurs faisant appel à ses propriétés viscosifiantes [Sandford et Baird (1983) ; Feret (1992) ; Gómez-Díaz et Navaza (2002) ; Barba *et al.* (2002a)].

Le CMC a le squelette de la cellulose constituée d'un enchaînement de glucoses comme le montre la figure 3.1. La présence sur chaque monomère glucose de trois groupements hydroxyle, liée aux carbones C₂, C₃ et C₆, permet la formation de ponts hydrogène entre les structures cellulosiques. Cette interaction entre les chaînes linéaires de cellulose est à l'origine de l'insolubilité de ce polymère naturel dans de nombreux solvants. Cette structure inter-chaîne est renforcée par la rigidité du squelette et peut conduire à la formation de zones cristallines dans la cellulose. Le taux de cristallinité varie suivant l'origine de la cellulose. Du point de vue pratique, la cellulose est d'origine naturelle (bois, coton, maïs, etc...) ou synthétique [Feret (1992) ; Barba *et al.* (2002a) et (2002b)].

Pour la préparation de la carboxyméthylcellulose, la cellulose native est au préalable mercerisée. Cette opération consiste à mettre la cellulose à gonfler au contact d'une solution de soude concentrée. On obtient ainsi une cellulose activée avec un meilleur rendement aux différentes modifications chimiques envisagées. Par la suite, Le CMC est obtenu (fig. 3.1) par une étherification des groupes hydroxyle en groupements carboxyméthyl, suivant la réaction suivante :



Chaque monomère portant trois groupes hydroxyle, le degré de substitution (D.S), indiquant le taux d'étherification moyen du monomère, est compris entre 0 et 3. Lorsque ce taux est

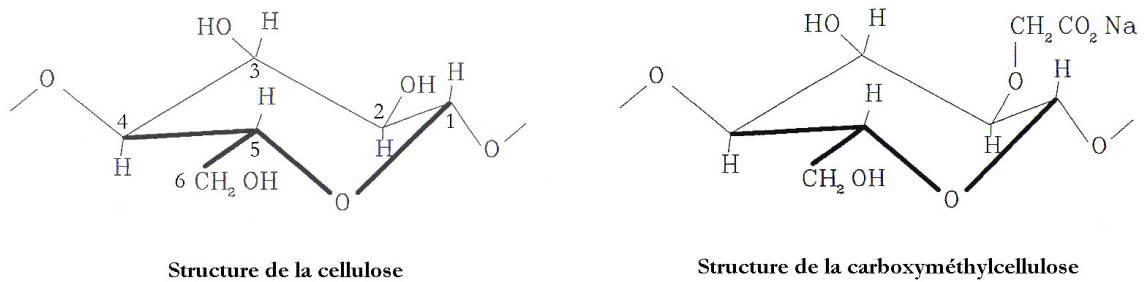


Fig. 3.1 : Structures de la cellulose et de la coboxyméthylcellulose de sodium [Feret (1992)].

inférieur à 3, la répartition des groupes substitués varie suivant les trois carbones C_2 , C_3 et C_6 porteur des groupes OH. Il est à noter que le degré de substitution constitue un paramètre clef dans la définition de la *flexibilité* de la CMC. En augmentant le degré de substitution, la flexibilité du polymère augmente aussi [Feret (1992)].

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un CMC (SIGMA) en grande et faible viscosité dont les détails sont donnés dans le tableau ci-dessous :

| Description du polymère | CMC FV | CMC GV |
|---------------------------|-----------|-----------|
| Masse moléculaire [g/mol] | 90 000 | 700 000 |
| Degré de substitution | 0.65-0.90 | 0.65-0.85 |

Tableau 3.1 : Description des deux types de CMC utilisés

1.1.2 Xanthane

La gomme de xanthane (ou xanthane) est définie comme un polysaccharide exocellulaire synthétisé à partir d'un processus de fermentation d'une culture pure du microorganisme *Xanthomonas campestris*. Ce polymère est commercialisé essentiellement sous forme d'une poudre de couleur blanche à crème. Bien que son prix soit relativement élevé, la gomme de xanthane trouve des applications industrielles nombreuses et variées, grâce à ses propriétés rhéologiques exceptionnelles. On l'utilise dans l'industrie pétrolière, en cosmétique, dans la formulation des peintures, dans l'industrie alimentaire, etc...[Simon (2001) ; Muñoz *et al.* (2001) ; Esquenet (2003)].

La gomme de xanthane utilisée dans notre travail est commercialisée par VWR Prolabo (27 405.290). La structure du polymère est représentée sur la figure 3.2 telle qu'elle a été établie par Jansson *et al.* (1975). Le xanthane est constitué d'une chaîne principale de cellulose qui porte un branchement latéral tous les 2 glucose. Deux groupements carboxyliques confèrent à la gomme de xanthane un caractère anionique. Les contre-ions les plus couramment

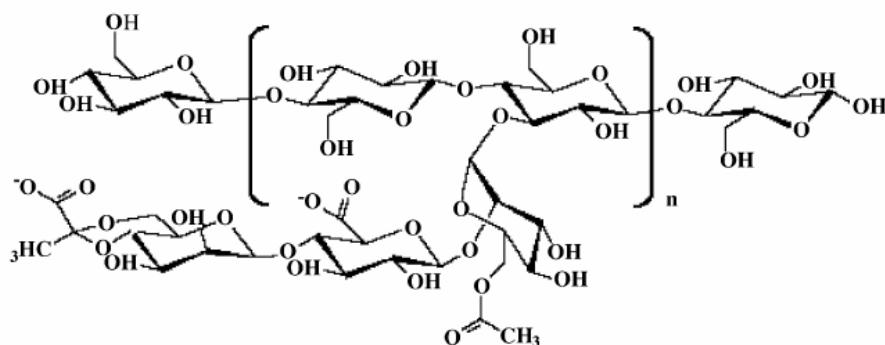


Fig. 3.2 : Structure moléculaire d'un monomère chimique de xanthane [Dame *et al.* (2005)].

rencontrés sont Na^+ , K^+ et Ca^{2+} (fig. 3.2) [Simon (2001)]. La présence des charges négatives sur la chaîne de xanthane facilite l'interaction soluté-eau, d'où l'hydrosolubilité de la gomme dès 10 °C. Par contre, il est insoluble dans les solvants organiques [Esquenet (2003)]. Simon (2001) a résumé les différents facteurs conditionnant la vitesse d'hydratation de la gomme en deux parties : *i*) l'agitation, la température et la finesse des grains ont un impact positif, et *ii*) la présence d'électrolytes, compétiteurs vis-à-vis du polysaccharide pour l'eau, a un effet négatif.

1.1.3 Polysaccharides en solution aqueuse

Dans l'eau, les polysaccharides s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent au cours du temps [Mitchell (1979)]. Le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère dépend des interactions polymère – solvant, mais il est lié également aux interactions polymère – polymère à partir d'une certaine concentration. Cette concentration critique est appelée *concentration de recouvrement géométrique* c^* , elle délimite deux domaines de concentrations : *dilué* et *semi-dilué* [De Gennes (1979)]. Le régime semi-dilué peut se diviser lui-même en deux sous régimes : *non enchevêtré* et *enchevêtré* [Southwick *et al.* (1981)].

En solutions diluées ($c \ll c^*$), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre chaînes de polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum (fig. 3.3).

En revanche, pour des solutions plus concentrées, des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère-polymère deviennent prédominantes. Dans ce cas, la solution est dite *semi-dilué* et la concentration est supérieure à c^* (fig. 3.3). Lorsque les

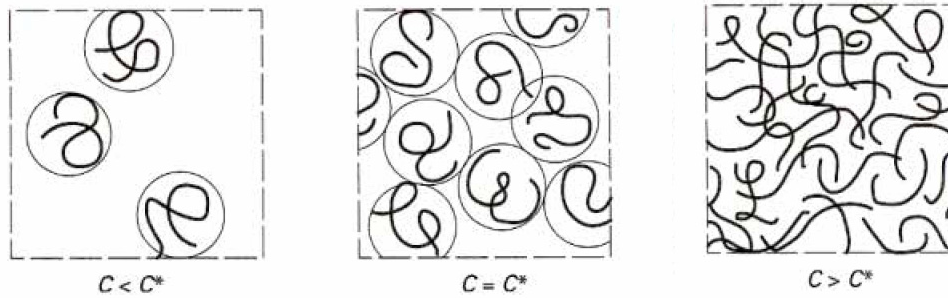


Fig. 3.3 : Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*) séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$) [De Gennes (1979)].

polymères sont de même nature, on aura plutôt des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractives et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entre eux. Ces deux cas d'attraction résument le fait que certains polysaccharides se comportent comme des épaississants s'ils sont seuls et comme des gélifiants s'ils sont associés à un autre type de polysaccharides [De Gennes (1979)].

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

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_{sol}}{\eta_{sol}} = \eta_r - 1 \quad (3.1)$$

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

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

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{red}) \quad (3.2)$$

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

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

$$c^* \cdot [\eta] \approx 1 \quad (3.3)$$

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

Pour des solutions aqueuses de xanthane, Rodd *et al.* (2000) ont montré l'existence de ces deux concentrations critiques (c^* et c^{**}). Cela a été déjà mis en évidence auparavant par Southwick *et al.* (1981) en utilisant une technique de diffusion de la lumière. En augmentant la concentration de xanthane ($M=2.16 \times 10^6$ g/mol) dans la solution, Southwick *et al.* (1981) ont mesuré une concentration de transition à $c^*=0.02\%$ qui correspond au début du chevauchement moléculaire, puis une deuxième transition à $c^{**}=0.07\%$. La masse moléculaire moyenne du xanthane étudié par Southwick *et al.* (1981) est proche de celui utilisé dans notre travail [autour de 2×10^6 g/mol, en se basant sur la description donnée par Dame *et al.* (2005)]. Bien évidemment, c^* et c^{**} dépendent de la masse moléculaire du polymère, mais également de la technique expérimentale et la manière dont on interprète les données [Coviello *et al.* (1986)].

On note que de nombreux travaux ont été réalisés sur des solutions aqueuses de xanthane, à différentes masses moléculaires. Les auteurs utilisent souvent des techniques rhéologiques classiques et des techniques optiques, en se basant sur le caractère biréfringent de la gomme de xanthane, pour déterminer les deux concentrations critiques (c^* et c^{**}) [Whitcomb et Macosko (1978), Southwick *et al.* (1981), Lim *et al.* (1984), Chow et Fuller (1984), Coviello *et al.* (1986), Rochefort et Middleman (1987), Tinland *et al.* (1990), Rodd *et al.* (2000)].

Comme nous le verrons dans la partie expérimentale, toutes les solutions de xanthane étudiées manifestent un comportement viscoélastique. Ce sont des solutions à concentrations supérieures à 0.2% correspondant à un régime largement au-dessus de la concentration de transition c^{**} .

De même, des observations similaires ont été signalées sur des solutions de CMC [Castelain *et al.* (1987)]. Dans un récent travail de synthèse, Clasen et Kulicke (2001) ont traité l'aspect structure moléculaire et viscoélastique des dérivés hydrosolubles de cellulose (dont le CMC). La figure 3.4 reproduit l'allure de la viscosité spécifique, η_{sp} , en fonction du paramètre de recouvrement, $c \cdot [\eta]$, des solutions de CMC (0.01M de NaCl, degré de substitution=1) [d'après Clasen et Kulicke (2001)]. A partir de la ligne maîtresse tracée à différentes concentrations et masses moléculaires de CMC (fig. 3.4), les auteurs ont proposé une corrélation reliant la concentration, c , la masse moléculaire, M , et la viscosité à cisaillement nulle :

$$\eta_0 = 0,891 + 7,82 \cdot 10^{-3} c M^{0,93} + 1,77 \cdot 10^{-5} c^2 M^{1,86} + 4,22 \cdot 10^{-12} c^{4,09} M^{3,80} \quad (3.4)$$

Il est rapporté par Clasen et Kulicke (2001) que dans le cas du CMC, le paramètre de recouvrement critique est : $c^*[\eta] = 23$. La projection de cette valeur sur la courbe maîtresse (fig. 3.4) donne $\eta_{sp} \approx 600$. C'est la viscosité au-dessus de laquelle commence le régime semi-dilué de la solution de CMC.

Dans notre cas, nous avons utilisé deux types de CMC à 90 000 et 700 000 g/mol à des concentrations de 0.2 à 1%. En utilisant les équations (3.4) et (3.1), on obtient les valeurs approximatives de la viscosité spécifique (tableau 3.2). Nous avons également représenté sur le même tableau les résultats d'une deuxième corrélation (3.5) proposée par Kulicke *et al.* (1996) :

$$\eta_0[Pa.s] = 8,91 \cdot 10^{-4} + 1,30 \cdot 10^{-5} c M^{0,9} + 5,33 \cdot 10^{-8} c^2 M^{1,8} + 4,60 \cdot 10^{-15} c^{4,34} M^{3,91} \quad (3.5)$$

| polymère | c [%] | η_{sp} (3.4) | η_{sp} (3.5) |
|--------------------------|-------|-------------------|-------------------|
| CMC GV - 700 000 [g/mol] | 1 | 600 | 800 |
| CMC GV - 700 000 [g/mol] | 0.5 | 70 | 90 |
| CMC FV - 90 000 [g/mol] | 1 | 6 | 8 |

Tableau 3.2 : La viscosité spécifique suivant les corrélation 3.4 et 3.5 (CMC utilisés)

En comparant les résultats du tableau 3.2 avec la valeur critique ($\eta_{sp} \approx 600$), nous en concluons que le régime qui correspond à la solution CMC FV est dilué ($c < 1\%$) et que le

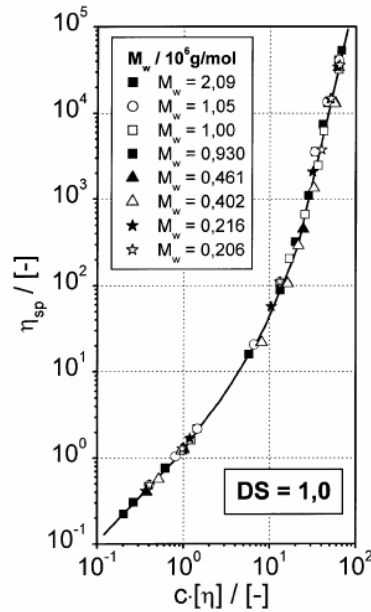


Fig. 3.4 : Viscosité spécifique η_{sp} en fonction du paramètre de recouvrement $c \cdot [\eta]$ des solutions de CMC (0.01M de NaCl, degré de substitution=1). La ligne continue représente la corrélation 3.4 [Clasen et Kulicke (2001)].

régime semi-dilué enchevêtré commence à une concentration ($c \approx 1\%$) de CMC GV. Cela est vérifié par les tests de fluage que nous présenterons dans la partie expérimentale.

De même que pour les solutions de xanthane, on peut affirmer que l'état de l'art des solutions aqueuses de CMC est bien décrit dans la littérature, notamment en terme de comportement rhéologique et d'interaction CMC-solvant et chaîne-chaîne [Kulicke *et al.* (1996) ; Mamdouh *et al.* (1997) ; Simon (2001) ; Clasen et Kulicke (2001) ; Barba *et al.* (2002b) ; Renaud *et al.* (2005) ; Cancela *et al.* (2005)].

Pour conclure sur les polysaccharides en solution, nous avons choisi de présenter les différents états de solutions de polymère d'après Bouldin *et al.* (1988) : En fonction de la masse moléculaire et la concentration du polymère, les auteurs ont réparti les solutions polymères en cinq états possibles (figure 3.5) : i) Solution diluée, ii) semi-diluée non enchevêtrée, iii) semi-diluée enchevêtrée, iv) solution concentrée, v) solution concentrée formant un réseau 3D [Clasen et Kulicke (2001)].

Dans la suite du manuscrit, c^* et c^{**} représenteront respectivement les concentrations de transition vers : le régime semi-dilué enchevêtré et le régime concentré où les chaînes de polymère forment un réseau 3D.

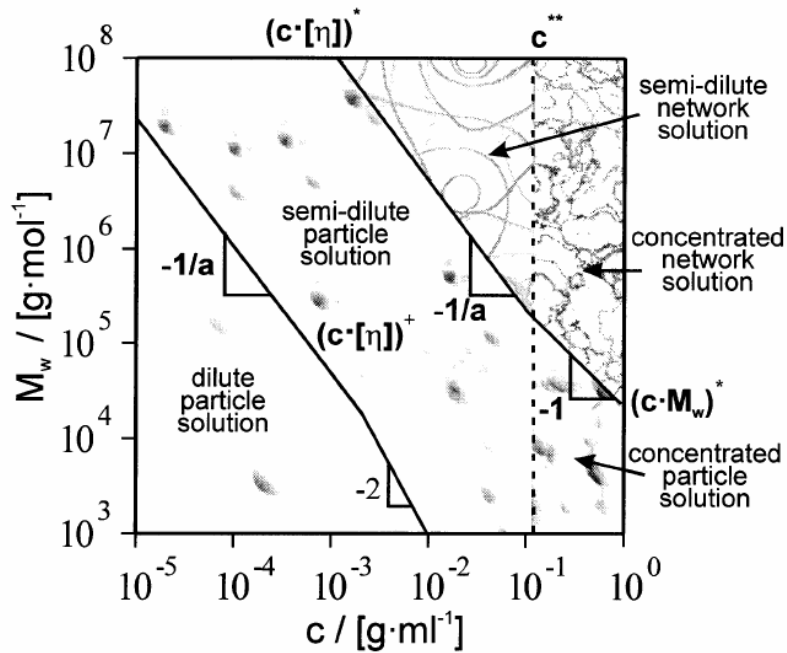


Fig. 3.5 : Les cinq états de solution de polymère en fonction de la masse moléculaire et la concentration de polymère [Bouidin *et al.* (1988)].

1.2 Dodecyl sulfate de sodium

Les tensioactifs sont des molécules qui ont une moitié hydrophile et une moitié hydrophobe. Ces molécules, dites "amphiphiles", sont composées de deux parties d'affinité chimique différente : une tête polaire hydrophile (qui peut être chargée ou neutre) et une queue aliphatique hydrophobe (figure 3.6.a) [Drappier (2004)].

Placées en solution aqueuse, les molécules de tensioactif s'organisent de façon à satisfaire ces deux affinités opposées et forment des structures qui ont la caractéristique de pouvoir atteindre des échelles mésoscopiques, c'est-à-dire dont la taille est intermédiaire entre le microscopique et le macroscopique. À faible concentration, les molécules de tensioactifs sont dispersées (Fig.3.6.a). À partir de la concentration micellaire critique (*C.M.C*) elles s'agrègent par exemple en micelles sphériques (Fig.3.6.b) ou cylindriques (Fig.3.6.c). Ces dernières sont appelées également "micelles géantes" ou "polymères vivants" car une micelle géante est une longue chaîne dont la longueur est très grande devant le rayon (quelques microns devant quelques nanomètres) et ressemble sous cet aspect à un polymère. Dans ces systèmes, les têtes hydrophiles sont au contact avec l'eau et les queues hydrophobes se rassemblent au coeur de la micelle formant une région sans solvant. Le rayon de la micelle est de l'ordre de la longueur d'une molécule de tensioactif [Israelachvili (1992) ; Daoud et Williams (1999)]. En fait,

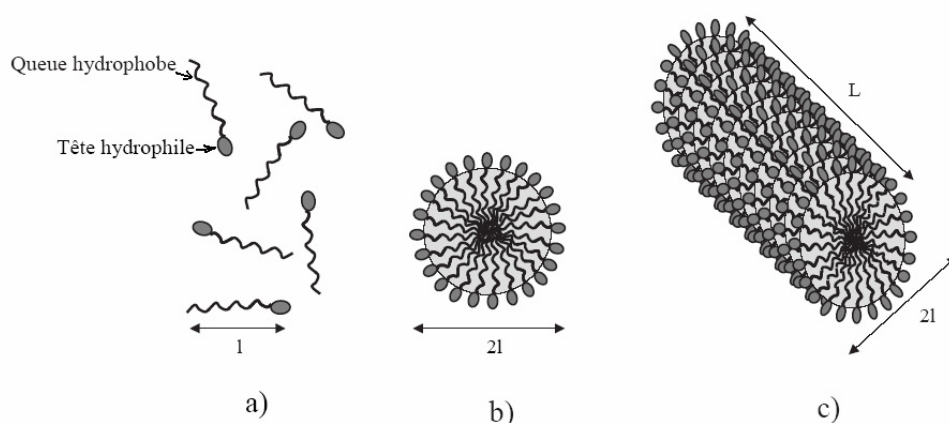


Fig. 3.6. a) Molécules d'un tensioactif dispersées. b) Micelle sphérique. c) Micelle cylindrique (l est de l'ordre de quelques nanomètres ; L peut atteindre plusieurs micromètres [Drappier (2004)]).

l'agrégation en micelle est très courante, mais ne constitue pas l'unique possibilité, et il existe une grande diversité de structures formées par les molécules amphiphiles.

La forme du rassemblement des molécules dépend de la température, de la concentration en tensioactif ou bien encore de la salinité (cas de micelles chargées). Ces différentes organisations au niveau microscopique induisent des différences d'aspect et/ou de comportement au niveau macroscopique. On observe ainsi différentes phases pour un système donné : phase de micelles géantes, phase lamellaire, nématique, etc [Larson (1999)].

On distingue trois principaux régimes en fonction de la concentration [Drappier (2004)] :

i) *Le régime dilué* dans lequel les micelles sont dispersées. Dans ce cas, la viscosité de la solution est donnée par la loi d'Einstein :

$$\eta = \eta_{\text{solvant}}(1 + 2.5\phi) \quad (3.6)$$

où ϕ est la fraction volumique de tensioactifs.

ii) *régime semi-dilué* : À partir d'une concentration critique notée c^* , les micelles s'enchevêtrent : c'est le régime semi-dilué. La longueur caractéristique du système est alors la distance moyenne entre deux enchevêtrements, appelée longueur de corrélation ξ (Fig. 3.7). Expérimentalement, c^* est la concentration pour laquelle la courbe de la viscosité à cisaillement nul change brutalement de pente (Fig. 3.7). On comprend intuitivement que

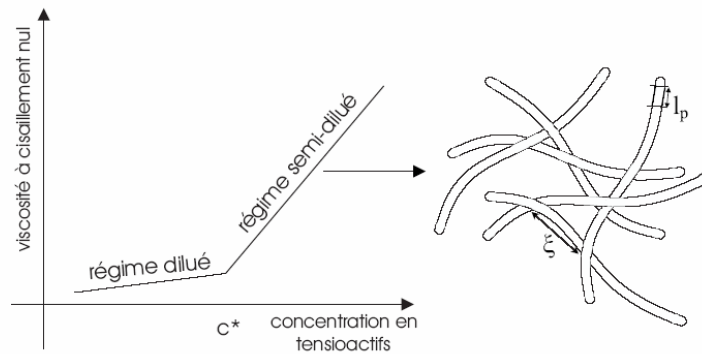


Fig. 3.7 : Définition de la concentration C^* au delà de laquelle les micelles sont enchevêtrées (exemple d'une micelles géantes enchevêtrées) [Drappier (2004)].

l'enchevêtrement des micelles dans le régime semi-dilué rend la solution beaucoup plus visqueuse que dans le régime dilué [Drappier (2004)].

iii) *régime concentrée* : Lorsque la longueur de corrélation ξ devient de l'ordre de la longueur de persistance l_p , on est dans le régime concentré. La longueur de persistance est la longueur sur laquelle on peut considérer que la micelle est rigide (Fig. 3.7) [Drappier (2004)].

Le tensioactif qui a été utilisé dans le présent travail est le dodecyl sulfate de sodium (SDS). Il s'agit d'un tensioactif anionique, sa molécule est constituée d'une chaîne aliphatique hydrocarbonée avec 12 atomes de carbone, et d'une tête polaire formée d'un groupement sulfate. La tête polaire se dissocie dans l'eau, le groupement reste attaché à la chaîne, tandis que le contre-ion Na^+ est libéré en solution. Cette molécule a une masse molaire de 288,38 et une concentration micellaire critique (*C.M.C.*) de 8×10^{-3} mol/l (concentration au-dessus de laquelle on forme des micelles). La structure du SDS est représentée sur la figure 3.8. Ce surfactant est généralement utilisé pour augmenter la durée de vie des mousses ou comme détergent, ce qui explique sa présence dans de nombreux produits cosmétiques tels que les shampooings et les dentifrices ainsi que dans la plupart des détergents à vaisselle et à lessive [Bekkour et Scrivener (1998) ; Safouane (2003) ; Bekkour et Lounis (2004)].

Par ailleurs, il est rapporté par Ma et Cooper (2002) que la concentration micellaire critique de SDS est de l'ordre de 0.008M. Dans l'actuel travail, la concentration la plus faible utilisée est 0.05%, donc toute nos solutions aqueuses de SDS ont des concentrations nettement au-dessus de la *C.M.C.* A noter que même si on dépasse la *C.M.C.*, (comme dans notre cas) le comportement rhéologique ne sera pas très différent de celui de l'eau. Par contre si le

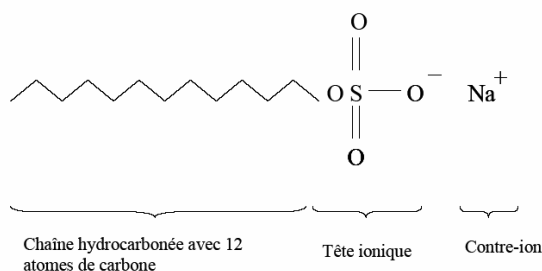


Fig. 3.8 : Formule de la molécule de dodecylsulfate de sodium (SDS) [Safouane (2003)]

surfactant est en coprésence avec un polymère, des interactions entre les deux molécules vont modifier le comportement d'écoulement ainsi que le comportement viscoélastique. Dans ce type de systèmes, la concentration du SDS aura un rôle déterminant [Kulicke *et al.* (1998) ; Ma et Cooper (2002) ; Bakshi *et al.* (2003)].

2 Système eau – bentonite – macromolécule

2.1 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation des constituants d'une phase liquide ou gazeuse sur une surface solide. Dans le cas de l'adsorption de polymère par les surfaces de particules argileuses, les macromolécules s'adsorbent généralement par segments de chaînes appelés "trains". Entre deux trains consécutifs, ces macromolécules forment une "boucle". Le segment de chaîne situé avant le premier train ou après le dernier est appelé "queue" (fig. 3.9.a) [De Gennes (1987) ; Mongondry (2003)].

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

A noter que la littérature actuelle est très riche de contributions traitant l'interaction argile-polymère, où la détermination de la quantité de polymère adsorbée par l'argile est au centre de sujet. Les thèmes portent généralement sur l'effet la nature structurel de l'additif ou de l'argile, la nature des cations existant dans le système, le poids moléculaire et la charge du polymère ou

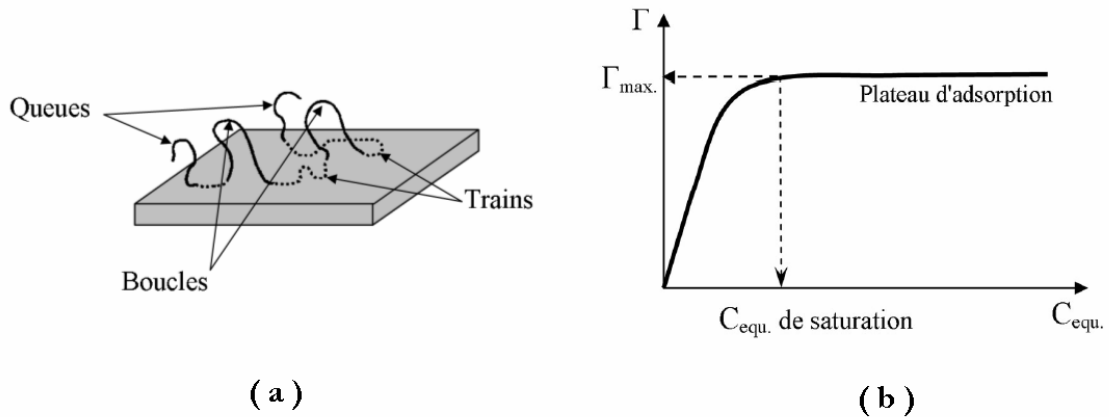


Fig. 3.9 : a) Schéma des différentes séquences d'un polymère adsorbé sur une surface argileuse.
 b) Représentation schématique d'un isotherme d'adsorption [Mongondry (2003)].

encore l'effet de la force ionique (ou salinité) du milieu [Luckham et Rossi (1999), Breen (1999), Ramos-Tejada *et al.* (2001), (2003), Simon *et al.* (2002), Mpofu *et al.* (2004)].

En pratique, l'affinité du polymère pour l'adsorbant est caractérisée à température constante par des *isothermes d'adsorption*. Ces derniers représentent la quantité de polymère adsorbé (adsorbat) en fonction de la concentration en *polymère libre* dans le milieu dispersant, appelée *concentration en polymère à l'équilibre* C_e . Pour normaliser ces isothermes, on rapporte la quantité de produit adsorbé Γ à l'unité de surface accessible ou à l'unité de masse adsorbante si la surface spécifique n'est pas déterminée. Les courbes obtenues présentent le plus souvent deux domaines (fig. 3.9.b) : Pour les plus faibles concentrations d'adsorbat à l'équilibre (C_e), une croissance plus au moins rapide suivant son affinité pour la surface. Au-delà d'une certaine concentration C_e , un plateau qui détermine la quantité Γ_{max} maximale adsorbée sur la surface dans ces conditions [Feret (1992), Mongondry (2003)].

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

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

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

$$\Gamma = \frac{C_i - C_e}{m} V \quad (3.6)$$

Avec : C_i : concentration initiale en polymère (mg/l)

C_e : concentration en polymère du surnageant (mg/l)

m : masse d'argile introduite (g)

V : Volume total de l'échantillon (l)

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

On note qu'aucun test d'adsorption n'a été réalisé dans le cadre de la présente thèse. Nos raisonnements sont basés, fondamentalement, sur les résultats publiés dans la littérature sur les systèmes eau – bentonite – polymère/tensioactif. Dans ce cadre, nous présentons, ci-dessous, un résumé de l'étude bibliographique réalisée sur l'adsorption de ces macromolécules par les surfaces d'argile.

2.2 Mélange à base d'additif neutre

Dans le cas de l'adsorption de macromolécules *neutres* sur des argiles, leur fixation à la surface serait majoritairement due à la création de liaisons hydrogène entre des groupes hydroxyl, quand il y en a, et des atomes fortement électronégatifs comme l'oxygène. D'autres liaisons de type Van Der Waals sont également envisagées [Luckham et Rossi (1999)]. Dans ce type d'adsorption, la fraction des segments "trains" (p) est généralement autour de 0.4. Cette fraction p constitue un paramètre important pour déterminer l'énergie de l'adsorption du polymère par les particules argileuses [Breen (1999)]. On a reproduit sur la figure 3.10 une représentation schématique du phénomène d'adsorption d'un polymère non ionique sur des particules de bentonite [Isci *et al.* (2004)]. Il s'agit de polyvinylalcool (PVA) ajouté à des suspensions argileuses à différentes concentrations. Les auteurs rapportent que l'adsorption du PVA par les surfaces de particules change la répartition des charges de la double couche électrique. Ainsi, les propriétés rhéologiques et la stabilité des suspensions argileuses peuvent être ajustées en jouant sur la concentration du PVA dans le système (figure 3.10). D'autre part, en utilisant la diffraction des rayons X, Isci *et al.* (2004) ont montré que le PVA s'introduit entre les feuillets des particules notamment pour une bentonite calcique qu'ils ont utilisée. Cela est généralement un paramètre supplémentaire, à prendre en considération, pour la compréhension de la réponse macroscopique des mélanges eau – bentonite – polymère

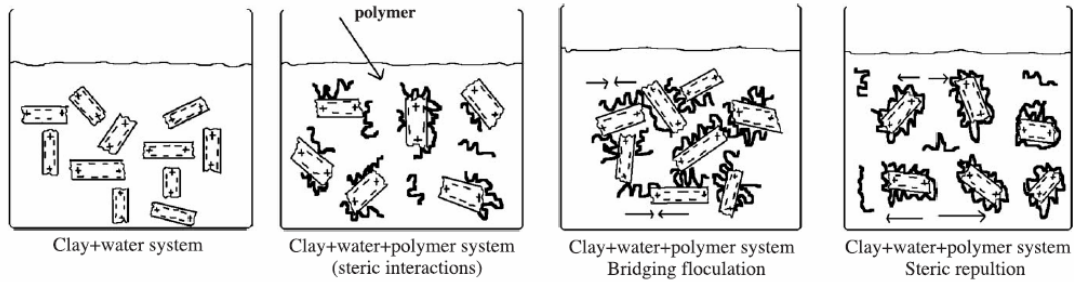


Fig. 3.10 : Représentation schématique de l'adsorption d'un polymère non ionique par des particules de bentonite en fonction de la concentration de polymère [Isci *et al.* (2004)].

neutre [Chang *et al.* (1992) ; Luckham et Rossi (1999) ; Schmidt *et al.* (2000), (2002) ; Rossi *et al.* (2003a),(2003b) ; Alemdar *et al.* (2005a), (2005b)].

2.3 Mélange à base d'additif cationique

Les particules d'argile en solution aqueuse ont une forte charge négative. Par conséquent, l'adsorption d'un polymère ou tensioactif *cationique* sur une surface chargée négativement se fait par interactions coulombiennes entre les groupes cationiques du polymère et la surface d'argile [Dau et Lagaly (1998) ; Breen (1999) ; Janek et Lagaly (2003) ; Alemdar *et al.* (2005a) ; Isci *et al.* (2005)]. On admet généralement que les polycations ont une attractivité instantanée sur la surface d'argile, dans ce cas peu de boucles sont formées (fraction des trains adsorbé : $p > 0.7$). Ainsi, la quantité de polymère adsorbée demeure plus importante [Breen (1999)]. Dans ce cas, le processus d'adsorption est essentiellement irréversible puisque la désorption exige la désorption simultanée de tous les segments de train ainsi que la diffusion du polycation loin de la surface d'argile dans la solution [Breen (1999)]. Cette éventualité est peu probable et devient très difficile à imaginer même si quelques auteurs ont signalé une modeste désorption pour des systèmes similaire [Claesson *et al.* (1994)].

2.4 Systèmes eau – bentonite – additif anionique

2.4.1 Adsorption

Dans la littérature, la caractérisation des systèmes eau – argile – macromolécule anionique est étudiée généralement en tenant compte de la force ionique du système [Feret (1992) ; Tadros (1996) ; Ece *et al.* (1999) ; Breen (1999) ; Güngör *et al.* (2001) ; Yalçın *et al.* (2002) ; Alemdar *et al.* (2003) ; M'bodj *et al.* (2004)]. Dans son travail de thèse, Feret (1992) s'est intéressé à l'affinité CMC – montmorillonite à l'aide d'isotherme d'adsorption, à différentes salinités et

concentrations en argile. Il a confirmé expérimentalement le rôle prépondérant de la force ionique du système dans l'adsorption de ce polyelectrolyte sur l'argile.

En fonction de la salinité du milieu, on peut observer deux processus complémentaires [Feret (1992) ; Tadros (1996)] :

- Aux faibles forces ioniques, la quantité de polymère adsorbé atteint rapidement une valeur limite peu élevée, quel que soit le taux de charge du polyelectrolyte. D'après Feret (1992), il peut s'agir d'une adsorption de type électrostatique sur les faces latérales de l'argile chargée positivement.
- Aux salinités plus élevées, l'adsorption est plus importante sans présenter de saturation nette aux concentrations en polymère étudiées. Dans ce cas, les macromolécules s'adsorbent sur l'ensemble de la surface de l'argile, par des liaisons hydrogène, grâce à l'écrantage des répulsions électrostatiques.

Ces mêmes constatations ont été relevées par Breen (1999) en citant des travaux antérieurs dont le travail de Mortensen (1962) rapportant que les ions polyvalents assurent des ponts entre les groupes anioniques du polymère et les sites négatifs sur les surfaces d'argile. Par ailleurs, Breen (1999) rapporte que l'adsorption dans ce type de systèmes est moins importante par rapport à d'autre type de polymères. On admet, généralement que dans le cas des polyanions, l'adsorption est assurée par une fraction relativement faible de segments de train. Cela a été relevé par Breen (1999) en signalant que les travaux sur l'adsorption des polyanions ne sont pas explicites, sur ce point, comparativement à ce qui a été prouvé pour les polymères neutres ou cationiques.

Sur la figure 3.12.a est reproduit l'effet de NaCl sur l'adsorption de la gomme de xanthane par 8.5% de bentonite naturelle [M'bodj *et al.* (2004)]. On remarque qu'à 0% de NaCl, l'adsorption augmente avec la concentration de xanthane pour obtenir un plateau à partir de 1000ppm. Contrairement à ce qui a été dit par Feret (1992), et sans évoquer l'interaction électrostatique aux bords des particules d'argile, M'bodj *et al.* (2004) pensent que l'adsorption du xanthane, en absence du sel, est assurée par les forces de van der Waals et les liaisons d'hydrogène. Nous pensons également que cette dernière explication est beaucoup plus logique, surtout que nous savons maintenant que les bords ne sont pas toujours de charges positives (chapitre 1). D'autre part, la figure 3.12.a montre une forte adsorption du xanthane pour des concentrations plus élevées d'électrolyte. L'explication donnée par M'bodj *et al.* (2004) est semblable à celle de Feret (1992). Les auteurs pensent que cette augmentation d'adsorption pourrait être expliquée par l'effet écran favorisé par la présence de l'électrolyte dans le système.

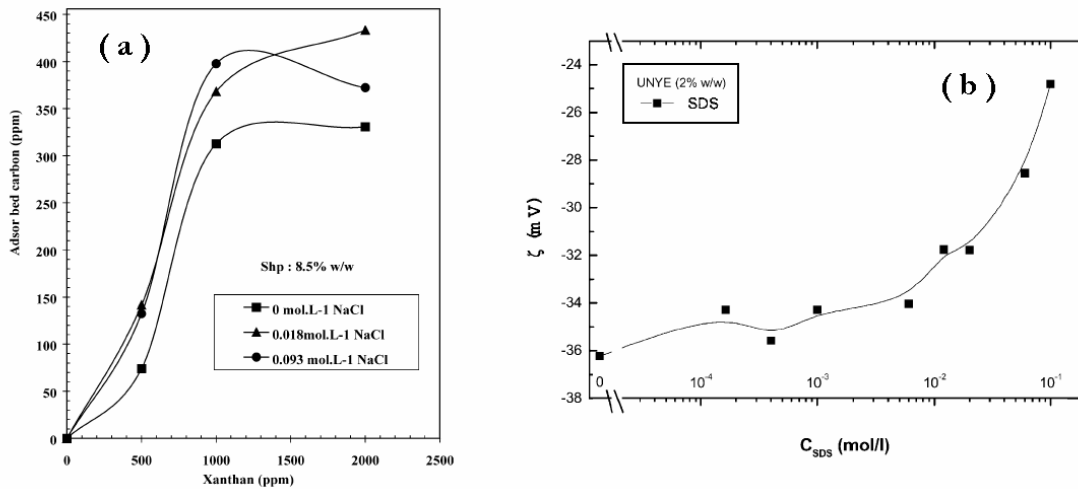


Fig. 3.11 : a) Adsorption de la gomme de xanthane par 8.5% de bentonite naturelle à différente concentration de sel [M'bodj *et al.* (2004)]. b) Potentiel zêta pour une bentonite naturelle en fonction de la concentration de SDS [Güngör *et al.* (2001)].

Par ailleurs, et contrairement aux suspensions argile – polymère anionique, les mélanges à base de *tensioactifs anioniques* sont moins abordés dans la littérature [Ece *et al.* (1999) ; Güngör *et al.* (2001) ; Yalçın *et al.* (2002) ; Alemdar *et al.* (2003)]. Les tensioactifs étudiés par ces auteurs, de la même équipe de recherche, sont principalement l'Alkyle benzène sulfonate linéaire (ABSL), le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) et le SDS. En étudiant l'influence des électrolytes, polymères et tensioactifs, Ece *et al.* (1999) rapportent que l'influence des tensioactifs anioniques sur des boues à base de montmorillonite est plus complexe que sur un autre type d'argile. Ces auteurs expliquent que pour des faibles concentrations de tensioactif, la tête négative de l'additif peut s'attacher aux bords des particules chargées positivement par attraction électrostatique. Cela empêche la formation des liaisons face-bord, ce qui explique la diminution de la viscosité pour cette gamme de concentration. D'après Ece *et al.* (1999), l'ajout supplémentaire d'ABSL favorise le rassemblement des bords hydrophiles qui forment des floculations ponts, ce qui explique l'augmentation de la viscosité de la suspension de bentonite après une certaine concentration d'additif.

Dans un autre travail dédié aux mélanges bentonite – SDS, Güngör *et al.* (2001) ont réalisé des mesures zétamétriques et spectrométriques IR pour mettre en évidence la nature de l'interaction bentonite – SDS. Ils ont conclu que l'augmentation de la viscosité en fonction de la concentration du tensioactif est associée à la diminution du potentiel $|\zeta|$ (fig. 3.11). Les auteurs adoptent l'explication initiée par Ece *et al.* (1999) où les têtes de l'additif sont supposées avoir des liaisons électrostatiques avec les bords des particules. Dans ce cas, les

queues du tensioactif se joignent pour former des clusters favorisant la floculation de la suspension. D'autre part, Güngör *et al.* (2001) avancent l'éventualité que le SDS peut intervenir au niveau inter-foliaire. Cela est démenti expérimentalement, sur deux tensioactifs anioniques : SDS et Lauryle sulfate d'ammonim (ALS), par des diffractions par rayons X [Yalçin *et al.* (2002) ; Benchabane et Bekkour (2006)].

Il est à noter que dans les travaux que nous venons de citer [Ece *et al.* (1999) ; Güngör *et al.* (2001) ; Yalçin *et al.* (2002)], aucune indication du pH n'a été signalée. Cela touche leur fondement basé sur la charge positive des bords qui dépend du pH de la suspension, comme nous l'avons vu au premier chapitre. Ainsi, Alemdar *et al.* (2003) ont fait le point sur les mélanges bentonite-(SDS ou SDBS). Ils résument la dépendance de l'effet des tensioactifs anioniques sur les suspensions argileuses dans un nombre de points dont : les conditions expérimentales (où la taille et le degré de dispersion des particules argileuses jouent un rôle important), le pH du mélange et le prétraitement de l'argile. Alemdar *et al.* (2003) relèvent la faible adsorption d'additif dans les suspensions bentonite-(SDS ou SDBS). Pour eux, le tensioactif anionique se comporte comme un électrolyte dans le système en diminuant l'épaisseur de la double couche électrique autour des particules.

2.4.2 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est étudiée par la détermination de la quantité adsorbée Γ après des temps de contact variables du mélange polymère – argile. Nous avons reproduit sur la figure 3.12 un exemple de courbes obtenues par Feret (1992) pour un système CMC – montmorillonite – NaCl. La courbe présente un plateau d'équilibre après une dizaine d'heures de contact. Il s'agit d'une cinétique lente par rapport à la cinétique d'adsorption dans les systèmes à polymères cationiques (généralement de l'ordre d'une heure). D'autre part, Feret (1992) a trouvé des temps d'équilibre de l'ordre de 12 heures pour les systèmes : polyacrylamide – montmorillonite mettant en jeu des liaisons hydrogène dans l'adsorption de ce polymère neutre sur la surface d'argile.

2.4.3 Rhéologie des suspensions bentonite – additif anionique

Comme nous l'avons vu au deuxième chapitre, les interactions entre particules d'argiles déterminent d'une manière directe le comportement rhéologique de la suspension. Ainsi, la présence d'un additif organique dans le système aura une influence sur le comportement d'ensemble quel que soit le type d'interaction macromolécules – particules [Chang *et al.* (1992) ; Feret (1992) ; Luckham et Rossi (1999) ; Ramos-Tejada *et al.* (2001) ; Heinz *et al.* (2004) ; M'bodj *et al.* (2004) ; Isci *et al.* (2005)]. Dans les paragraphes suivants, nous présentons

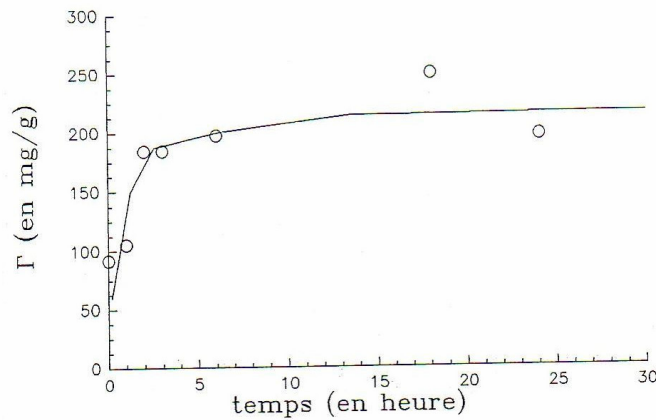


Fig. 3.12 : Cinétique d'adsorption du système CMC – montmorillonite, $[\text{NaCl}]=0.2\text{M}$, $C_{\text{argile}}=10\text{g/l}$ [Feret (1992)].

l'effet de l'ajout d'additifs sur la contrainte seuil et la viscosité des polymères et les tensioactifs anioniques.

En général et à des faibles cisaillements et salinités, et quel que soit la quantité ou le type de la macromolécule anionique adsorbée, la contrainte seuil disparaît ou diminue fortement lorsque quelques macromolécules sont adsorbées sur les bords [Feret (1992)]. Pour cet auteur, les chaînes adsorbées perturbent la formation d'une structure de l'argile en château de carte, les suspensions présentant dans ce cas un comportement simple en écoulement.

Par contre, lorsque le polymère s'adsorbe sur toute la surface, à force ionique élevée, la rhéologie des mélanges devient dépendante de la couche adsorbée, notamment de son épaisseur et du type de polymère employé. Evidemment, ces résultats sont liés à la masse moléculaire du polymère, comme le montre Feret dans son travail de thèse [Feret (1992)]. L'auteur en conclut que dans le cas d'un polymère de petite masse moléculaire, le seuil de contrainte reste négligeable. Ce type d'additif a un rôle de dispersant des particules d'argile, empêchant la formation de toute structure interparticulaire au repos. Dans le deuxième cas, où la masse moléculaire du polymère est plus élevée, l'influence de l'additif sur les mélanges devient plus complexe. Dans ce cadre, Feret (1992) a montré que pour des faibles concentrations en CMC (10^6 g/mol), la contrainte seuil devient négligeable et la structure de l'argile au repos est détruite. Lorsque la quantité de polymère adsorbé augmente, un seuil de contrainte réapparaît et augmente rapidement. Un résultat similaire est présenté récemment par M'bodj *et al.* (2004) sur les mélanges bentonite–xanthane–NaCl. On remarque sur la figure 3.13.a que les plus faibles contraintes seuil correspondent au mélange de la plus faible salinité ($\text{NaCl}=0\%$). A des fortes concentrations de sel, M'bodj *et al.* (2004) ont montré que

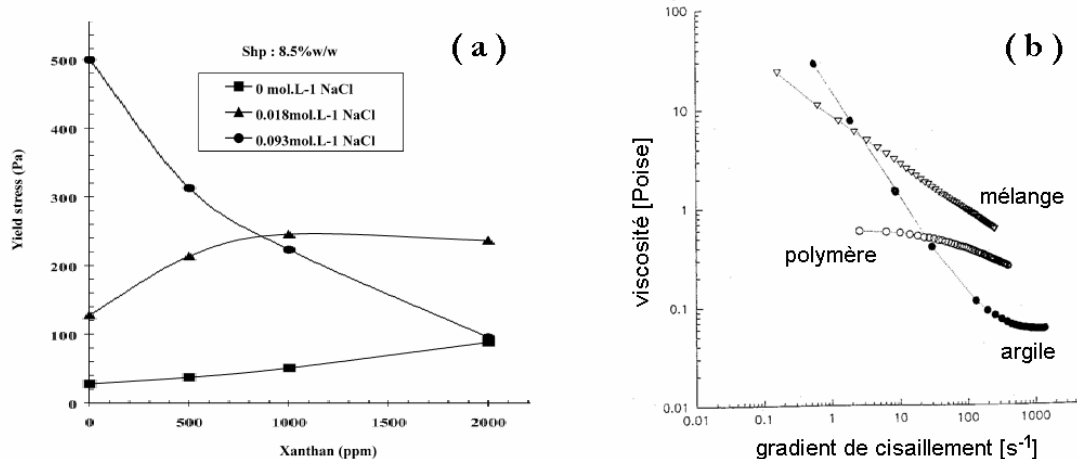


Fig. 3.13 : a) La contrainte seuil du mélange bentonite – xanthane – NaCl en fonction de la concentration du polymère et de l'électrolyte [M'bodj *et al.* (2004)]. b) Rhéogrammes d'un mélange CMC – montmorillonite et de ses constituants en solution aqueuse [Feret (1992)].

l'adsorption du xanthane augmente avec la concentration de polymère, ce qui diminue la tendance à se disperser (fig. 3.11.a). Dans ce cas, à forte force ionique, l'effet écran des charges rend la configuration du polyélectrolyte plus compacte autour des particules de bentonite. Ce qui isole davantage les agrégats solides en diminuant les contacts entre eux. Cela favorise la création d'un réseau tridimensionnel discontinu facilitant le cisaillement et par conséquent la diminution de la contrainte seuil (fig.3.13.a).

Du point de vue viscosité, la présence de polymère anionique entraîne généralement une augmentation remarquable de la viscosité des suspensions de bentonite [Feret (1992) ; Heinz *et al.* (2004) ; M'bodj *et al.* (2004)]. Pour Feret (1992), cela prouve que l'argile n'est pas le seul élément qui contrôle la rhéologie du mélange. Ainsi l'auteur remarque que dans le cas des mélanges argile – polymère, la variation de la viscosité devient plus régulière que celle de la suspension argileuse (fig.3.13.b).

Par ailleurs, nous avons reproduit, sur la figure 3.14, la variation de la viscosité d'une suspension de montmorillonite purifiée en fonction de la concentration de SDS et SDBS [Alemdar *et al.* (2003)]. Les auteurs rapportent que contrairement au tensioactif cationique, le tensioactif anionique est faiblement adsorbé par la surface d'argile. Il se comporte, généralement, comme un sel en diminuant l'épaisseur de la double couche électronique autour des particules. Ce qui cause la diminution de la viscosité plastique des dispersions pour une concentration inférieure à $2 \cdot 10^3$ mol/l (fig. 3.14). Lorsque l'on ajoute davantage de tensioactif, une augmentation de la viscosité est alors observée. Les auteurs pensent qu'il s'agirait de l'effet

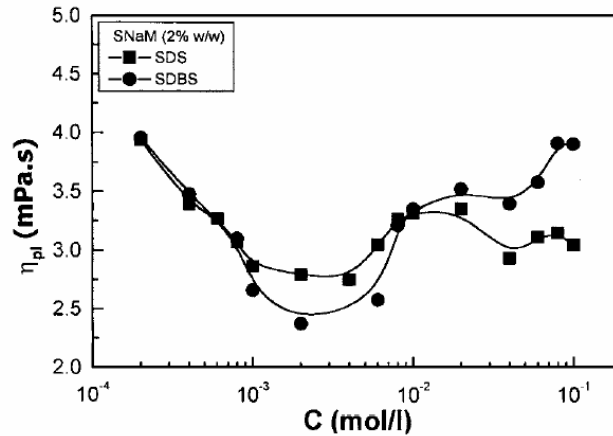


Fig. 3.14 : Viscosité plastique de suspension de montmorillonite purifiée en fonction de la concentration de SDS et SDBS [Alemdar *et al.* (2003)].

d'interaction entre queues hydrophobes de SDS et de SDBS qui entourent les particules d'argile. Ces interactions rendent le système plus résistant au cisaillement lorsque l'on dépasse une certaine concentration critique (fig. 3.14). Dans les prochains chapitres, nous traiterons la rhéologie du mélange bentonite-SDS par d'autres essais, notamment en régime dynamique et en fluage [Benchabane et Bekkour (2006)].

Bibliographie

- Alemdar, A., N. Güngör and F. B. Erim, "Effect of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecyl benzene sulfonate on the flow behavior of purified bentonite dispersion" *Journal of Materials Science Letters* **22**, 89-90 (2003).
- Alemdar, A., N. Oztekin, N. Gungor, O. I. Ece and F. B. Erim, "Effects of polyethyleneimine adsorption on the rheological properties of purified bentonite suspensions" *Colloids Surf. A* **252**, 95-98 (2005a).
- Alemdar, A., N. Güngör, O. I. Ece and O. Atici, "The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG" *J. Mater. Sci.* **40**, 171-177 (2005b).
- Atia, A. A., F. M. Farag and A. E.-F. M. Youssef, "Studies on the adsorption of dodecylbenzenesulfonate and cetylpyridinium bromide at liquid/air and bentonite/liquid interfaces" *Colloids Surf. A* **278**, 74-80 (2006).

- Bakshi, M. S., R. Kaur, I. Kaur, R. Kumar Mahajan, P. Sehgal and H. Doe, "Unlike surfactant-polymer interactions of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate with water-soluble polymers" *Coll. Polym. Sci.* **281**, 716-726 (2003).
- Barba, C., D. Montané, M. Rinaudo and X. Farriol, "Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis" *Cellulose* **9**, 319-326 (2002a).
- Barba, C., D. Montané, X. Farriol, J. Desbrières and M. Rinaudo, "Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses from non-wood pulps II. Rheological behavior of CMC in aqueous solution" *Cellulose* **9**, 327-335 (2002b).
- Baudez, J. C., "Rhéologie et physico-chimie des boues résiduaires pâteuses pour l'étude du stockage et de l'épandage," *Thèse de doctorat de l'ENGREF* (2001).
- Bekkour, K. and O. Scrivener, "Time-Dependent and Flow Properties of Foams" *Mech. Time-Dependent Mat.* **2**, 73-76 (1998).
- Bekkour, K. and M. Lounis, "Etude expérimentale des propriétés rhéologiques de mousses à base de PEO-SDS" *Rhéologie* **6**, 38-44 (2004).
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Etude de l'Effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspension de bentonite. *39ème Colloque annuel du GFR. Mulhouse* 2004, p. 201-205.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Effets de la nature structurelle des additifs anioniques sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. *17ème Congrès Français de Mécanique. Troyes* 2005a, p. 1-6.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Couplage surfactant-polymère dans une suspension argileuse. *40ème Colloque annuel du GFR. Nice* 2005b, p. 65-68.
- Benchabane, A. and K. Bekkour, "Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions" *Rheol. Acta* **45**, 425-434 (2006).
- Bouldin, M., W. Kulicke and H. Kehler, "Prediction of the non-Newtonian viscosity and shear stability of polymer solutions" *Coll. Polym. Sci.* **266**, 793-805 (1988).
- Breen, C., "The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites" *Appl. Clay Sci.* **15**, 187-219 (1999).
- Caenn, R. and G. V. Chillingar, "Drilling fluids: State of the art" *J. Petrol. Sci. Eng.* **14**, 221-230 (1996).
- Cancela, M. A., E. Alvarez and R. Maceiras, "Effects of temperature and concentration on carboxymethylcellulose with sucrose rheology" *J. Food Eng.* **71**, 419-424 (2005).
- Cartalos, U., P. Baylocq, J. Lecourtier and J.-M. Piau, "Caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile-polymère" *Revue de l'institut français du pétrole* **52**, 285-297 (1990).
- Castelain, C., J. L. Doublier and J. Lefebvre, "A study of the viscosity of cellulose derivatives in aqueous solutions" *Carbohydr. Polym.* **7**, 1-16 (1987).
- Chang, S. H., R. K. Gupta and M. E. Ryan, "Effect of the adsorption of polyvinyl alcohol on the rheology and stability of clay suspensions" *J. Rheol.* **36**, 273-287 (1992).
- Chow, A. W. and G. G. Fuller, "Response of Moderately Concentrated Xanthan Gum Solutions to Time-Dependent Flows Using Two-Color Flow Birefringence" *J. Rheol.* **28**, 23-43 (1984).
- Claesson, P. M., M. A. G. Dahlgren and L. Eriksson, "Forces between polyelectrolyte-coated surfaces: relations between surface interaction and floc properties" *Colloid. Surf. A* **93**, 293-303 (1994).

- Clasen, C. and W.-M. Kulicke, "Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives" *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1839-1919 (2001).
- Coviello, T., K. Kajiwara, W. Burchard, M. Dentini and V. Crescenzi, "Solution properties of xanthan. 1. Dynamic and static light scattering from native and modified xanthans in dilute solutions" *Macromolecules* **19**, 2826-2831 (1986).
- Dame, C., C. Fritz, O. Pitois and S. Faure, "Relations between physicochemical properties and instability of decontamination foams" *Colloids Surf. A* **263**, 210-218 (2005).
- Daoud, M. and C. E. Williams, "Soft Matter Physics" Springer-Verlag (1999).
- Dau, J. and G. Lagaly, "Surface Modification of Bentonites. II. Modification of Montmorillonite with Cationic Poly(ethylene oxides)" **71**, 983-1004 (1998).
- De Gennes, P. G., "Scaling Concepts in Polymer Physics" Cornell University Press (1979).
- De Gennes, P. G., "Polymers at an interface; a simplified view" *Advances in Colloid and Interface Science* **27**, 189-209 (1987).
- Drappier, J., "Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement dans les fluides complexes," **Thèse** de doctorat de l'Université Paris VII (2004).
- Ece, Ö. I., N. Güngör and A. Alemdar, "Influences of Electrolytes, Polymers and a Surfactant on Rheological Properties of Bentonite-Water Systems" *J. Incl. Phenom. Macro.* **33**, 155-168 (1999).
- Esquenet, C., "Propriétés structurales et dynamiques des solutions de polyélectrolytes rigides et semi-rigides et de polysaccharides associatifs," **Thèse** de doctorat de l'Université Joseph Fourier (2003).
- Feret, B., "Interactions dans les systèmes montmorillonite/Carboxyméthylcellulose : application aux fluides de forage," **Thèse** de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (1992).
- Gómez-Díaz, D. and J. M. Navaza, "Rheological characterization of aqueous solutions of the food additive carboxymethyl cellulose" *EJEAFCHEM* **1**, 12-22 (2002).
- Graessley, W. W., "Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power" *Polymer* **21**, 258-262 (1980).
- Güngör, N., A. Alemdar, O. Atici and I. O. Ece, "The effect of SDS surfactant on the flow and zeta potential of bentonite suspensions" *Mater. Lett.* **51**, 250-254 (2001).
- Heinz, A., R. Hermanns Stengele and M. Plötze. Rheological properties of bentonite suspensions modified with polymers. *Annual transactions of the Nordic rheology society* 2004, p. 221-226.
- Isci, S., E. Günster, Ö. I. Ece and N. Güngör, "The modification of rheologic properties of clays with PVA effect" *Mater. Lett.* **58**, 1975-1978 (2004).
- Isci, S., F. S. Guner, O. I. Ece and N. Gungor, "Investigation of rheological and colloidal properties of bentonitic clay dispersion in the presence of a cationic surfactant" *Prog.Org. Coat.* **54**, 28-33 (2005).
- Israelachvili, J., "Intermolecular and surface forces" Academic Press, London, second edition (1992).
- Janek, M. and G. Lagaly, "Interaction of a cationic surfactant with bentonite: A colloid chemistry study" *Colloid Polymer Sci.* **281**, 293-301 (2003).
- Jansson, P.-e., L. Kenne and B. Lindberg, "Structure of the extracellular polysaccharide from *xanthomonas campestris*" *Carbohydr. Res.* **45**, 275-282 (1975).

- Kulicke, W.-M., A. H. Kull, W. Kull, H. Thielking, J. Engelhardt and J.-B. Pannek, "Characterization of aqueous carboxymethylcellulose solutions in terms of their molecular structure and its influence on rheological behaviour" *Polymer* **37**, 2723-2731 (1996).
- Kulicke, W.-M., O. Arendt and M. Berger, "Rheological characterization of the dilatant flow behavior of highly substituted hydroxypropylmethyl-cellulose solutions in the presence of sodium lauryl sulfate" *Coll. Polym. Sci.* **276**, 617-626 (1998).
- Larson, R. G., "The structure and rheology of complex fluids" Oxford University Press edition (1999).
- Lim, T., J. T. Uhl and R. K. Prud'homme, "Rheology of Self-Associating Concentrated Xanthan Solutions" *J. Rheol.* **28**, 367-379 (1984).
- Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 43-92 (1999).
- Ma, S. X. and S. L. Cooper, "Effect of surfactant on viscoelasticity and shear thickening in aqueous solutions of hydrocarbon end-capped poly(ethylene oxide)" *J. Rheol.* **46**, 339-350 (2002).
- Mamdouh, T., M. Ghannam and E. Nabil, "Rheological properties of carboxymethyl cellulose" *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 289-301 (1997).
- M'bodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan" *J. Colloid Interface Sci.* **273**, 675-684 (2004).
- Mitchell, J. R., "Rheology of polysaccharides solutions and gels" In *Polysaccharides in foods*, J.M.V. Blanshard and J.R. Mitchell, eds, 51-72, Butterworth, London (1979).
- Mongondry, P., "Structure et comportement rhéologique des suspensions aqueuses de Laponite en présence de plusieurs additifs," Université du Maine - Le Mans (2003).
- Mortensen, J. L., "Adsorption of hydrolysed polyacrylonitrile on kaolinite. In: Swineford, A. (Ed.) , *Clays and Clay Miner., Proc. 9th Natl. Clay Conf.*, West Lafayette, IN. Pergamon, New York, pp. " 530-545 (1962).
- Mpofu, P., J. Addai-Mensah and J. Ralston, "Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions: effect of polymer structure type" *Minerals Engineering* **17**, 411-423 (2004).
- Muñoz, J., N. E. Hudson, G. Vélez, M. C. Alfaro and J. Ferguson, "Rheological behaviour of spray-dried egg yolk/xanthan gum aqueous dispersions" *Rheol. Acta* **40**, 162-175 (2001).
- Oztekin, N., A. Alemdar, N. Gungor and F. B. Erim, "Adsorption of polyethyleneimine from aqueous solutions on bentonite clays" *Mater. Lett.* **55**, 73-76 (2002).
- Perrin, P. and D. Hourdet, "Polymères en solution" *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites* **AM1**, A3050 1-19 (1997).
- Ramos-Tejada, M. M., J. De Vicente, A. Ontiveros and J. D. G. Durán, "Effect of humic acid adsorption on the rheological properties of sodium montmorillonite suspensions" *J. Rheol.* **45**, 1159-1172 (2001).
- Ramos-Tejada, M. M., A. Ontiveros, R. del Carmen Plaza, A. V. Delgado and J. D. G. Durán, "A rheological approach to the stability of humic acid/clay colloidal suspensions" *Rheol. Acta* **42**, 148-157 (2003).
- Renaud, M., M. N. Belgacem and M. Rinaudo, "Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions" *Polymer* **46**, 12348-12358 (2005).
- Rocheffort, W. E. and S. Middleman, "Rheology of Xanthan Gum: Salt, Temperature, and Strain Effects in Oscillatory and Steady Shear Experiments" *J. Rheol.* **31**, 337-369 (1987).

- Rodd, A. B., D. E. Dunstan and D. V. Boger, "Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology" *Carbohydr. Polym.* **42**, 159-174 (2000).
- Rossi, S., P. F. Luckham and T. F. Tadros, "Influence of non-ionic polymers on the rheological behaviour of Na⁺-montmorillonite clay suspensions. Part II. Homopolymer ethyleneoxide and polypropylene oxide-polyethylene oxide ABA copolymers" *Colloids Surf. A* **215**, 1-10 (2003a).
- Rossi, S., P. F. Luckham, N. Green and T. Cosgrove, "NMR solvent relaxation studies of Na⁺-montmorillonite clay suspensions containing non-ionic polymers" *Colloids Surf. A* **215**, 11-24 (2003b).
- Safouane, M., "Drainage des Mousses Aqueuses : Rôle de La Rhéologie du Fluide Moussant," **Thèse** de doctorat de l'Université Paris XI Orsay (2003).
- Sandford, P. A. and J. Baird, "The Polysaccharides" Vol. 2, New York : Academic Press (1983).
- Schmidt, G., A. I. Nakatani, P. D. Butler, A. Karim and C. C. Han, "Shear Orientation of Viscoelastic Polymer-Clay Solutions Probed by Flow Birefringence and SANS" *Macromolecules* **33**, 7219-7222 (2000).
- Schmidt, G., A. I. Nakatani and C. C. Han, "Rheology and flow-birefringence from viscoelastic polymer-clay solutions" **41**, 45-54 (2002).
- Simon, J.-L., "Gomme xanthane : agent viscosant et stabilisant" *Techniques de l'Ingénieur, traité Agroalimentaire F3*, F4300 1-8 (2001).
- Simon, S., D. Le Cerf, L. Picton and G. Muller, "Adsorption of cellulose derivatives onto montmorillonite: a SEC-MALLS study of molar masses influence" *Colloids Surf. A* **203**, 77-86 (2002).
- Southwick, J. G., A. M. Jamieson and J. Blackwell, "Quasi-Elastic Light Scattering Studies of Semidilute Xanthan Solutions" *Macromolecules* **14**, 1728 - 1732 (1981).
- Tadros, T., "Interaction forces between particles containing grafted or adsorbed polymer layers" *Adv. Coll. Int. Sci.* **104**, 191-226 (2003).
- Tadros, T. F., "Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions" *Adv. Colloid Interface Sci.* **68**, 97-200 (1996).
- Tinland, B., G. Maret and M. Rinaudo, "Reptation in semidilute solutions of wormlike polymers" *Macromolecules* **23**, 596-602 (1990).
- Whitcomb, P. J. and C. W. Macosko, "Rheology of Xanthan Gum" *J. Rheol.* **22**, 493-505 (1978).
- Yalçın, T., A. Alemdar, Ö. I. Ece and N. Güngör, "The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants" *Mater. Lett.* **57**, 420-424 (2002).
- Yang, D., W. Li, Q. Kang and D. Shen, "Influence of light scattering of residual silica particles on the estimation of surfactants adsorption by spectrometry" **227**, 113-123 (2003).
- Zhang, L. M., Y. B. Tan and Z. M. Li, "New water-soluble ampholytic polysaccharides for oilfield drilling treatment: a preliminary study" *Carbohydr. Polym.* **44**, 255-260 (2001).

PARTIE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre IV

Caractérisation rhéologique de suspensions de bentonite

| | | |
|-------|---|-----|
| 1 | Préparation des échantillons | 93 |
| 2 | Moyens expérimentaux | 94 |
| 3 | Etat restructuré | 94 |
| 3.1 | Mesures à contrainte imposée | 94 |
| 3.1.1 | Courbe d'hystérésis | 94 |
| 3.1.2 | Mesures à l'équilibre | 97 |
| 3.2 | Mesures à taux de cisaillement imposé | 98 |
| 3.3 | Détermination des paramètres de structure | 100 |
| 4 | Etat destructuré | 105 |
| 4.1 | Reproductibilité des résultats | 105 |
| 4.2 | Viscoélasticité | 107 |
| 5 | Conclusion | 109 |
| | Bibliographie | 110 |

Le présent chapitre consiste à étudier expérimentalement la rhéologie des suspensions de bentonite, sans additifs, à différentes concentrations (1 à 10%). Le but est de comprendre le comportement rhéologique de ces suspensions argileuses dans leurs états restructuré et déstructuré, tout en mettant l'accent sur le problème de la reproductibilité des résultats. Cela nous permettra par la suite d'étudier l'effet de l'ajout de polymère (l'objet des prochains chapitres) sur le comportement rhéologique des suspensions argileuses.

La première partie de l'actuel chapitre consiste à étudier des suspensions de bentonite partiellement restructurées. Pour cela, nous avons choisi des systèmes concentrés où l'effet de la structure des suspensions est plus marqué. Ainsi, toutes les mesures ont été réalisées après une partielle restructuration obtenue par repos de l'échantillon sous la géométrie de mesure. Cette étude est la continuation d'un travail de thèse réalisé au sein de l'UTR EFCA (Ecoulements de Fluides Chargés-Assainissement) par Leyama (2001), dont une partie a porté sur l'étude rhéologique de suspensions de bentonite. Dans le cadre de l'actuelle thèse, nous nous sommes d'abord attachés à confirmer les résultats expérimentaux de Leyama (2001) sur des suspensions de bentonite concentrées (6, 8 et 10%). Une étude approfondie du comportement thixotrope a ensuite été effectuée et publiée dans la revue *Journal of Rheology* que nous présentons dans l'*annexe A*.

La deuxième partie de ce chapitre consiste à caractériser l'écoulement de la suspension de bentonite (1, 2, 3, 4, 5 et 6%) dans son état déstructuré. On traite également le problème de la reproductibilité des résultats et l'aspect viscoélastique des suspensions étudiées.

On note que toutes les concentrations qui figurent dans ce document sont des concentrations massiques.

1 Préparation des échantillons

L'argile utilisée est une bentonite naturelle commercialisée par VWR Prolabo (France). Puisque le protocole de préparation a un grand effet sur l'état final de la suspension et par conséquent, sur son comportement rhéologique, nous avons adopté deux protocoles de préparation que l'on explicitera plus bas. L'un des protocoles préparatoires permet d'avoir des échantillons relativement *restructurés*, alors que le deuxième a été défini pour obtenir des suspensions relativement *déstructurées*.

Par ailleurs, on a montré dans le premier chapitre que le pH d'une suspension argileuse est un paramètre lié directement à la structure de la suspension elle-même. Ainsi, le changement de pH modifie la structure de la suspension et, par conséquent, son comportement macroscopique. Nous avons donc contrôlé systématiquement le pH de nos suspensions. La

valeur du pH pour toutes les suspensions étudiées se situe à 9-10. Dans ce cas, les faces et les bords des particules argileuses sont chargés négativement, ce qui induit la formation d'une structure tridimensionnelle ouverte, où les liaisons Face-Face sont favorisées [Van Olphen (1977), Benna *et al.* (1999), Luckham et Rossi (1999), Durán *et al.* (2000), Ramos-Tejada *et al.* (2001), Tombácz et Szekeres (2004)].

2 Moyens expérimentaux

La caractérisation rhéologique des suspensions d'argile a été effectuée à l'aide de deux rhéomètres à contrainte et à vitesse de cisaillement imposées (respectivement AR2000 de TA Instrument et RFS2 de Rhéométrics), équipés de géométries cône-plan (diamètre : 4 cm, angle : 2° pour l'AR2000 et 5cm-2° pour le RFS2).

3 Etat restructuré

Dans cette section, la préparation consiste à mélanger la poudre de bentonite, à la concentration voulue, dans de l'eau distillé. Ce mélange est par la suite agité pendant 24 heures sous *agitation mécanique* afin d'obtenir l'homogénéisation de la suspension. La suspension obtenue est laissée au repos, durant 24 heures, puis agitée doucement durant 1 heure avant de mettre l'échantillon sous la géométrie de mesure.

3.1 Mesures à contrainte imposée

Pour la caractérisation rhéologique des suspensions concentrées de bentonite, deux types de mesures ont été suivis :

- i) Des cycles de cisaillements continus qui consistent à appliquer un balayage en contrainte suivant une rampe montante, un palier et une rampe descendante (Boucle d'hystérésis) ; et
- ii) Des mesures à l'équilibre qui consistent à imposer une contrainte constante (ou vitesse de cisaillement constante suivant le cas) pendant un temps suffisant pour que l'échantillon atteigne un état d'équilibre.

A noter que les problèmes d'évaporation et de glissement au cours des manipulations ont été pris en considération comme nous l'avons expliqué dans le deuxième chapitre.

3.1.1 Courbe d'hystérésis

Les suspensions de bentonite sont connues pour leur comportement rhéologique fortement thixotrope. Ainsi, pour contrôler l'effet mémoire des échantillons, nous avons soumis chaque échantillon à un pré-cisaillement en contrainte imposée (30 Pa) pendant 10 minutes.

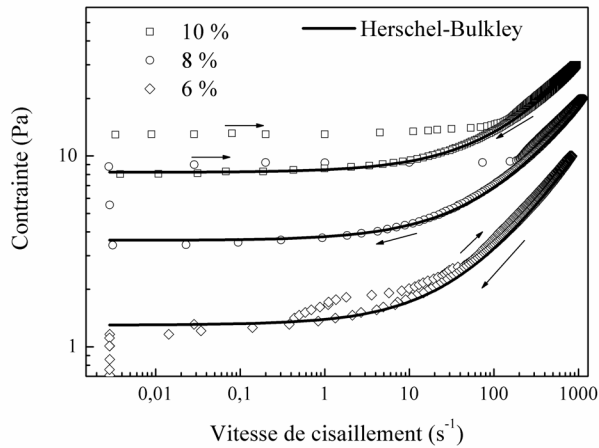


Fig. 4.1 : Rhéogrammes obtenus suivant une montée – un palier – une descente de contrainte.

Par la suite, l'échantillon est laissé au repos, toujours sous la géométrie de mesure, pendant *une heure*. Cela permettrait à la suspension de retrouver, au moins partiellement, sa structure initiale. Cette opération est répétée avant chaque test.

Après le temps de repos, une succession de contraintes est imposée à l'échantillon selon une rampe montante de 60 minutes (courbes montantes d'écoulement), un palier de contrainte maximale durant 30 minutes et une rampe descendante d'une heure. Cette technique de mesure est particulièrement adaptée pour mettre en évidence la thixotropie des suspensions.

La figure 4.1 représente les rhéogrammes obtenus pour les suspensions de bentonite étudiées dans ce chapitre (6, 8 et 10%). Les courbes correspondant aux rampes montantes et descendantes ne se superposent pas et montrent une dépendance au temps de cisaillement. A contrainte égale, les gradients de cisaillement de la rampe montante étant inférieurs à ceux de la rampe descendante, le comportement rhéologique de la suspension est donc de caractère thixotrope.

On remarque que *les courbes de montée* sont décomposées en trois zones distinctes :

(i) La première est une zone "non cisillée" caractérisée par un seuil d'écoulement apparent. Ce comportement quasi-élastique peut être lié à la propriété de gonflement de l'argile et à l'énergie attractive entre les particules. Ce système cohésif renforce la structure tridimensionnelle en la rendant plus résistante, mais "déformable" [Russel (1980) ; Tsenoglou (1990)]. La zone s'étend jusqu'aux très faibles vitesses de déformation mesurées juste après la fin du seuil d'écoulement. Ces faibles déformations peuvent être attribuées à des glissements, à des multiples micro-

fracturations ou à des déplacements limités de microstructures. Ainsi, on remarque que la première zone ne dépend que de la concentration, et croît sensiblement lorsque celle-ci augmente.

(ii) La seconde zone se présente comme un palier où le cisaillement varie fortement pour des faibles variations de la contrainte. Des observations similaires ont été signalées pour une variété de systèmes tels que les cristaux colloïdaux [Chen *et al.* (1994)], cristaux liquides lyotropes [Bonn *et al.* (1998) ; Ramos-Tejada *et al.* (2003)] ou plus récemment pour des suspensions d'argile de smectite [Laribi *et al.* (2005)]. L'origine physique de tels plateaux a attiré l'attention de beaucoup d'auteurs. Selon Coussot *et al.* (2002), ce comportement observé sur ces différents systèmes résulte de l'effet simultané des caractères à seuil et thixotrope du système. On admet généralement que ce comportement peut être lié à une transition de phase induite par le cisaillement et/ou à une transition dans l'arrangement des particules [Coussot *et al.* (2002)]. Dans le cas d'une suspension concentrée de bentonite, le plateau pourrait l'expliquer par une succession de ruptures de liaisons entre les agrégats qui caractérisent le système eau-bentonite au repos. Cette série de rupture assure une transition d'un système agrégé (gel) à un système dispersé visqueux.

(iii) La troisième zone montre un changement continu de la pente des rhéogrammes correspondant à l'écoulement des suspensions étudiées. Il s'agit d'un comportement rhéofluidifiant dont la présentation en $\log(\tau)$ - $\log(\dot{\gamma})$ suit une ligne droite. On peut donc représenter le comportement rhéologique par le modèle d'Oswald avec un indice d'écoulement n inférieur à 1. Dans ce type de système, le taux de destruction des agrégats est plus important que le taux de restructuration. Les particules sont donc quasi-inertes et la dissipation d'énergie est essentiellement de nature visqueuse.

Le palier correspond à l'application d'une contrainte constante (respectivement 10, 20, 30Pa pour les suspensions de 6, 8 et 10% de bentonite). On observe que malgré un temps de montée en contrainte d'une heure, la viscosité apparente continue à évoluer durant le palier. Ainsi, on constate que même en touchant la fin du plateau, l'équilibre structurel (floculation-défloculation) n'est toujours pas atteint.

La rampe descendante ne laisse apparaître que deux zones distinctes :

(i) Une zone d'écoulement uniforme correspondant à la troisième zone de la rampe montante. Les vitesses de cisaillement obtenues pour cette rampe sont sensiblement supérieures à celles de la rampe montante, notamment pour les suspensions à 8 et 10% de bentonite.

(ii) Une seconde zone correspondant à la première zone de la rampe montante (zone non cisailée), avec une valeur de contrainte seuil inférieure à celle obtenue en montée.

La rampe descendante décrit le comportement d'un fluide relativement déstructuré proche de l'état d'équilibre. Pour les trois concentrations étudiées, le modèle rhéologique décrivant le mieux ce comportement "rhéofluidifiant à seuil" de la suspension de bentonite déstructurée est celui de Herschel-Bulkley (fig. 4.1). Les paramètres rhéologiques de ce premier protocole (Pr.I) sont récapitulés dans le *tableau I (Annexe A)*.

3.1.2 Mesures à l'équilibre

Bien que la procédure expérimentale décrite ci-dessus (courbe d'hystérésis) a l'avantage d'être rapide pour mettre en évidence la thixotropie des fluides, il est difficile de trancher si le changement de viscosité est dû au choix du temps de cisaillement ou au changement de la contrainte appliquée. Afin de résoudre ce problème -variation simultanée de deux variables (contrainte et temps de cisaillement)- des mesures d'écoulement à l'équilibre ont été effectuées. Le principe consiste à soumettre l'échantillon à une contrainte de cisaillement constante pendant un temps suffisant pour atteindre le régime permanent. Pour ce deuxième protocole, les mêmes pré-cisaillement et temps de repos de l'échantillon que précédemment ont été appliqués (pré-contrainte de 30Pa pendant 10 minutes suivie de 60 minutes de repos sous la géométrie de mesure). Pour chaque test, un échantillon frais a été employé pour respecter l'histoire mécanique de chaque échantillon.

Dans la "fenêtre" de la figure 4.2, on observe que la viscosité apparente de la suspension de bentonite (6%) est très élevée au départ puis diminue progressivement avant d'atteindre une valeur d'équilibre. Cela est vrai pour les quatre différents paliers de contrainte appliqués sur la même suspension (3 ; 3,5 ; 5 et 7 Pa). Pour tracer la courbe d'équilibre, on utilise les points ayant comme abscisse le palier de contrainte appliquée et comme ordonnée la valeur correspondante de la vitesse de cisaillement à l'équilibre (enregistrée lorsque la variation de la viscosité devient négligeable). La figure 4.2 présente à la fois les courbes de descente du premier protocole (Pr.I) et les courbes d'équilibre (Pr.II). Ces courbes ont été corrélées par le modèle de Herschel-Bulkley, présenté également sur la même figure. On remarque que les deux courbes sont proches l'une de l'autre, ce qui est confirmé en comparant les paramètres du modèle de Herschel-Bulkley (*Annexe A – Tableau I*). Ainsi, on remarque que dans les deux cas, K et τ_0 augmentent avec la concentration d'argile et que la valeur de n demeure constante.

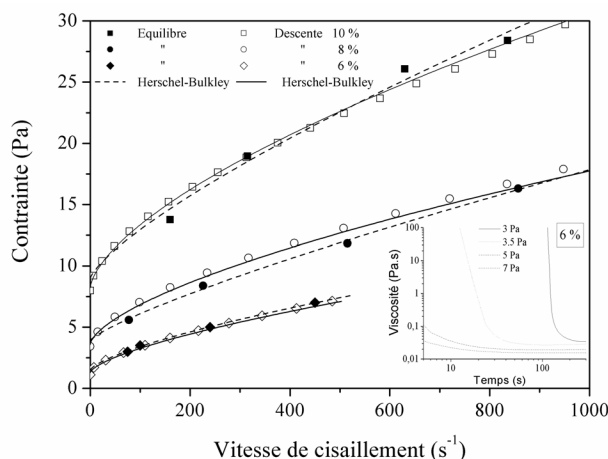


Fig. 4.2 : Courbe d'écoulement de la descente et en équilibre pour les suspensions de bentonite à 6, 8 et 10% comparées avec le modèle de Herschel – Bulkely. En bas, à droite, la variation de la viscosité apparente de la suspension de bentonite à 6% en fonction du temps de cisaillement pour différents paliers de contrainte, est représentée.

3.2 Mesures à taux de cisaillement imposé

Dans cette partie, c'est le rhéomètre à cisaillement imposé (Rhéométrics RFS2) qui a été utilisé pour mettre en évidence l'évolution de la structure des suspensions. Après la mise en place de l'échantillon, un près-cisaillement de $5s^{-1}$ est appliqué durant 10 minutes pour assurer l'homogénéisation du fluide. Par la suite, l'échantillon est laissé au repos durant 60 minutes (temps nécessaire pour une restructuration partielle). L'étape finale consiste à appliquer une vitesse de cisaillement constante et enregistrer l'évolution de la contrainte en fonction du temps.

La figure 4.3 montre des courbes typiques "contrainte–temps de cisaillement" sous forme de cloche. Ces mesures sont obtenues en appliquant une vitesse de cisaillement de $0,5s^{-1}$ sur les trois échantillons (suspensions de bentonite en 6, 8 et 10%). On observe qu'au début de l'écoulement, la contrainte augmente jusqu'à une valeur limite maximale. Puis, une chute rapide est enregistrée, suivie par une décroissance lente qui tend vers une valeur limite dite *contrainte d'équilibre*. Ce même phénomène a été déjà observé et décrit par d'autres auteurs [Pignon *et al.* (1998)]. Chaque zone de la courbe contrainte–temps correspond à un changement structurel de la suspension, à savoir :

(i) La première zone de la courbe présente une évolution de la contrainte en fonction du temps. Cette zone correspond à une déformation élastique de l'échantillon au cours de laquelle la contrainte dans le matériau est inférieure à la *contrainte seuil*. Cela peut s'expliquer par un réarrangement des agrégats de particules d'argile tout en formant un réseau sans qu'il n'y ait

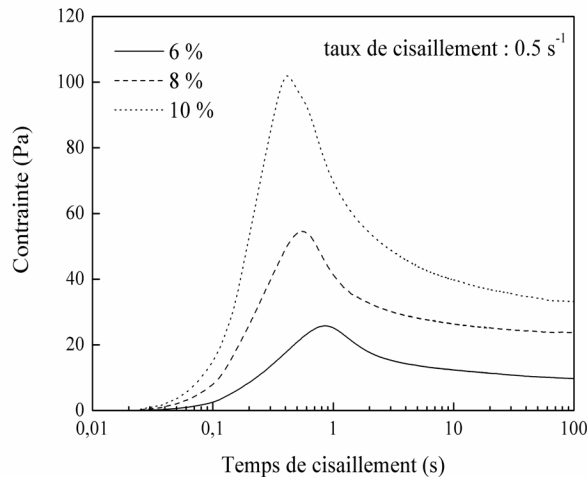


Fig. 4.3 : Contrainte, en fonction du temps de cisaillement, mesurée en appliquant un taux de cisaillement de 0.5 s^{-1} (suspensions de bentonite en 6, 8 et 10%).

une destruction de l'ensemble [Russel (1980) ; Pignon *et al.* (1998) ; Coussot *et al.* (2002)]. Cette zone donne une indication de l'état de cohésion entre les particules d'argile en s'intéressant au temps critique correspondant au maximum de la contrainte (zone de la déformation élastique) [Pignon *et al.* (1996)]. A noter que ce temps caractéristique est très court dans le cas des suspensions de bentonite étudiées [de l'ordre de quelques secondes (figure 4.3)].

(ii) La deuxième zone présente une diminution rapide de la contrainte après le maximum. Dans ce cas, le cisaillement appliqué assure largement le niveau d'énergie requis pour la destruction du réseau d'agrégats. Cette décroissance rapide de la viscosité est associée à une dispersion de l'échantillon et, par conséquent, son écoulement.

(iii) La dernière zone est une variation lente de la contrainte mesurée en fonction du temps. Lorsque cette variation tend vers zéro, on estime qu'il y a eu l'équilibre entre la destructuration et la restructuration de la suspension. Ce même comportement a été identifié par de nombreux auteurs. On cite le travail de Pignon *et al.* (1996, 1997, 1998) qui ont étudié le champ de déformations locales sur des suspensions argileuses en utilisant des techniques rhéométriques et optiques. Ces auteurs ont identifié différents régimes durant le cisaillement des suspensions d'argile, correspondant à différents changements de champ cinématique. Par ailleurs, la localisation du cisaillement dans l'échantillon et l'homogénéité d'écoulement ont été aussi étudiés par Coussot et ses collaborateurs [Coussot *et al.* (1993) ; Coussot et Piau (1994) ; Bonn *et al.* (2002)]. Ces auteurs ont prouvé que des fluides à contrainte seuil typiques commencent à s'écouler brusquement au-dessus d'une certaine contrainte critique. L'écoulement s'accélère, par la suite, menant à des avalanches semblables à celles des matériaux granulaires. Ils ont

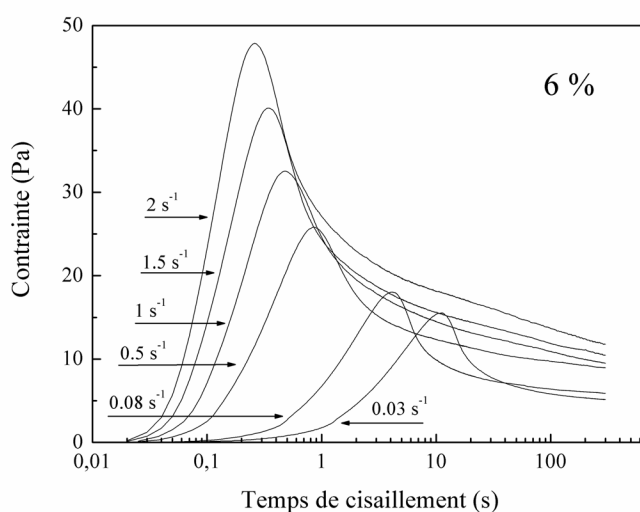


Fig. 4.4 : Contrainte de cisaillement en fonction du temps à différents palier de taux de cisaillement imposés (suspension de bentonite 6%).

prouvé que ceci est associé à une bifurcation du comportement rhéologique où : (i) Pour des faibles contraintes de cisaillement, la viscosité augmente en fonction du temps et le matériau peut cesser de s'écouler par la suite ; et (ii) Pour des fortes contraintes de cisaillement, la viscosité diminue continuellement en fonction du temps et l'écoulement s'accélère.

En raison de la rapidité du processus de destructuration de nos suspensions, des faibles taux de cisaillement ont été choisis, à savoir : $\dot{\gamma} = 0.03 \text{ s}^{-1}$, 0.08 s^{-1} , 1 s^{-1} , 1.5 s^{-1} and 2 s^{-1} . Comme prévu, on observe sur la figure 4.4 que la destructuration de la suspension est fortement liée à la valeur de cisaillement imposé (échantillon de bentonite 6%). En diminuant le niveau de la vitesse de cisaillement appliquée, le maximum de la contrainte décroît alors que le temps correspondant devient plus grand [quelques dixièmes de secondes pour le plus grand cisaillement ($\dot{\gamma} = 2 \text{ s}^{-1}$) et près de 10s pour $\dot{\gamma} = 0.03 \text{ s}^{-1}$]. On note que le même comportement a été observé pour les suspensions à 8 et 10% de bentonite.

Pour compléter cette étude, les courbes "contrainte–temps de cisaillement" ont été modélisées en utilisant une équation empirique développée par Leider et Bird [Leider et Bird (1974), Leider (1974)] (*Annexe A*).

3.3 Détermination des paramètres de structure

De nombreux modèles rhéologiques ont été proposés dans la littérature pour décrire la variation de la viscosité en fonction du temps. Citons quelques travaux [Cheng (1973), Mewis (1979), Kemblowski et Petera (1980), Ferguson et Kemblowski (1991), Barnes (1993), Holdsworth (1993), Coussot *et al.* (1993), Chan Man Fong *et al.* (1996), Wissbrun (1998),

Mujumdar *et al.* (2002), Coussot *et al.* (2002), Cheng (2003) et Roussel *et al.* (2004)], parmi les plus significatifs.

Pour modéliser le comportement structurel des suspensions de bentonite, nous avons appliqué le modèle phénoménologique de Tiu et Boger (1974), basé sur une approche proposée initialement par Moore (1959) et améliorée par Cheng et Evans (1965). Ce choix a été motivé par l'efficacité et la simplicité du modèle (nombre minimal de paramètres).

Du fait que le comportement d'une suspension de bentonite change en fonction de son état structurel, on propose de compléter la loi de comportement rhéologique par une équation décrivant l'évolution structurelle de la suspension. On introduit donc un *paramètre de structure* λ qui décrit l'état structurel actuel du fluide et qui change en fonction du temps [Moore (1959) ; Cheng et Evans (1965)]. Comme mentionné plus haut, le comportement d'écoulement des suspensions de bentonite peut être modélisé par l'équation de Herschel-Bulkley (figures 4.1 et 4.2). Ainsi, le modèle de Tiu et Boger (1974) peut être présenté comme étant l'équation de Herschel-Bulkley modifiée pour tenir compte du changement de la structure à travers le paramètre structurel λ :

$$\tau = \lambda \cdot (\tau_{c0} + K_0 \dot{\gamma}^{n_0}) \quad (4.1)$$

Le paramètre de structure varie entre une valeur initiale, $\lambda = 1$, au début du cisaillement où la structure est complètement agglomérée (au repos) jusqu'à une valeur d'équilibre, $\lambda_e < 1$, où la structure est complètement déstructurée (pour de grandes vitesses de cisaillement). La variation du paramètre structurel en fonction du temps est alors présentée par une équation du second ordre :

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k_1(\lambda - \lambda_e)^2 \text{ pour } \lambda > \lambda_e \quad (4.2)$$

où k_1 est une fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ que l'on peut déterminer expérimentalement. k_1 est considéré comme une mesure du taux de déstructuration, c'est à dire du degré de thixotropie du fluide. Le comportement dépendant du temps de nos suspensions de bentonite peut ainsi être complètement décrit par les équations (4.1) et (4.2) où les paramètres τ_{c0} , K_0 , n_0 , λ_e et $k_1(\dot{\gamma})$ sont évalués à partir des données expérimentales. Ainsi, le comportement thixotropique des suspensions de bentonite est déduit des résultats du cisaillement imposé. Les constantes rhéologiques τ_{c0} , K_0 et n_0 sont déterminées par les conditions de cisaillement initiales où $\lambda = 1$ et $t = 0$. Dans ce cas, l'éq. (2.1) se réduit à l'équation classique de Herschel-Bulkley.

A noter que dans leur travail, Tiu et Boger (1974) ont déterminé les constantes citées ci-dessus en utilisant la contrainte initiale observée au début de l'essai. Cependant, nous avons choisi le temps de cisaillement initial ($t' = 0$) comme étant le temps qui correspond au pic de contrainte sur les courbes *contrainte – temps de cisaillement* (voir la figure 4.4). Ce choix a été motivé par le fait que durant la partie quasi-élastique, qui précède le maximum de contrainte, la suspension peut être considérée comme étant structurée ($\lambda = 1$) [voir *Annexe A*].

A partir de ces considérations, nous avons tracé les courbes d'écoulement (τ vs. $\dot{\gamma}$) en utilisant les données obtenues par les mesures contrainte–temps de cisaillement à différentes vitesses de cisaillement (voir figure 4.4). On peut voir sur les figures 8 et 9 de l'*Annexe A* ce type de présentation [respectivement : contrainte maximale et à l'équilibre en fonction de la vitesse de cisaillement pour différentes concentrations de bentonite]. Ces deux courbes ont été lissées par le modèle de Herschel-Bulkley dont les paramètres sont présentés sur la table II de l'*annexe A*.

Les paramètres de structure λ et λ_e sont écrits en terme de viscosité apparente $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ pour obtenir k_1 . L'association de l'équation (4.1) avec l'expression de la viscosité apparente (qui dépend de la vitesse et du temps de cisaillement) permet de déduire l'expression de λ :

$$\lambda = \frac{\eta \dot{\gamma}}{\tau_{c0} + K_0 \dot{\gamma}^{n_0}} \quad (4.3)$$

L'éq. (4.3) est valide pour toutes les valeurs de λ , dont λ_e qui correspond à la valeur de la viscosité apparente à l'équilibre (η_e). La combinaison de la différentiation de l'équation (4.3), par rapport au temps pour une vitesse de cisaillement constante, avec l'équation (4.2) permet d'écrire :

$$\frac{d\eta}{dt'} = -a_1 (\eta - \eta_e)^2 \quad (4.4)$$

où :

$$a_1(\dot{\gamma}) = \frac{k_1 \dot{\gamma}}{\tau_{c0} + K_0 \dot{\gamma}^{n_0}} \quad (4.5)$$

L'intégration de l'équation (4.4) à une vitesse de cisaillement constante entre $\eta = \eta_0$ à $t' = 0$ et $\eta = \eta$ à $t' = t'$ donne :

$$\frac{1}{\eta - \eta_e} = \frac{1}{\eta_0 - \eta_e} + a_1 t' \quad (4.6)$$

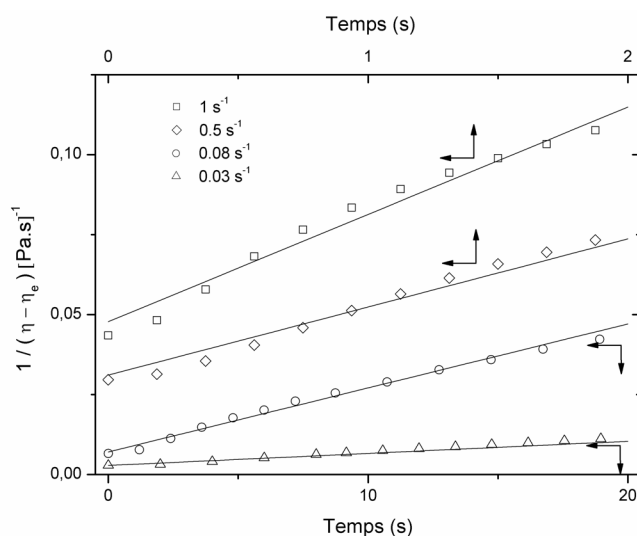


Fig. 4.5 : Partie linéaire de la courbe : $1/(\eta - \eta_e)$ en fonction du temps de cisaillement t' , pour différentes vitesses de cisaillement appliquées (suspension à 6% de bentonite).

L'équation (4.6) a été utilisée pour lisser la partie linéaire du graphe $1/(\eta - \eta_e)$ vs. t' à différents paliers de cisaillement. Ainsi, sur la figure 4.5 est présentée cette partie linéaire des courbes propres à la suspension de bentonite 6% dont la pente est égale à a_1 . Néanmoins, cette variation linéaire n'est vérifiée que durant la période initiale du cisaillement. Pour Tiu et Boger (1974), il est évident que la quantité $1/(\eta - \eta_e)$ varie rapidement en fonction du temps et tend vers l'infini quant $t' \rightarrow \infty$ (conditions d'équilibre où $\eta \rightarrow \eta_e$). Le résultat de la représentation $1/(\eta - \eta_e)$ vs. t' est alors utilisé pour définir la relation entre a_1 et $\dot{\gamma}$, et par conséquent la relation entre k_1 et $\dot{\gamma}$ suivant l'éq. (4.5).

La figure 4.6 représente l'évolution des paramètres a_1 et k_1 en fonction de la vitesse de cisaillement pour les suspensions de bentonite à 6, 8 et 10%. Nous avons trouvé que les deux paramètres a_1 et k_1 peuvent être corrélés par une loi de puissance suivant les expressions suivantes :

$$a_1 = \alpha \dot{\gamma}^\beta \quad (4.7)$$

$$k_1 = \alpha' \dot{\gamma}^{\beta'} \quad (4.8)$$

Nous avons récapitulé sur le tableau III de l'annexe A les constantes des équations (4.7) et (4.8) à savoir : α , β , α' et β' . Ainsi, et pour toutes les suspensions, on remarque sur la figure 4.6 une augmentation de k_1 en fonction du taux de cisaillement (comportement typique d'un matériau structuré thixotrope). On rappelle que k_1 est considéré comme étant la mesure relative du taux de destructuration, c'est à dire la mesure de l'effet de la thixotropie. L'augmentation de k_1 en

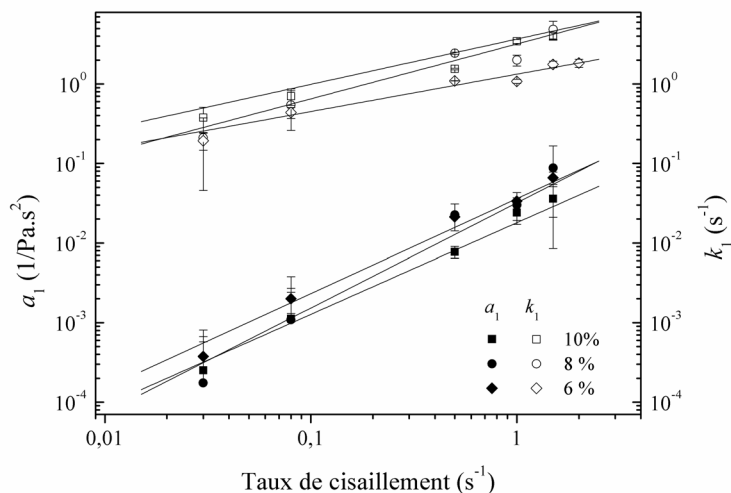


Fig. 4.6 : Evolution des paramètres a_1 et k_1 en fonction de la vitesse de cisaillement pour les suspensions de bentonite 6, 8 et 10%.

fonction de $\dot{\gamma}$ pourrait donc être expliquée par le fait que durant le cisaillement, de petits agrégats sont continuellement générés. Ces entités, créées par la rupture du réseau physique tridimensionnel initial, deviennent de plus en plus petites. D'après Callaghan et Ottewill (1974), cette rupture est responsable de la diminution progressive de la quantité d'eau piégée par le réseau. Et, puisque l'effet de la force attractive entre les agrégats dépend de la taille des agrégats, la portion de la structure détruite devrait augmenter avec l'augmentation du taux de cisaillement. En plus, on observe sur la figure 4.6 que le taux de rupture de la structure (k_1) ne change pas significativement en fonction de la concentration de bentonite. Cela indique que la cinétique du processus responsable du changement de la structure est quasi-identique pour cette gamme de concentrations.

En outre, pour la gamme de cisaillements étudiés, la substitution de l'éq. (4.8) dans l'éq. (4.2) donne une description détaillée de l'affaiblissement de la structure des suspensions de bentonite. Ainsi, la caractérisation complète de la thixotropie des suspensions de bentonite se fait en couplant le résultat de la dernière substitution avec l'éq. (4.1) tout en utilisant les paramètres du modèle de Herschel-Bulkley à $t'=0$ (paramètres du tableau II de l'annexe A où la contrainte maximale et à l'équilibre en fonction de $\dot{\gamma}$ pour les suspensions de bentonite 6, 8 et 10%) sont regroupés.

On en conclut que le modèle de Tiu et de Boger, utilisé initialement sur des produits agroalimentaires, donne des résultats satisfaisants.

Dans la partie suivante, on s'intéresse à des suspensions de bentonite relativement destructurées et on traite également le problème de la reproductibilité des résultats. Les suspensions étudiées ci-dessous sont moins concentrées (1 à 6%) en vue d'ajouter des additifs par la suite (sujet des prochains chapitres).

4 Etat destructuré

4.1 Reproductibilité des résultats

Dans cette section, la préparation s'est faite en mélangeant la poudre de bentonite, à la concentration voulue (1, 2, 3, 4, 5 et 6%), dans de l'eau distillée. Pour assurer le gonflement et l'homogénéisation du fluide, les suspensions obtenues sont agitées *magnétiquement* en continu pendant 48 heures. Les premiers rhéogrammes ont été tracés juste après l'agitation, l'échantillon ayant été laissé au repos sous la géométrie de mesure pendant un temps relativement court (uniquement 10 minutes). Ce protocole permettrait d'avoir un état relativement destructuré de la suspension. On rappelle que dans le cas des mesures rapportées dans la première partie de ce chapitre, tous les échantillons ont été maintenus au repos, sous la géométrie de mesure, durant 1 heure, ce qui explique la différence structurelle des deux séries de mesures.

A noter que les propriétés rhéologiques des suspensions ont été mesurées en utilisant un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000) avec une géométrie de mesure de type plan-cône (6 cm, 2°). Toutes les courbes d'écoulement ont été tracées suivant des rampes montantes de 0,03 Pas/s.

Pour tester la reproductibilité des résultats, nous avons suivi la procédure suivante : (i) Juste après la préparation (suspension agitée durant 2 jours), une courbe d'écoulement a été tracée pour chaque échantillon suivant le protocole de mesure décrit ci-dessus. (ii) Quotidiennement, et après un repos de 24 heures, chaque échantillon est agité *magnétiquement* durant 1 heure, puis un rhéogramme est tracé suivant le même protocole (10 minutes de repos sous la géométrie de mesure, puis on applique une rampe montante de 0,03 Pas/s). Cette procédure est répétée durant une dizaine de jours. Sur la figure 4.7 sont présentés les résultats pour la suspension de bentonite à 5% (courbes obtenues à 2 jours d'intervalle avec le protocole préparatoire décrit précédemment). On remarque sur cette figure une différence remarquable entre le deuxième et le quatrième jour. Cette différence diminue avec le temps et devient négligeable après une dizaine de jours. La même constatation a été relevée pour les autres concentrations (1, 2, 3, 4 et 6%). En effet, durant cette dizaine de jours, trois paramètres entrent en compétition et définissent ainsi la reproductibilité d'un rhéogramme, à savoir : le gonflement de la bentonite dans l'eau, le repos et l'histoire mécanique de l'échantillon.

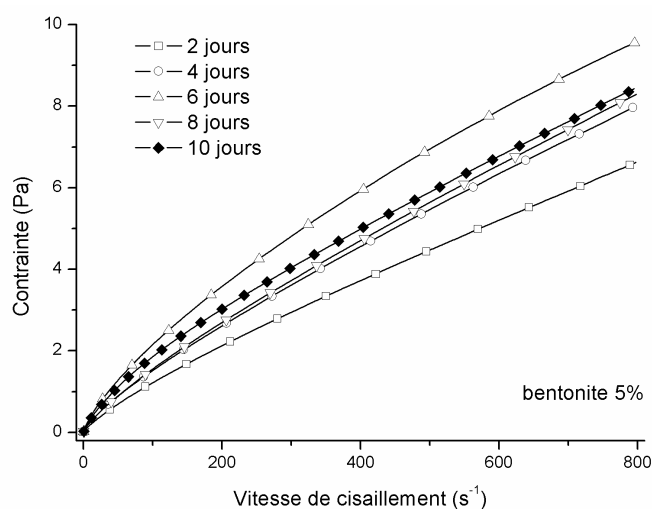


Fig. 4.7 : Rhéogrammes de la suspension de bentonite en 5% âgée de 2, 4, 6, 8 et 10 jours.

Du fait que toutes les suspensions de bentonite étudiées ont montré une reproductibilité des rhéogrammes au bout d'une dizaine de jours (figure 4.7), le protocole retenu est le suivant : 24 heures d'agitation magnétique continue, puis 1 heure quotidienne durant 10 jours. Tous les échantillons sont agités pendant 1 heure avant d'effectuer les mesures rhéologiques. Chaque fois, l'échantillon est laissé au repos sous la géométrie de mesure pendant 10 minutes.

La figure 4.8 montre les rhéogrammes des suspensions de bentonite (1, 2, 3, 4, 5 et 6%) juste après la préparation (24 heures) et après l'équilibre (âgées de 10 jours). On remarque que, contrairement à ce qui a été observé auparavant sur des suspensions concentrées, la contrainte seuil est négligeable dans la gamme des concentrations présentées sur la figure. On remarque également que la viscosité de la suspension augmente avec l'âge, spécialement pour les concentrations 3, 4, 5 et 6%.

Comme déjà dit dans la partie bibliographique, lorsque la concentration de la bentonite est faible, on parle d'un état dispersé. Dans ce cas, la suspension adopte un comportement rhéologique proche du milieu dispersant, c'est-à-dire un comportement newtonien [Luckham et Rossi (1999)]. Cela explique le comportement rhéologique des suspensions pour les deux plus faibles concentrations (1 et 2%), où l'équilibre est obtenu après 48 heures (fig. 4.8). D'autre part, Metznew (1956) parle d'un comportement rhéologique en loi de puissance (fluide d'Ostwald-De Waele éq. 2.10) dans le cas des fluides de forage qui contiennent des polymères pseudoplastiques. On voit sur la figure 4.8 que cela s'applique aussi pour les suspensions de bentonite *destructurées*. En effet, l'équation utilisée pour reproduire les rhéogrammes est celle de Herschel-Bulkley (fig. 4.8). Dans ce cas, la contrainte seuil est

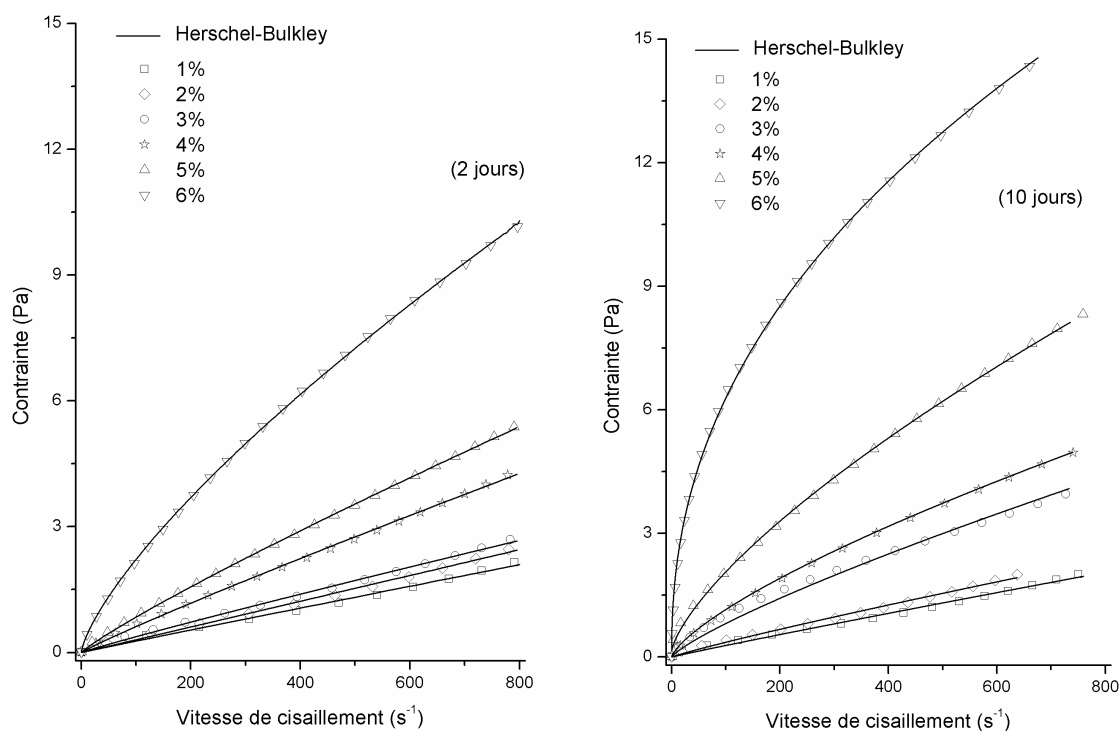


Fig. 4.8 : Rhéogrammes des suspensions de bentonite (1, 2, 3, 4, 5 et 6%) juste après la préparation (âgées de 48 heures) et à l'équilibre (âgées de 10 jours).

pratiquement nulle pour toutes les concentrations. Ce qui fait la différence avec les suspensions concentrées et/ou structurées (fig. 4.1) où la contrainte seuil est non nulle.

La figure 4.9 représente les deux paramètres du modèle de Herschel-Bulkley [l'indice d'écoulement (n) et la consistance (K)] en fonction de la concentration de bentonite pour des suspensions équilibrées (âgées de 10 jours). Cette présentation résume les rhéogrammes de la figure 4.8. Ainsi, lorsque l'on ajoute davantage d'argile, la densité de la suspension augmente et la consistance K croît. Dans ce cas, les interactions entre les particules d'argile s'intensifient et les mouvements dans le milieu dispersant deviennent plus difficiles. Ce qui se traduit, sur la figure 4.9, par une diminution de l'indice d'écoulement tout en s'éloignant de l'unité (indice de l'eau, milieu dispersant).

4.2 Viscoélasticité

Nous avons vu dans le deuxième chapitre que les interactions particule-particule contribuent remarquablement à la définition de la réponse macroscopique de la suspension. Dans ce cadre, on utilise souvent la rhéométrie dynamique pour mieux comprendre la structure responsable

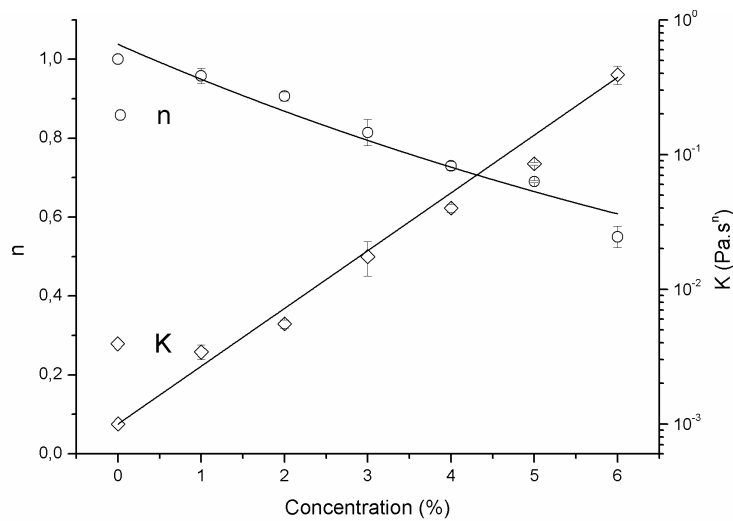


Fig. 4.9 : Indice d'écoulement (n) et consistance (K) en fonction de la concentration de bentonite.

du comportement rhéologique observé. La suspension est étudiée dans des conditions proches de l'état de repos, sans qu'il ne risque une rupture de la structure interne.

Nous présentons, dans ce paragraphe, des essais dynamiques effectués sur des suspensions d'argile en équilibre (suspensions âgées de 10 jours à 1, 2, 3, 4, 5 et 6% de bentonite). Le protocole expérimental consiste à : (i) Une agitation de la suspension pendant 1 heure ; puis (ii) l'échantillon est laissé au repos sous la géométrie de mesure pendant 10 minutes. (iii) L'essai consiste à mesurer les modules d'élasticité $G'(\omega)$ et visqueux $G''(\omega)$ dans une plage de fréquences comprises entre 10^{-2} et 10 Hz. La contrainte appliquée est de 0.017 Pa, bien en dessous de la valeur limite au delà de laquelle le domaine de viscoélasticité linéaire est dépassé.

Nous représentons sur les figures 4.10.a la variation des modules G' et G'' mesurés en fonction de la fréquence (suspensions en 3, 4, 5 et 6% de bentonite). On remarque que pour les suspensions à 3 et 4% de bentonite, le module visqueux est supérieur au module élastique. Ce comportement est caractéristique d'un fluide visqueux, ce qui est aussi le cas pour les suspensions à 1 et 2% de bentonite (même si l'appareil ne permet pas de faire la mesure pour ces systèmes très dilués). Pour des concentrations plus élevées (5 et 6%) le module élastique est supérieur au module visqueux. Cela caractérise un comportement à dominance élastique, qui s'accroît en fonction de la concentration de bentonite. Les mêmes constatations sont visualisées par le croisement des modules (G' et G'') détecté entre 4 et 5% de bentonite (figure 4.10.b). Ce point de gélification de la suspension de bentonite a été obtenu pour les faibles fréquences (0.01Hz sur la figure). On en conclut que les 10 minutes de repos, sous la

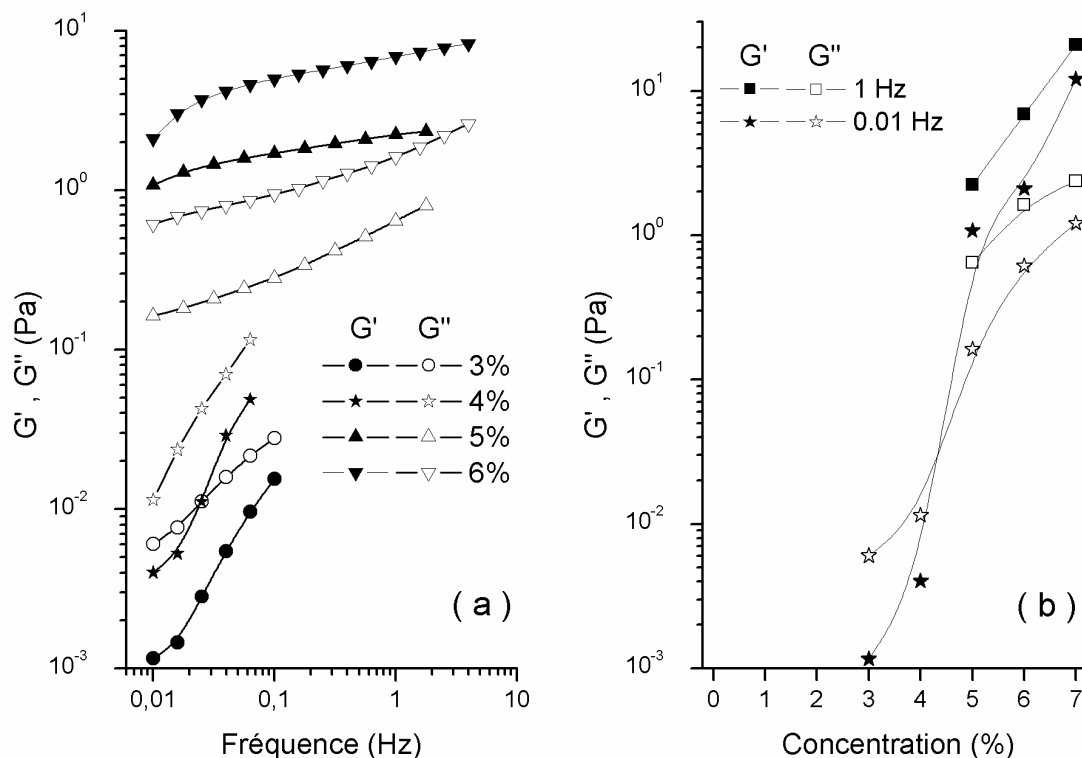


Fig. 4.10 : **a)** Variation des modules G' et G'' en fonction de la fréquence. **b)** Variation des modules G' et G'' en fonction de la concentration pour deux fréquences (0.01 et 1 Hz).

géométrie de mesure, sont suffisante pour que la suspension de bentonite ($c > 4\%$) se restructure partiellement montrant ainsi un comportement viscoélastique.

5 Conclusion

L'étude expérimentale des suspensions de bentonite à différentes concentrations (1 à 10%), nous a permis de mieux comprendre le système argile-eau avant l'ajout de polymère.

Dans la première partie, nous avons étudié des suspensions de bentonite partiellement restructurées. Le comportement thixotrope de ces suspensions a été mis en évidence en utilisant différentes procédures expérimentales. Le modèle de Herschel Bulkley a été utilisé pour corréler le comportement des suspensions à 6, 8 et 10% de bentonite. Afin de prendre en compte l'évolution structurelle de ces suspensions concentrées, la loi rhéologique de Herschel-Bulkley a été modifiée par l'introduction du modèle phénoménologique de Tiu et Boger (1974). Il a été établi que pour des temps de repos relativement courts et sous des conditions de faible cisaillement, le modèle de Tiu et Boger (1974) décrit d'une manière satisfaisante le comportement rhéologique dépendant du temps des suspensions concentrées (6, 8 et 10%). Les lois de comportement et l'évolution de la cinétique structurelle des suspensions ont été

caractérisées par la détermination des taux de destruction et de restructuration des suspensions. Il a été montré que le taux de la rupture de la structure ne change pas significativement en fonction de la concentration de bentonite, indiquant que la cinétique du processus responsable du changement de la structure est quasi-identique pour cette gamme de concentration (6, 8 et 10%).

Dans la deuxième partie, nous avons caractérisé des suspensions, relativement déstructurées, à 1, 2, 3, 4, 5 et 6% de bentonite. On a traité d'abord l'évolution du comportement d'écoulement de ces suspensions en fonction de leur âge. On en a conclu que lorsque l'on suit un certain protocole de préparation, les suspensions de bentonite montrent une reproductibilité de rhéogrammes au bout d'une dizaine de jours. Cette constatation nous a permis de définir un protocole préparatoire où le problème de la reproductibilité des résultats est résolu. Par ailleurs, le modèle de Herschel-Bulkley a permis de reproduire d'une manière satisfaisante le comportement de ces suspensions relativement *déstructurées*. Dans ce cas, la contrainte seuil est pratiquement nulle, ce qui fait la différence avec les suspensions concentrées et/ou structurées. Enfin, des mesures en régime dynamique ont montré qu'au bout de 10 minutes de repos, sous la géométrie de mesure, la suspension de bentonite (concentration >4%) peut se restructurer en montrant un comportement viscoélastique.

Bibliographie

- Bekkour, K., M. Leyama, A. Benchabane and O. Scrivener, "Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study" *J. Rheol.* **49**, 1329-1345 (2005).
- Benna, M., N. Kbir-Arigoib, A. Magnin and F. Bergaya, "Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 442-455 (1999).
- Bonn, D., J. Meunier, O. Greffier, A. Al-Kahwaji and H. Kellay, "Bistability in non-Newtonian flow: Rheology of lyotropic liquid crystals" *Phys. Rev. E* **58**, 2115-2118 (1998).
- Bonn, D., P. Coussot, H. T. Huynh, F. Bertrand and G. Debrégeas, "Rheology of soft glassy materials" *Europhys. Lett.* **59**, 786-792 (2002).
- Callaghan, I. C. and R. H. Ottewill, "Interparticle forces in montmorillonite gels" *Faraday Discussions of the Chemical Society* **57**, 110 -118 (1974).
- Chan Man Fong, C. F., G. Turcotte and D. De Kee, "Modelling steady and transient rheological properties" *J. Food Eng.* **27**, 63-70 (1996).
- Chen, L. B., B. J. Ackerson and C. F. Zukoski, "Rheological consequences of microstructural transitions in colloidal crystals" *J. Rheol.* **38**, 193-216 (1994).

- Cheng, D. C.-H. and F. Evans, "Phenomenological characterisation of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids" *Brit. J. Appl. Phys.* **16**, 1599-1617 (1965).
- Cheng, D. C.-H., "A differential form of constitutive relation for thixotropy" *Rheol. Acta* **12**, 228-233 (1973).
- Cheng, D. C.-H., "Characterisation of thixotropy revisited" *Rheol. Acta* **42**, 372-382 (2003).
- Coussot, P., A. I. Leonov and J. M. Piau, "Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **46**, 179-217 (1993).
- Coussot, P. and J. M. Piau, "On the behavior of fine mud suspensions" *Rheol. Acta* **33**, 175-184 (1994).
- Coussot, P., Q. D. Nguyen, H. T. Huynh and D. Bonn, "Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids" *J. Rheol.* **46**, 573-589 (2002).
- Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* **229**, 107-117 (2000).
- Ferguson, J. and Z. Kemplowski, "Applied Rheology" Elsevier Applied Science, New York (1991).
- Holdsworth, S. D., "Rheological models used for the prediction of the flow properties of food products: a literature review" *Trans. I. Chem. Eng., Part C* **71**, 139-179 (1993).
- Kemplowski, Z. and J. Petera, "A generalized rheological model of thixotropic materials" *Rheol. Acta* **19**, 529-538 (1980).
- Laribi, S., J.-M. Fleureau, J.-L. Grossiord and N. Kbir-Arigoib, "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol. Acta* **44**, 262-269 (2005).
- Leider, P. L., "Squeezing flow between parallel plates. II. Experimental results" *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **13**, 342-346 (1974).
- Leider, P. L. and R. B. Bird, "Squeezing flow between parallel plates. I. Theoretical analysis" *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **13**, 336-341 (1974).
- Leyama, M., "Etude de l'écoulement des suspensions de bentonite," **Thèse** de doctorat de l'ULP (2001).
- Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 43-92 (1999).
- Metzner, A. B., "Non-Newtonian technology: fluid mechanics, mixing and heat transfer" *Adv. Chem. Eng.* **1**, 77-153 (1956).
- Mewis, J., "THIXOTROPY - A GENERAL REVIEW." *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **6**, 1-20 (1979).
- Moore, F., "The rheology of ceramic slips and bodies" *Trans. Brit. Ceramics Soc.* **58**, 470-494 (1959).
- Mujumdar, A., A. N. Beris and A. B. Metzner, "Transient phenomena in thixotropic systems" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **102**, 157-178 (2002).
- Pignon, F., A. Magnin and J.-M. Piau, "Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: Identification of flow regimes and rheometric consequences" *J. Rheol.* **40**, 573-587 (1996).
- Pignon, F., A. Magnin, J.-M. Piau, B. Cabane, P. Lindner and O. Diat, "Yield stress thixotropic clay suspension: Investigations of structure by light, neutron, and x-ray scattering" *Phys. Rev. E* **56**, 3281-3289 (1997).

- Pignon, F., A. Magnin and J.-M. Piau, "Thixotropic behavior of clay dispersions: Combinations of scattering and rheometric techniques" *J. Rheol.* **42**, 1349-1373 (1998).
- Ramos-Tejada, M. M., F. J. Arroyo, R. Perea and J. D. G. Durán, "Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degree of flocculation" *J. Colloid Interface Sci.* **235**, 251-259 (2001).
- Ramos-Tejada, M. M., A. Ontiveros, R. del Carmen Plaza, A. V. Delgado and J. D. G. Durán, "A rheological approach to the stability of humic acid/clay colloidal suspensions" *Rheol. Acta* **42**, 148-157 (2003).
- Roussel, N., R. Le Roy and P. Coussot, "Thixotropy modelling at local and macroscopic scales" *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **117**, 85-95 (2004).
- Russel, W. B., "Review of the Role of Colloidal Forces in the Rheology of Suspensions" *J. Rheol.* **24**, 287-317 (1980).
- Tiu, C. and D. V. Boger, "Complete rheological characterization of time-dependent food products" *J. Texture Stud.* **5**, 329-338 (1974).
- Tombácz, E. and M. Szekeres, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes" *Appl. Clay Sci.* **27**, 75-94 (2004).
- Tsenoglou, C., "Scaling concepts in suspension rheology" *J. Rheol.* **34**, 15-24 (1990).
- Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" Wiley, New York (1977).
- Wissbrun, K. F., "'Transient rheometry", in A. A. Collyer and D. W. Clegg eds, *Rheological measurements*" 2nd edition, Chapman and Hall, London (1998).

Chapitre V

Rhéologie des solutions aqueuses de CMC

| | | |
|-----|----------------------------|-----|
| 1 | Essais en écoulement | 113 |
| 1.1 | Loi de puissance | 113 |
| 1.2 | Modèle de Cross | 115 |
| 1.3 | Modèle rhéologique proposé | 119 |
| 2 | Thixotropie | 122 |
| 3 | Essais viscoélastiques | 124 |
| 4 | Conclusion | 126 |
| | Bibliographie | 127 |

L'étude expérimentale du comportement rhéologique des mélanges bentonite–additif a nécessité un travail préliminaire en utilisant un seul polymère type. Il s'agit du carboxyméthylcellulose de sodium (CMC), utilisé souvent comme additif dans les boues de forage.

Le but de ce chapitre est d'étudier expérimentalement le comportement rhéologique de la solution aqueuse de CMC par des essais d'écoulement, de fluage et d'oscillations. Le CMC utilisé dans ce chapitre est un polymère de masse moléculaire élevée ($7 \cdot 10^5$ g/mol) dont les spécifications ont été données dans le troisième chapitre (tableau 3.1). La gamme de concentrations étudiées est très large, elle varie de 0,2% (système dilué) à 7% de CMC (système concentré).

La préparation des solutions de CMC a été réalisée en utilisant de l'eau déminéralisée à température ambiante. Le polymère est dissout sous agitation magnétique durant 48 heures. Exceptionnellement, les solutions concentrées de CMC (4, 5, 6 et 7%), ont été préparées en utilisant une eau chaude ($\sim 50^\circ\text{C}$) pour faciliter la dissolution du polymère. Les solutions caractérisées sont à 0,5 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 et 7% de CMC. Tous les essais rhéologiques, sur les solutions CMC, ont été effectués après une agitation magnétique d'une heure. Nous avons utilisé un rhéomètre à contrainte imposée (AR2000) [cône-plan, cône (6cm, 2° ou 4°)]. Chaque fois, l'échantillon est laissé au repos, sous la géométrie de mesure, durant 10 minutes avant la mesure.

1 Essais en écoulement

La figure 5.1 montre des courbes d'écoulement des solutions de CMC à différentes concentrations. Tous les rhéogrammes sont tracés en respectant la même rampe montante de contrainte (0,033 Pa/s). On observe que le comportement rhéologique de la solution aqueuse de polymère est très sensible à la concentration.

1.1 Loi de puissance

Pour modéliser le comportement rhéologique des solutions de CMC, les chercheurs utilisent souvent le modèle d'Ostwald-de Waele (équ. 2.10) [Ghannam et Esmail (1997) ; Edali *et al.* (2001) ; Gómez-Díaz et Navaza (2002)]. En effet, ce modèle à deux paramètres corrèle le comportement d'écoulement des solutions de CMC pour les grandes gammes de cisaillement comme nous le montrons sur la figure 5.1. Dans ce cas, la viscosité s'écrit sous la forme : $\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{-(1-n)}$ où k est la consistance du fluide et n est l'indice d'écoulement qui traduit l'écart avec le comportement newtonien ($n = 1$).

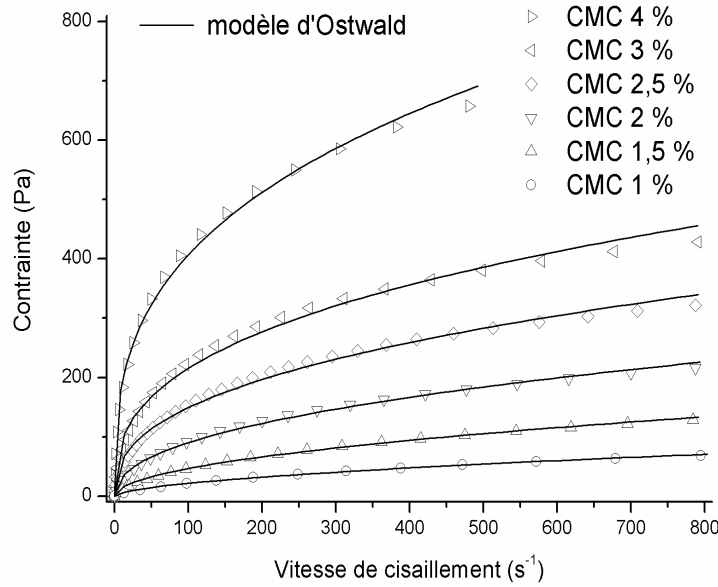


Fig. 5.1 : Rhéogrammes de la solution de CMC en fonction de la concentration et comparaison avec le modèle d'Ostwald-de Waele (loi de puissance).

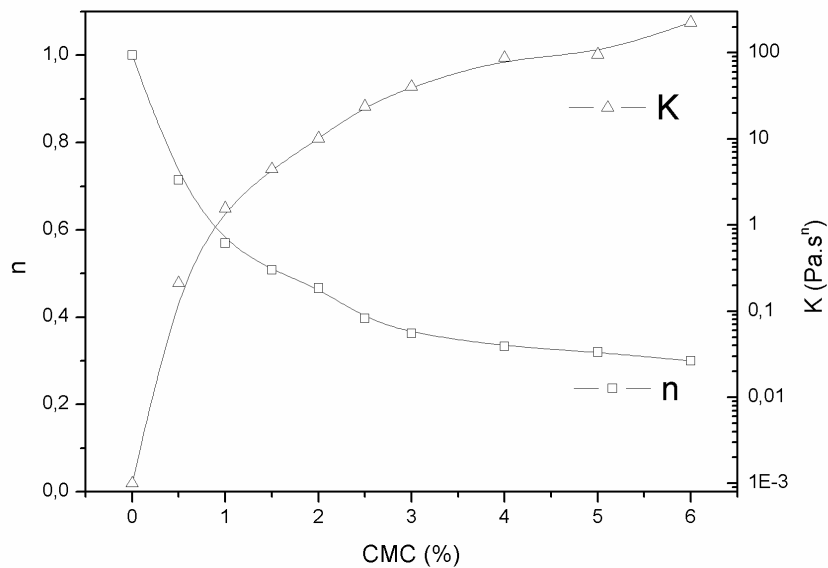


Fig. 5.2 : Variation de l'indice d'écoulement (n) et de la consistance (k) en fonction de la concentration de CMC en solution aqueuse.

La figure 5.2 représente la variation de l'indice d'écoulement et de la consistance en fonction de la concentration de polymère (solution aqueuse de CMC). Le comportement newtonien à 0% de CMC correspond à celui de l'eau ($n=1$). L'augmentation de la concentration en polymère renforce l'enchevêtrement des chaînes et gêne davantage l'écoulement du fluide. Cette difficulté de mouvement des chaînes polymériques assure un comportement dit "rhéofluidifiant" caractérisé par une décroissance de l'indice d'écoulement (n) en fonction de la concentration en polymère. D'autre part,

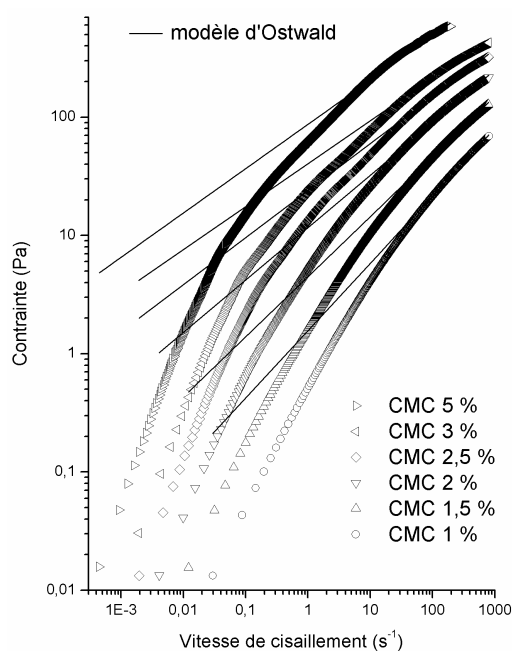


Fig. 5.3 : Rhéogramme ($\log \tau - \log \dot{\gamma}$) corrélés par le modèle d'Ostwald-de Waele (solutions de CMC, 1-5%).

l'augmentation de la concentration en CMC de 0 à 6% fait évoluer le système d'un état dilué à un état concentré (figure 3.6) [Bouldin *et al.* (1988) ; Clasen et Kulicke (2001)] ; le rendant plus compact et par conséquent, plus consistant (figure 5.2).

1.2 Modèle de Cross

On a vu dans le paragraphe précédent que le comportement rhéologique d'une solution aqueuse de CMC semble bien être décrit par le modèle d'Ostwald-de Waele [Ghannam et Esmail (1997) ; Edali *et al.* (2001) ; Gómez-Díaz et Navaza (2002)]. Portant, une analyse attentive des rhéogrammes en échelle logarithmique indique qu'un lissage par une loi de puissance est une approximation très grossière (fig. 5.3). En effet, on constate sur cette représentation, en échelle logarithmique, que l'indice d'écoulement n change en fonction de la vitesse de cisaillement. A noter que dans le cas du modèle d'Ostwald-de Waele, $n = \log \tau / \log \dot{\gamma}$ est la pente de la droite représentative des rhéogrammes $\log \tau - \log \dot{\gamma}$.

Les mêmes données sont représentées sur la figure 5.4 en terme de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement. On remarque que le comportement rhéologique dépend de la concentration en CMC : (i) Pour les faibles concentrations (0,2 et 0,5%), deux comportements rhéofluidifiants sont observés, ils s'étalent sur deux gammes de cisaillement séparées par un petit plateau (fig. 5.4). (ii) Pour les concentrations de CMC plus élevées (supérieure à 1%), on remarque que les courbes de viscosité sont non monotones. On observe un comportement

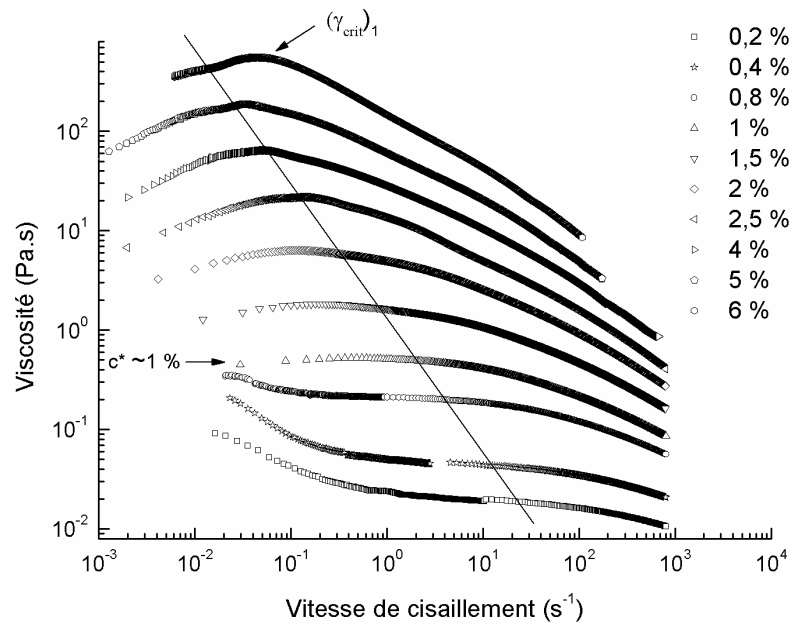


Fig. 5.4: Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement (CMC 0,2 – 6%).

rhéoépaississant où la viscosité apparente augmente avec la vitesse de cisaillement suivi d'un comportement rhéofluidifiant à partir d'un taux de cisaillement critique qui diminue lorsque la concentration en CMC augmente, représenté par la ligne oblique, $(\dot{\gamma}_{crit})_1$ (fig. 5.4). Généralement, on admet que pour des solutions polymériques relativement concentrées, l'augmentation du gradient de cisaillement modifie l'ordre des molécules dans le milieu. Les chaînes de polymère sont initialement très enchevêtrées, ce qui confère à la solution une grande viscosité au repos ou aux faibles vitesses de cisaillement (comportement rhéoépaississant). Observons le plateau de viscosité pour la concentration de 1% pour $\dot{\gamma} < (\dot{\gamma}_{crit})_1$ (figure 5.4). Il est aisé de remarquer que ce comportement montre bien une frontière entre les comportements observés pour les concentrations inférieures à 1% (rhéofluidifiant-rhéofluidifiant) et ceux observés pour les concentrations supérieures à 1% (rhéoépaississant-rhéofluidifiant). En outre, l'augmentation de la vitesse de cisaillement [$\dot{\gamma} > (\dot{\gamma}_{crit})_1$] permet aux chaînes moléculaires de s'étirer et de s'orienter en formant des couches parallèles dans la solution. Cet alignement moléculaire facilite le glissement entre les chaînes polymériques entraînant la réduction de la viscosité (rhéofluidification) [De Gennes (1987) ; Clasen et Kulicke (2001) ; Dunstan *et al.* (2004)].

Nous avons présenté dans le troisième chapitre les cinq états d'une solution de polymère (figure 3.6), à savoir : solution diluée, solution semi-diluée non-enchevêtrée, réseau semi-dilué (enchevêtrée), solution concentrée et solution concentrée formant un réseau [Graessley (1980) ; Clasen et Kulicke (2001)]. Ainsi, la concentration critique rapportée ci-dessus ($c^* \sim 1\%$),

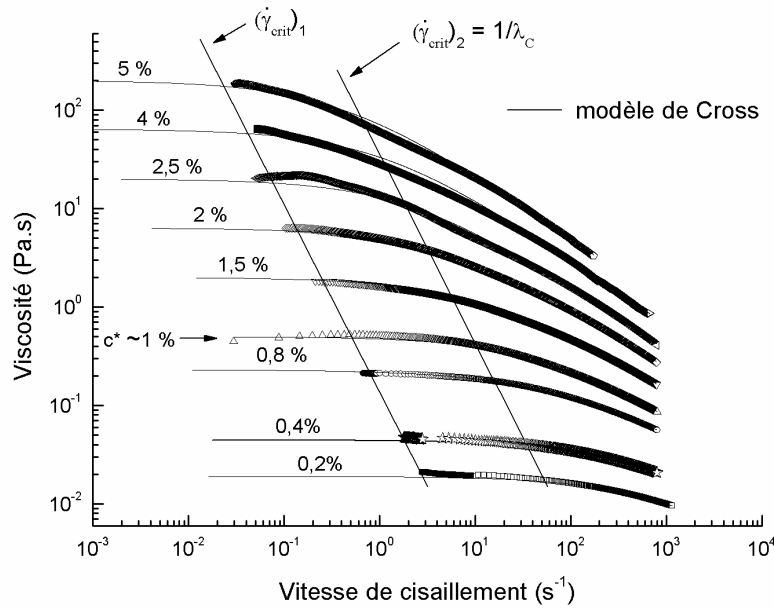


Fig. 5.5 : Viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les solutions de CMC (0,2 – 5%). [Données corrélées par le modèle de Cross pour une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} > (\dot{\gamma}_{crit})_1$].

| CMC [%] | λ [s] | n [-] | η_0 [Pa.s] | η_∞ [Pa.s] |
|---------|---------------|---------|-----------------|----------------------|
| 0,2 | 0,010 | 0,67 | 0,019 | 0,001 |
| 0,4 | 0,016 | 0,65 | 0,045 | 0,001 |
| 0,8 | 0,060 | 0,60 | 0,230 | 0,002 |
| 1,0 | 0,088 | 0,61 | 0,530 | 0,003 |
| 1,5 | 0,172 | 0,64 | 1,970 | 0,020 |
| 2,0 | 0,287 | 0,66 | 6,355 | 0,024 |
| 2,5 | 0,530 | 0,69 | 21 | 0,038 |
| 3,0 | 0,865 | 0,69 | 48 | 0,040 |
| 4,0 | 1,026 | 0,68 | 70 | 0,040 |
| 5,0 | 1,804 | 0,67 | 200 | 0,045 |
| 6,0 | 3,459 | 0,67 | 700 | 0,060 |

Tableau 5.1 : Constantes du modèle de Cross pour la solution de CMC (0,2 – 6%).

délimite les deux états de la solution semi-diluée non-enchevêtré et enchevêtré (figure 5.5). Ce résultat est en accord avec la concentration critique $c^* \sim 1\%$, qu'on obtient en utilisant la corrélation de Clasen et Kulicke (2001) [éq. (3.4)] et la figure 3.5 (voir chapitre III). Il s'agit de la même concentration critique obtenue en traçant le paramètre de recouvrement, c [μ], en fonction de la viscosité spécifique, η_s (fig. 5.6.a).

Nous avons représenté également sur la figure 5.5 le modèle de Cross [éq. 2.12] appliqué aux mesures expérimentales obtenues qui reproduit d'une manière satisfaisante les données expérimentales pour $\dot{\gamma} > (\dot{\gamma}_{crit})_1$. Les constantes du modèle sont présentées dans le tableau 5.1

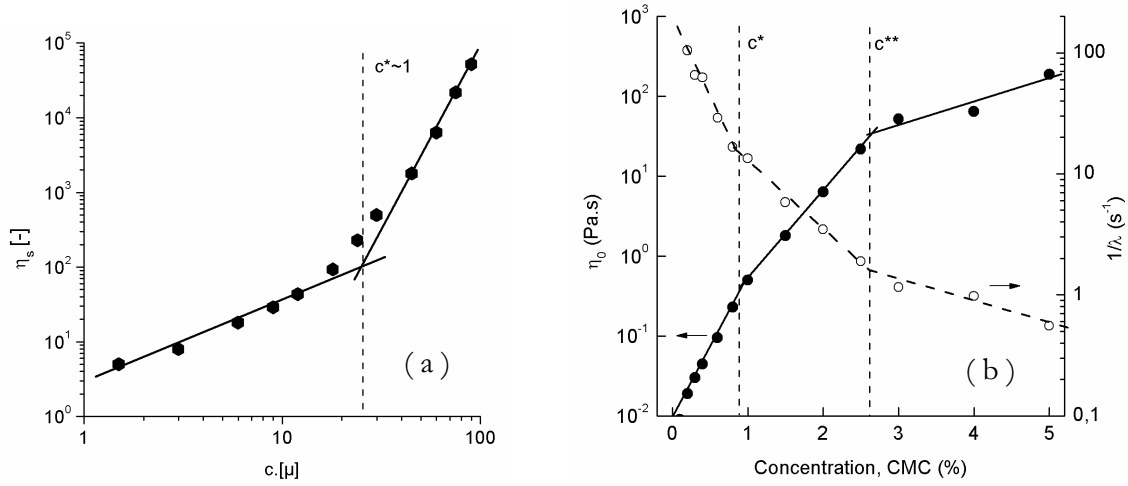


Fig. 5.6. **a)** Paramètre de recouvrement, $c, [\mu]$, en fonction de la viscosité spécifique, η_s (solution de CMC). **b)** Variation des paramètres de Cross [viscosité à cisaillement nul η_0 et cisaillement caractéristique $1/\lambda$ en fonction de la concentration de CMC].

(0,2 – 6% de CMC). On remarque que les viscosités à cisaillement nul η_0 et à l'infini η_∞ , ainsi que le temps caractéristique λ augmentent avec la concentration de CMC (de 0,2 à 6%), alors que l'indice n demeure constant. La figure 5.5 montre aussi un second taux de cisaillement critique $(\dot{\gamma}_{crit})_2 = 1/\lambda$ pour les différentes concentrations de CMC. A noter que les valeurs : taux de cisaillement critique–viscosité peuvent être corrélées par la loi de puissance suivante :

$$\eta = 34 \cdot (\dot{\gamma}_{crit})_2^{-1,6} \quad (5.1)$$

On observe que ce second taux de cisaillement critique $(\dot{\gamma}_{crit})_2$ marque de manière nette le début du comportement rhéofluidifiant.

La figure 5.6.b montre l'évolution de la viscosité à cisaillement nul η_0 et le cisaillement caractéristique $1/\lambda$ en fonction de la concentration de CMC. Sur chaque graphe de ces représentations en échelle semi-logarithmique, on remarque un changement de pentes pour les mêmes concentrations de CMC (~ 1 et $\sim 2,5$ %). Ce changement de pente sur les deux représentations [η_0 et $1/\lambda$ vs. concentration de CMC] peut être lié directement à un changement de la structure interne qui se produit autour de 1% (c^*) et autour de 2,5% à 3% de CMC. Cette deuxième concentration, qui se situe dans le régime semi-dilué enchevêtré, est à rapprocher de la concentration critique c^{**} introduite dans le troisième chapitre. C'est la concentration critique pour laquelle la solution de CMC passe de l'état semi-dilué enchevêtré à un état concentré. Ce même résultat est confirmé plus loin par des essais de fluage et d'oscillation.

1.3 Modèle rhéologique proposé

Nous venons de montrer que l'application du modèle de Cross donne accès à des informations très utiles telles que la concentration critique d'enchevêtrement c^{**} . A noter que ce modèle ne permet pas de reproduire le comportement des solutions de CMC sur toute la gamme de cisaillement, notamment sur la gamme $\dot{\gamma} < (\dot{\gamma}_{crit})_1$ où la solution de CMC est rhéoépaississante ($c > c^*$) ou rhéofluidifiante ($c < c^*$). Pour remédier à ces limitations nous proposons ici un nouveau modèle basé sur le modèle de Herschel-Bulkley.

Le principe du modèle est de considérer que les indices d'écoulement n et la consistance K ne sont pas des constantes mais varient en fonction de la vitesse de cisaillement [Benchabane et Bekkour (2005)]. Commençons par écrire la variation de la contrainte τ en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ en se basant sur les rhéogrammes tracés en échelle logarithmique :

$$\tilde{\tau}(\dot{\gamma}) = \ln(\tau - \tau_1) = k_1 + n_1 \cdot \tilde{\gamma} + a \cdot \tilde{\gamma}^2 + b \cdot \tilde{\gamma}^3 \quad (5.2)$$

où : τ_1, k_1, n_1, a et b sont des paramètres d'ajustement et $\tilde{\gamma} = \ln(\dot{\gamma})$ que nous détaillerons plus loin. L'équation (5.2) peut s'écrire sous la forme :

$$\tilde{\tau}(\dot{\gamma}) = \ln(K'(\dot{\gamma})) + n'(\dot{\gamma}) \cdot \tilde{\gamma} \quad (5.3)$$

ou encore :

$$\tau - \tau_1 = K' \cdot \dot{\gamma}^{n'} \quad (5.4)$$

avec : $n' = n'(\dot{\gamma})$, variation de l'indice d'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement [dérivée première de $\tilde{\tau}(\dot{\gamma})$], et $K' = K'(\dot{\gamma})$, variation de la consistance en fonction de la vitesse de cisaillement. On obtient :

$$n'(\dot{\gamma}) = \frac{d\tilde{\tau}}{d\tilde{\gamma}} = n_1 + 2a \cdot \tilde{\gamma} + 3b \cdot \tilde{\gamma}^2 \quad (5.5)$$

$$K'(\dot{\gamma}) = \exp(\tilde{\tau} - n' \cdot \tilde{\gamma}) = \exp(k_1) \cdot \dot{\gamma}^{-a \cdot \tilde{\gamma} - 2b \cdot \tilde{\gamma}^2} \quad (5.6)$$

La loi de comportement rhéologique s'écrit donc comme suit :

$$\tau = \tau_1 + K_1 \cdot \dot{\gamma}^{(n_1 + a \cdot \tilde{\gamma} + b \cdot \tilde{\gamma}^2)} \quad (5.7)$$

où :

- $\tilde{\gamma} = \ln(\dot{\gamma})$.

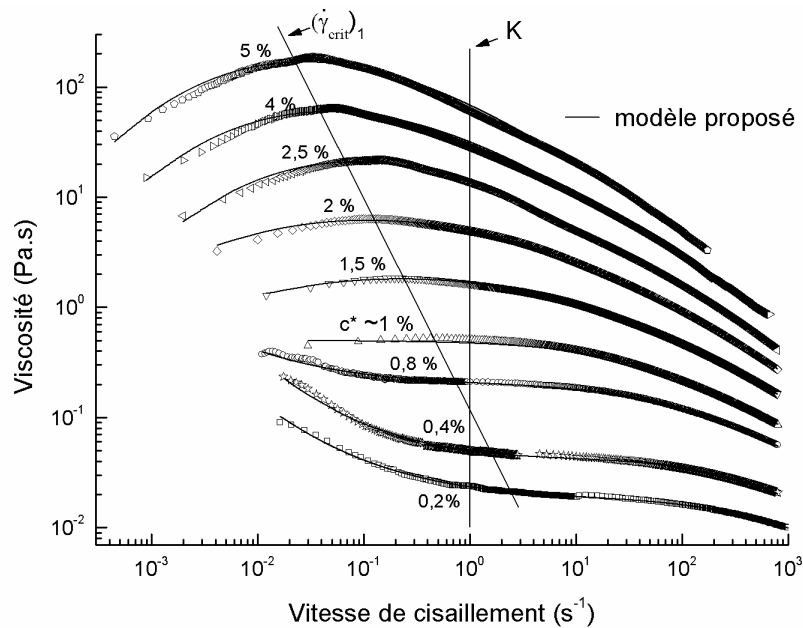


Fig. 5.7 : Viscosité apparente ν_s vitesse de cisaillement corrélées par le modèle proposé (éq. 5.7)
[solutions de CMC 0,2 – 6%].

- Les constantes n_1 , a et b sont des paramètres qui définissent la variation de l'indice d'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$.
- τ_1 est la contrainte seuil, c'est la même contrainte seuil donnée par le modèle de Herschel-Bulkley (éq. 2.14) lorsque $a=b=0$.
- $K_1 = \exp(k_1)$ est la même consistance obtenue par le modèle de Herschel-Bulkley lorsque $a=b=0$. Dans ce cas, $n'=n_1$ (indice n du modèle de Herschel-Bulkley).
- $K = \exp(k_1) + \tau_1 = K_1 + \tau_1$: est la viscosité du fluide à $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$. Comme nous le montrerons plus loin, la valeur de K pourrait être un bon indicateur de l'état de cohésion entre les composantes du fluide aux faibles vitesses de cisaillement, nous l'appellerons consistance du fluide. Dans le cas des solutions de CMC, la contrainte seuil est nulle $\tau_1 = 0$, la consistance à faible vitesse de cisaillement est donc $K = K_1 = \exp(k_1)$, donnée en [Pa.s].

Le but de l'équation 5.7 est de pouvoir comparer les états de cohésion entre les composantes de différents fluides. Nous vérifierons cela, dans le prochain chapitre, sur des mélanges bentonite-additif où nous effectuerons une comparaison entre l'équation (5.7) et différents modèles fréquemment utilisés.

Sur la figure 5.7 sont représentés les résultats précédents (solutions de CMC à 0,2 – 6%) corrélés en utilisant l'équation (5.7). On remarque que, contrairement au modèle de Cross, le

| CMC [%] | τ_1 | $\exp(k_1)$ | n_1 | a | b |
|---------|----------|-------------|-------|----------|----------|
| 0,2 | 0 | 0,023 | 0,86 | 0,0340 | -0,00457 |
| 0,4 | 0 | 0,050 | 0,87 | 0,0379 | -0,00580 |
| 0,8 | 0 | 0,21 | 0,95 | 0,0033 | -0,00386 |
| 1 | 0 | 0,52 | 0,96 | -0,0321 | -0,00047 |
| 1,5 | 0 | 1,66 | 0,89 | -0,0360 | 0,00000 |
| 2 | 0 | 4,94 | 0,81 | -0,0408 | 0,00076 |
| 2,5 | 0 | 13,78 | 0,68 | -0,05173 | 0,00327 |
| 3 | 0 | 25,30 | 0,64 | -0,04863 | 0,00259 |
| 4 | 0 | 33,12 | 0,62 | -0,04900 | 0,00336 |
| 5 | 0 | 66,69 | 0,55 | -0,04138 | 0,00364 |
| 6 | 0 | 181,27 | 0,47 | -0,05114 | 0,00534 |

Tableau. 5.2 : Constantes du modèle (éq. 5.7) pour les solutions de CMC (0,2 – 6%).

modèle proposé reproduit bien la variation de la viscosité des solutions de polymère, notamment à 0,2; 0,4 et 0,8% de CMC. Il permet notamment de corrélérer le rhéoépaississement observé pour des concentrations supérieures à c^* [$\dot{\gamma} < (\dot{\gamma}_{crit})_1$] sur toute la gamme de vitesses de cisaillement. Les constantes du modèle correspondant aux solutions testées sont présentées dans le tableau 5.2.

Sur la figure 5.8, on s'intéresse à la variation des deux paramètres n_1 et K en fonction de la concentration de CMC.

A noter que l'indice n_1 (éq. 5.7) semble un bon indicateur de l'état structural de la solution de CMC. On distingue facilement deux changements de régime au niveau des concentrations c^* et c^{**} (figure 5.8). Trois régimes sont donc présentés : (1) régime semi dilué non-enchevêtré, (2) régime semi dilué enchevêtré et (3) régime concentré. Ce changement de régime, indiqué par l'indice d'écoulement n_1 , reste à vérifier sur d'autres solutions de polymère, ce qui pourrait être l'une des originalités de notre contribution. De plus, la consistance K permettrait la localisation des deux même concentration c^* et c^{**} tout en retrouvant des pentes très proches de celles déjà obtenues par le modèle de Cross (fig. 5.6 et fig. 5.8 respectivement : viscosité à cisaillement nul η_0 et consistance K en fonction de la concentration de CMC).

On en conclut qu'en plus de la qualité de lissage, le modèle proposé permet d'obtenir des informations physiques utiles telles que la consistance du fluide et l'état structural de la solution polymérique.

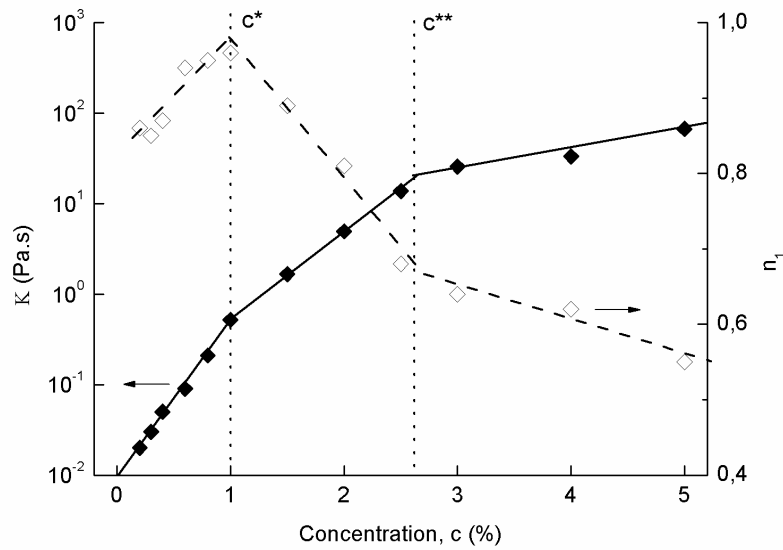


Fig. 5.8 : Variation des constantes du modèle proposé (éq. 5.7) et du modèle de Herschel-Bulkley (contrainte seuil nulle) en fonction de la concentration de CMC (0,2 – 6%).

2 Thixotropie

Des courbes d'hystérésis ont été tracées pour avoir une première estimation de la thixotropie des solutions aqueuses de CMC. Le protocole expérimental adopté consiste à appliquer une rampe montante, un palier et une descente en contrainte. La rampe montante est fixée à une vitesse de 0,033Pa/s. Lorsque l'on atteint le gradient de cisaillement "maximal" (aux alentours de $800s^{-1}$), on passe à l'étape suivante (palier de contrainte). La flexibilité du logiciel pilote du rhéomètre permet d'appliquer un palier de contrainte correspondant au dernier point relevé sur la courbe de montée. Ce palier de contrainte est maintenu durant 30 minutes. La dernière étape consiste à effectuer une descente rapide (10mn) afin de ne pas laisser le temps à la solution de se restructurer et obtenir ainsi un rhéogramme correspondant à l'état déstructuré.

Sur la figure 5.9 sont représentés les rhéogrammes de la solution de CMC (1 ; 2,5 et 3 %) suivant le protocole décrit ci-dessus (montée–palier–descente). On constate que, plus la concentration en CMC est élevée, plus la thixotropie est grande. Ceci confirme les résultats déjà établis par Ghannam et Esmail (1997) et Edali et al. (2001) en appliquant des cycles de "montée – descente" tracés en cisaillement imposé. Les auteurs ont conclu que la thixotropie, traduite par l'aire de la surface de la boucle d'hystérésis, augmente avec la concentration de CMC.

Du point de vue pratique, nous avons déterminé d'abord la surface de thixotropie pour différentes concentrations de CMC. Il s'agit de calculer d'abord l'aire de la surface qui se trouve sous la courbe de montée, du palier et de la descente en utilisant l'équation suivante :

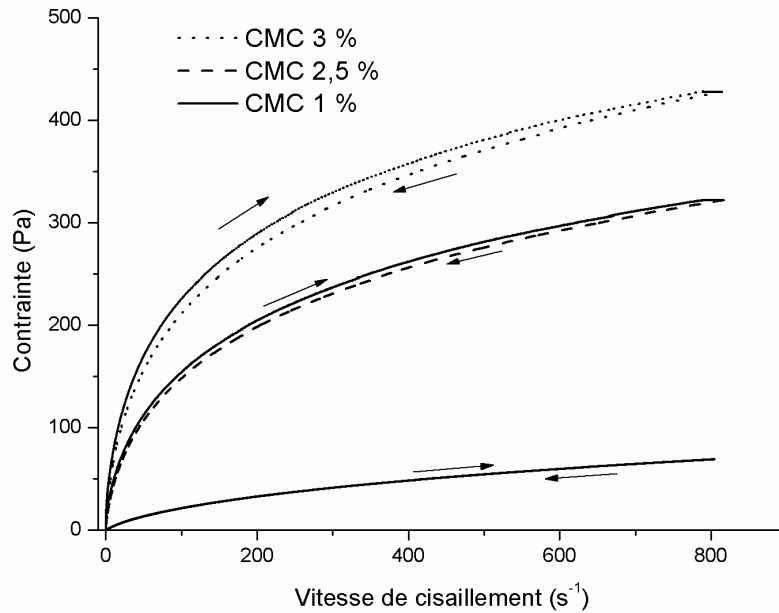


Fig. 5.9 : Boucles d'hystérésis des solutions de CMC (1 ; 2,5 et 3%).

$$T = M - D \quad (5.8)$$

où M : surface de montée + surface du palier, D : surface de descente, T : surface de thixotropie, toutes exprimées en $[\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}]$.

Nous pensons que le calcul de T, adopté par Ghannam et Esmail (1997) et Edali *et al.* (2001), ne suffit pas pour comparer de manière fiable la thixotropie des solutions de CMC. Il est évident que les valeurs les plus élevées de M et D correspondent aux solutions les plus visqueuses, mais pas forcément aux solutions les plus thixotropes. Une alternative serait de calculer le pourcentage de la surface de thixotropie, qu'on appellera indice de la thixotropie :

$$\alpha = 100 \cdot \frac{M - D}{M} \quad (5.9)$$

Lorsque α tend vers 0, la courbe de descente coïncide avec la courbe de montée, le fluide est donc non thixotrope. Par contre, l'augmentation de α traduit l'éloignement de la courbe de descente par rapport à la courbe de montée, le fluide est donc de plus en plus thixotrope. En effet, nous constatons sur la figure 5.10 une croissance de l'indice α . Cela confirme les résultats de Ghannam et Esmail (1997) et Edali *et al.* (2001) qui ont montré que la thixotropie de la solution augmente avec la concentration de CMC. Cette observation pourrait être expliquée par la densité d'enchevêtrement entre les chaînes de CMC, augmentant avec la concentration du polymère.

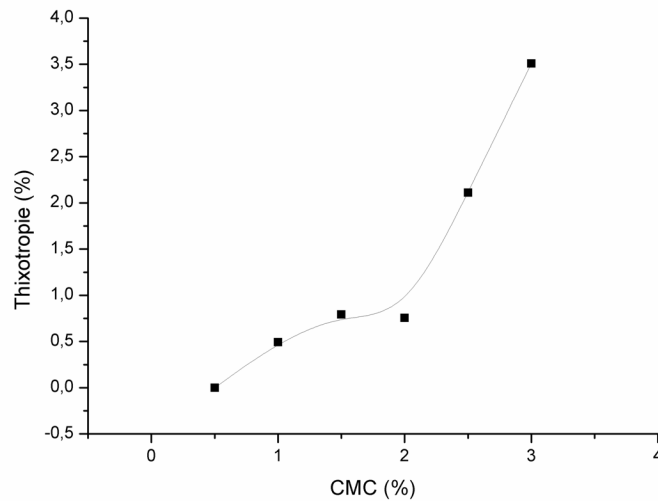


Fig. 5.10 : indice de la thixotropie α en fonction de la concentration de CMC (0,5 - 3%).

3 Essais viscoélastiques

La rhéométrie dynamique et en fluage a été utilisée pour mieux comprendre la structure responsable de ces comportements rhéologiques. Ces outils nous permettent de caractériser l'état des interactions entre les chaînes de polymère en accédant aux propriétés des solutions dans des conditions proches de l'état de repos, sans destruction de la structure interne.

Les essais de fluage ont été réalisés en appliquant une contrainte constante $\tau = 0,08$ Pa (suffisamment faible pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire) pendant un temps $T = 60$ secondes et en enregistrant l'évolution au cours du temps de la complaisance élastique, ou déformation par unité de contrainte, $J(t) = \gamma(t)/\tau$. À $t = T$, la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la recouvrance. Avant chaque test, l'échantillon est laissé au repos pendant 10 minutes pour qu'il récupère partiellement sa structure. Un échelon de contrainte est appliqué pendant 3 minutes, la déformation étant mesurée pendant et après l'application de la contrainte.

La figure 5.11.a représente les courbes de retard et de recouvrance des solutions aqueuses de CMC (2 ; 2,5 ; 3 ; 5 ; 6 et 7%). On distingue deux groupes de solutions suivant la concentration en polymère : solutions visqueuses (concentration de CMC $\leq 3\%$) et solutions viscoélastiques ($c > 3\%$). Toutes les courbes de fluage ont été corrélées en utilisant le modèle de Kelvin-Voigt généralisé (éq. 2.25) qui décrit d'une manière satisfaisante la viscoélasticité des solutions de CMC (figure 5.11.a). On remarque également que le comportement élastique s'accroît avec la concentration de CMC. Cela est en parfait accord avec les résultats de l'écoulement, notamment l'augmentation de la consistance avec la concentration de CMC (figure 5.8).

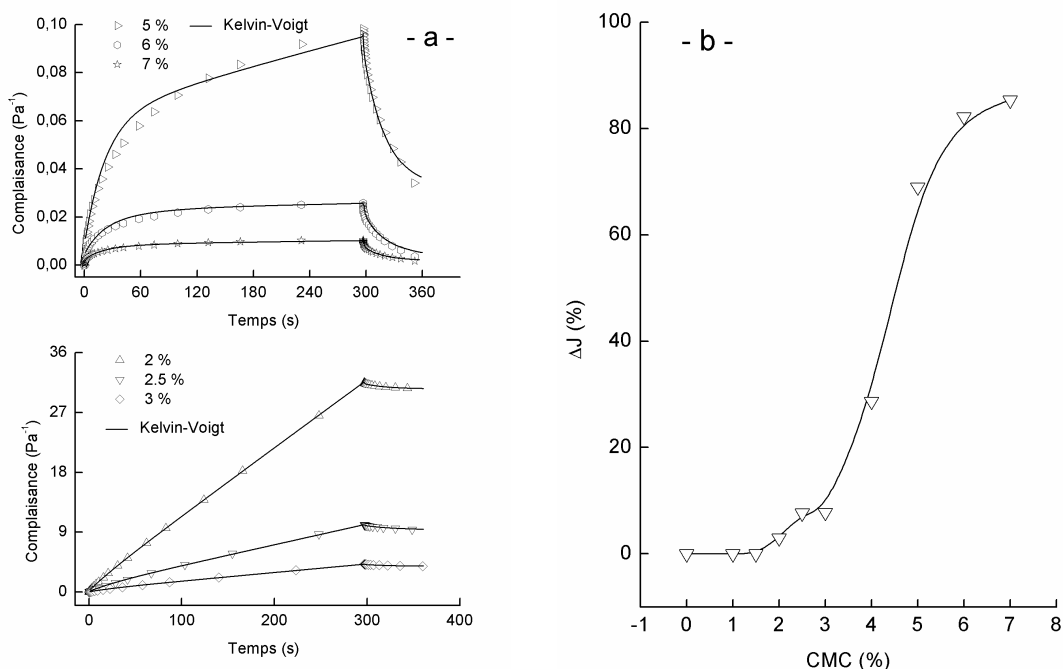


Fig. 5.11 : a) Essais de fluage réalisés à différentes concentrations de CMC. b) Variation du taux de recouvrance ΔJ en fonction de la concentration de CMC.

Pour quantifier l'effet de la concentration sur le comportement viscoélastique des solutions de CMC, nous avons calculé le taux de recouvrance atteint par la solution de polymère après l'annulation de la contrainte [Durán *et al.* (2000)] :

$$\Delta J = 100 \frac{J(300) - J(360)}{J(300)} \quad (5.10)$$

La figure 5.11.b représente la variation du taux de recouvrance ΔJ en fonction de la concentration de CMC. On observe une augmentation brusque de ΔJ autour de 3% en CMC indiquant le passage d'un régime visqueux à un régime viscoélastique (fig. 5.11.a). Ceci confirme les résultats obtenus en écoulement où une concentration critique c^{**} , comprise entre 2,5 et 3% de CMC, a été mise en évidence [en utilisant le modèle de Cross (fig. 5.6) ou le modèle proposé (fig. 5.8)].

En plus des tests de fluage, des essais dynamiques ont été effectués sur les solutions de CMC (1-7%). La contrainte appliquée est suffisamment faible pour rester dans le domaine linéaire. Pour une meilleure visualisation des résultats, nous présentons uniquement quelques concentrations, à savoir : 1, 3, 5 et 7% de CMC.

On observe sur la figure 5.12 la variation des modules élastique (G') et de perte (G'') en fonction de la fréquence. On remarque que l'augmentation de la concentration assure le

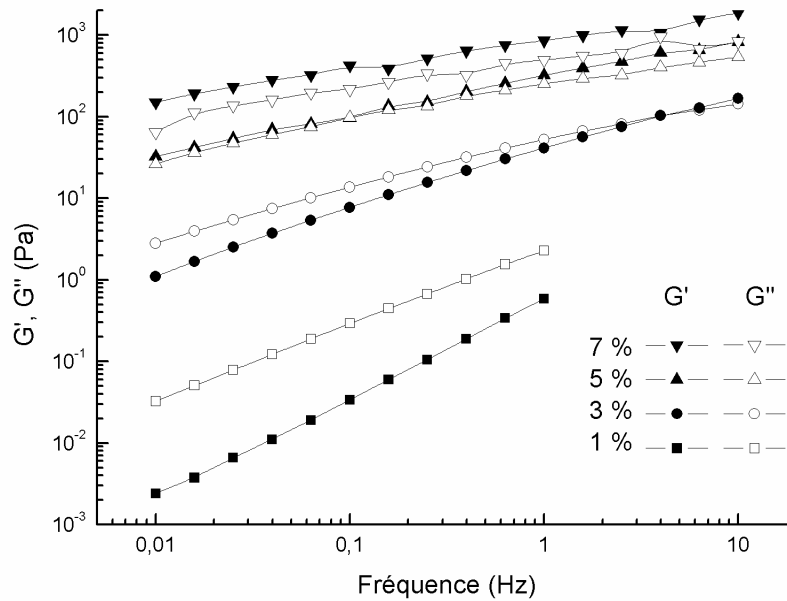


Fig. 5.12 : Modules de conservation et de perte (G' et G'') en fonction de la fréquence (solution en 1, 3, 5 et 7% de CMC).

passage d'un état fluide (1% de CMC) à un état gel (7%). En effet, les solutions de faibles concentrations de CMC montrent des valeurs élevées de G'' par rapport à G' , indiquant des propriétés à forte dominante visqueuse. Cela confirme les résultats de fluage qui ont montré que les solutions à faibles concentrations de CMC sont principalement visqueuses (voir la figure 5.11). À 3% de CMC, on observe sur la figure 5.12 un croisement des deux modules, G' et G'' , autour de 3Hz indiquant la transition à un autre état. Pour les concentrations les plus élevées (5 et 7%), la composante élastique G' est bien au-dessus du module de perte G'' sur toute la gamme de fréquence. Cela confirme le résultat déjà établi concernant la concentration critique $c^{**} \sim 3\%$ (figures 5.6, 5.8 et 5.11).

4 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre le comportement rhéologique des solutions de CMC (0,2-7%). Il a été montré que le modèle de Herschel-Bulkley ($\tau = 0$) n'est qu'une approximation très grossière du vrai comportement d'écoulement de ces solutions. En appliquant le modèle de Cross sur ces solutions, on a montré qu'il reproduit mieux le comportement des solutions, et on a pu accéder à des informations très utiles telles que la concentration critique d'enchevêtrement c^{**} .

Une limitation du modèle de Cross a été signalée pour des faibles vitesses de cisaillement, $\dot{\gamma} < (\dot{\gamma}_{crit})_1$, où la solution de CMC est soit rhéofluidifiante ($c < c^*$) soit rhéoépaississante ($c > c^*$). Pour remédier à ces limitations nous avons proposé un modèle basé sur le modèle de

Herschel-Bulkley [Benchabane et Bekkour (2005)]. L'idée est de considérer que les indices d'écoulement n et de consistance K ne sont pas constants mais varient en fonction de la vitesse de cisaillement. Il en ressort que la meilleure corrélation des rhéogrammes des solutions de CMC a été obtenue avec le modèle proposé sur toute la gamme de cisaillement. Ainsi, l'utilisation de la consistance $K = K_1 = \exp(k_1)$ a permis de localiser les concentrations critiques $c^* \sim 1\%$ et $c^{**} \sim 3\%$ (les mêmes concentrations obtenues avec le modèle de Cross).

On en conclut que le point fort du modèle proposé (éq. 5.7) réside dans son efficacité sur la totalité de la gamme de cisaillement, le nombre réduit de paramètres -cinq- par rapport à ce que l'on trouve dans la littérature (jusqu'à huit paramètres [Roberts *et al.* (2001)]). En outre, ce modèle permet de comparer les comportements rhéologiques de différents fluides en se basant sur l'indice physique qu'il fournit [$\exp(k_1)$].

Par des essais de fluage et dynamiques, nous avons pu mettre en évidence le comportement viscoélastique des solutions de CMC lorsque la concentration de polymère dépasse la concentration critique $c^{**} \sim 3\%$. Ce qui confirme les résultats établis en écoulement et surtout l'analyse réalisée sur les paramètres de Cross [η_0, λ] et de notre modèle [$K_1 = \exp(k_1)$].

Bibliographie

- Benchabane, A. and K. Bekkour. Un nouveau modèle rhéologique pour les fluides à seuil. Application à des mélanges argile-polymère. *40ème Colloque annuel du GFR. Nice* 2005, p. 228-231.
- Bouldin, M., W. Kulicke and H. Kehler, "Prediction of the non-Newtonian viscosity and shear stability of polymer solutions" *Coll. Polym. Sci.* **266**, 793-805 (1988).
- Clasen, C. and W.-M. Kulicke, "Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives" *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1839-1919 (2001).
- De Gennes, P. G., "Polymers at an interface; a simplified view" *Advances in Colloid and Interface Science* **27**, 189-209 (1987).
- Dunstan, D. E., E. K. Hill and Y. Wei, "Direct measurement of polymer segment orientation and distortion in shear: semi-dilute solution behavior" *Polymer* **45**, 1261-1266 (2004).
- Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* **229**, 107-117 (2000).

- Edali, M., M. N. Esmail and G. H. Vatistas, "Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions" *J. Appl. Polym. Sci.Rheol.* **79**, 1787-1801 (2001).
- Ghannam, M. T. and M. N. Esmail, "Rheological properties of carboxymethyl cellulose" *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 289-301 (1997).
- Gómez-Díaz, D. and J. M. Navaza, "Rheological characterization of aqueous solutions of the food additive carboxymethyl cellulose" *EJEAFChem* **1**, 12-22 (2002).
- Graessley, W. W., "Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power" *Polymer* **21**, 258-262 (1980).
- Roberts, G. P., H. A. Barnes and P. Carew, "Modelling the flow behaviour of very shear-thinning liquids" **56**, 5617-5623 (2001).

Chapitre VI

Rhéologie des mélanges bentonite–additif anionique

| | | |
|-------|---|-----|
| 1 | Caractérisation des mélanges bentonite – CMC | 129 |
| 1.1 | Effet de l'âge et de l'histoire mécanique | 129 |
| 1.2 | Choix de la concentration de bentonite | 131 |
| 1.2.1 | Essais en écoulement | 131 |
| 1.2.2 | Thixotropie | 133 |
| 1.2.3 | Viscoélasticité | 135 |
| 1.3 | Effet de la masse moléculaire de CMC | 137 |
| 1.3.1 | Mode préparatoire I | 138 |
| 1.3.2 | Mode préparatoire II | 142 |
| 1.3.3 | Discussion | 143 |
| 2 | Caractérisation de mélanges bentonite – additif anionique | 145 |
| 2.1 | Écoulement | 146 |
| 2.2 | Viscoélasticité | 150 |
| 3 | Couplage SDS-CMC dans une suspension de bentonite | 155 |
| 4 | Conclusion | 161 |
| | Bibliographie | 163 |

Le but de ce chapitre est d'étudier expérimentalement l'effet de l'ajout d'additifs anioniques sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite. Dans les deux derniers chapitres, nous avons étudié la rhéologie des suspensions de bentonite (sans additif) et des solutions de CMC (sans présence d'argile). Comme suite logique, nous commençons ici par une caractérisation rhéologique des mélanges bentonite–CMC, puis nous passons à l'effet d'autres additifs (SDS et xanthane). Ce chapitre se décline en trois parties :

La première partie consacrée à la caractérisation rhéologique des suspensions de bentonite (sans et avec CMC) à différentes concentrations d'argile et de polymère. Le but est de sélectionner une concentration massique représentative de l'argile. Cela facilitera, par la suite, la mise en évidence de l'effet de l'ajout d'additifs sur la rhéologie des suspensions d'argile. Nous présentons également une étude complémentaire de l'effet du mode préparatoire des échantillons et de la masse moléculaire du CMC sur la rhéologie des mélanges. Pour comprendre l'origine microscopique du comportement rhéologique observé, la caractérisation des mélanges a été complétée par des mesures granulométriques et de diffraction par rayon X.

Dans la deuxième partie, deux autres additifs anioniques sont introduits pour compléter les résultats établis sur le CMC (polymère flexible). Il s'agit d'étudier l'effet de l'ajout de xanthane (polymère semi-rigide) et de SDS (tensioactif) sur la rhéologie des suspensions de bentonite. Nous discutons également les mesures granulométriques et de diffraction par rayons X, à différentes concentrations d'additifs, afin de mettre en évidence l'effet de la nature structurale des additifs anioniques sur la rhéologie des mélanges argile-polymère.

La troisième partie est consacrée à l'effet de l'addition simultanée d'un tensioactif (SDS) et d'un polymère (CMC) sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite. Les résultats sont essentiellement rhéologiques en régimes stationnaire (courbes d'écoulement) et transitoire (tests de fluage). Des mesures granulométriques ont été effectuées afin de tenter d'interpréter les comportements macroscopiques observés.

1 Caractérisation des mélanges bentonite – CMC

1.1 Effet de l'âge et de l'histoire mécanique

Des suspensions de bentonite, à différentes concentrations, ont été préparées suivant le protocole décrit dans le paragraphe (§.IV.4.1). Pour préparer les mélanges bentonite-CMC [700 000g/mol], nous avons d'abord préparé une suspension d'argile par la dispersion de la poudre de bentonite, à la concentration voulue, dans de l'eau distillée. L'homogénéisation est obtenue par agitation magnétique pendant 24 heures. On ajoute par la suite le CMC en poudre et on agite en continu pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Dans ces

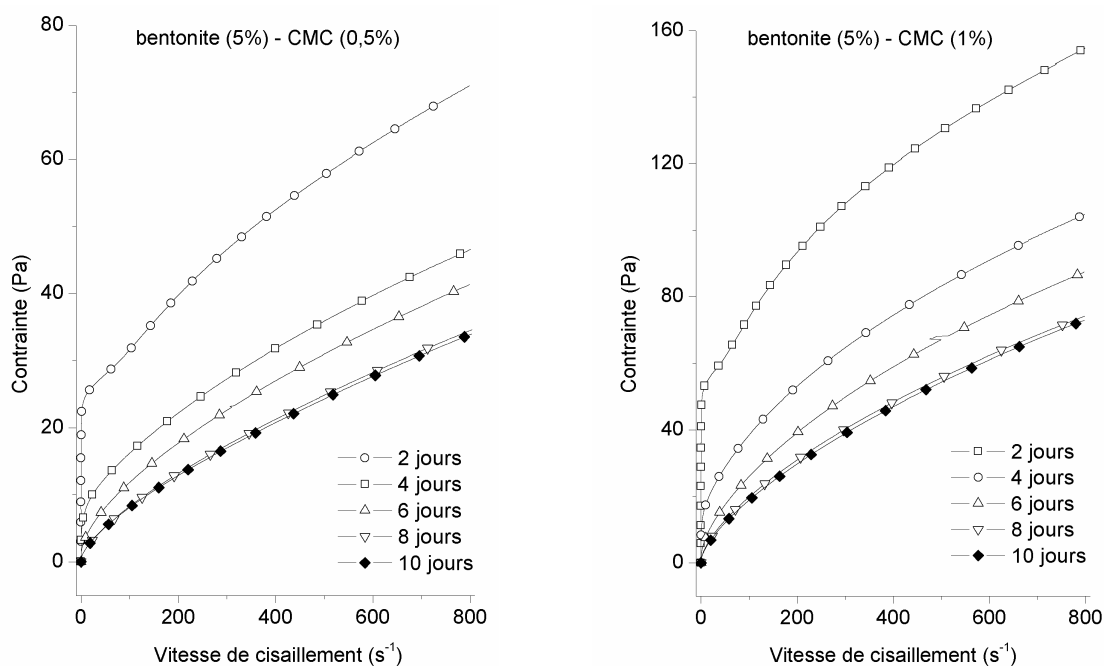


Fig. 6.1 : Courbes d'écoulement de deux mélanges "bentonite –CMC" âgés de 2 à 10 jours (exemples de test de reproductibilité).

conditions à faible force ionique, la quantité de polymère adsorbé par les particule d'argiles atteint rapidement une valeur limite peu élevée [Feret (1992) ; Tadros (1996)]. En plus du mécanisme d'adsorption, plusieurs autres paramètres interviennent, tels que l'histoire mécanique de la suspension. Il est donc nécessaire de tester la reproductibilité des résultats rhéologiques avant chaque série de mesure. Nous avons suivi la même procédure que celle appliquée pour les suspensions de bentonite (sans additif) (voir §.IV.1). Cette procédure à été appliquée sur des mélanges à : 1, 2, 3, 4, 5 et 6% de bentonite, avec des concentrations en CMC de 0 ; 0,5 et 1%. Le choix de ces deux concentrations a été établi après des tests préliminaires qui ont montré que ce type de polymère a un effet sur la rhéologie des suspensions à partir de concentrations aussi faibles que 0,5 et 1%.

La figure 6.1 montre les résultats obtenus à 48 heures d'intervalle. Ces courbes d'écoulement sont obtenues sur deux échantillons de mélanges bentonite (5%) – CMC (0,5 et 1%) prélevés après l'agitation quotidienne. Un rhéomètre à contrainte imposée [AR 2000, plan-cône (6 cm, 2°)] a été utilisé pour imposer des rampes montantes de 0,03 Pas/s. Avant le début du test, l'échantillon est laissé au repos sous la géométrie de mesure durant 10 minutes.

Tout comme la suspension de bentonite sans additif (fig. 4.7), on remarque sur la figure 6.1 une différence remarquable de viscosité après les premiers jours. Cette différence diminue avec le temps et devient négligeable au bout d'une dizaine de jours. Cet équilibre de

comportement rhéologique est vérifié sur l'ensemble des mélanges bentonite-CMC à différentes concentrations, d'où le choix d'effectuer toutes les mesures sur des échantillons âgés d'une dizaine de jours suivant la préparation indiquée plus haut.

1.2 Choix de la concentration de bentonite

1.2.1 Essais en écoulement

Les tests d'écoulement ont été réalisés sur des mélanges à l'équilibre (préparés suivant le protocole décrit en §.VI.1.1). Vingt échantillons ont été préparés sur la base de sept concentrations de bentonite (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6%) et trois concentrations de CMC (0, 0.5, 1%). La suspension est agitée pendant 1 heure avant de prélever l'échantillon. Ce dernier est alors laissé au repos, sous la géométrie de mesure, pendant 10 minutes avant d'effectuer la mesure. Sur la figure 6.2.a sont tracés les rhéogrammes de : solutions de polymère (0, 0.5 et 1% de CMC), des suspensions de bentonite (2 et 6%) et des mélanges "bentonite (2, 6%)–CMC (0.5, 1%)". Comme pour les solutions de CMC et les suspensions de bentonite (Chapitres IV et V), on remarque que le comportement des mélanges bentonite-CMC est rhéofluidifiant, sans contrainte seuil. En général, la viscosité des mélanges augmente avec la concentration de polymère et/ou d'argile.

Le comportement rhéologique de ces mélanges peut être décrit par le modèle de Cross (éq. 2.12) ou par l'équation 5.7. Le modèle de Herschel-Bulkley (éq. 2.14) donne aussi une reproduction satisfaisante des courbes, notamment pour la suspension d'argile sans polymère. Une comparaison de l'efficacité de différents modèles rhéologiques est présentée plus loin dans ce chapitre. Ainsi, nous avons choisi d'appliquer le modèle de l'équation 5.7 puisqu'il s'est avéré être celui qui décrit le mieux tous les rhéogrammes [bentonite (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6%) – CMC (0, 0.5 et 1%)].

Avant de discuter de la variation de la consistance des suspensions étudiées, revenons un instant sur les solutions de CMC (chapitre V). On a vu que la consistance $K_1 = \exp(k_1)$ (éq. 5.7) peut être considéré comme indicateur de l'état structural de la solution de CMC. Ce paramètre traduit la viscosité de la solution à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ (l'unité de K_1 est [Pa.s] puisque $\tau_1 = 0$, voir le tableau 5.7). En se basant sur la variation de K_1 en fonction de la concentration de CMC, on a pu montrer que la viscosité, à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, indique bien l'état de cohésion des chaînes polymériques. Cela a permis de définir la concentration critique, c^{**} , pour les solutions de CMC (fig. 5.8.b). Par analogie, nous présentons sur la figure 6.2.b la variation de la consistance $K = \tau_1 + K_1$ (viscosité à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$) en fonction de la concentration d'argile [bentonite (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6%) – CMC (0, 0.5 et 1%)]. La courbe de la suspension de bentonite sans polymère

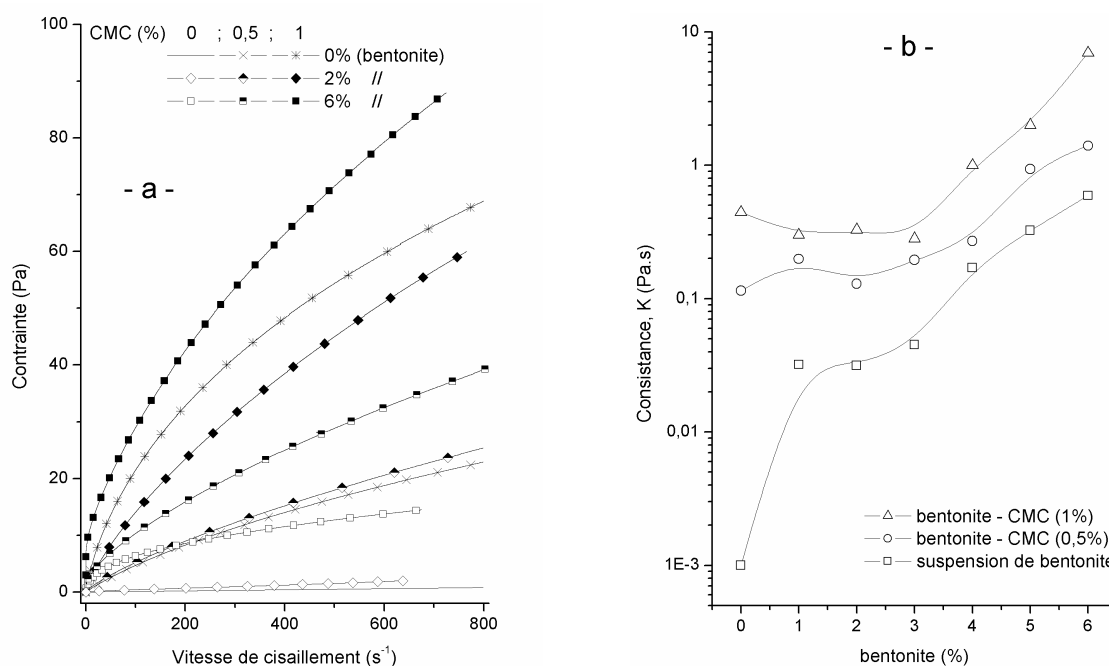


Fig. 6.2 : a) Rhéogrammes de quelques mélanges à l'équilibre (âgés de 10 jours).
 b) Variation de la consistance K (éq. 5.7) en fonction de la concentration de la bentonite [mélanges bentonite (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6%) – CMC (0, 0.5 et 1%)].

s'étend sur deux décades (entre 0,01 et 1 Pa.s), gardant la même tendance observée sur la consistance du modèle de Herschel-Bulkley (fig. 4.9). L'augmentation de la consistance K traduit le passage d'un état dispersé, où le contact entre les particules est très limité (1, 2 et 3%), à un état concentré, où la possibilité de restructuration s'intensifie progressivement à partir de 4% de bentonite.

On observe sur la figure 6.2.a, une similitude entre le comportement de la solution de CMC (0,5%) et le mélange bentonite (2%) – CMC (0,5%). Nous avons observé que lorsque nous ajoutons 0,5% de CMC aux suspensions de bentonite ($c < 5\%$), le comportement d'écoulement demeure très proche de celui de la solution de CMC (0,5%). Cela se traduit sur la figure 6.2.b par une augmentation très légère de la consistance, K , pour une concentration de bentonite $c < 5\%$. En l'absence d'électrolyte dans ces mélanges bentonite-CMC, le système est caractérisé par de faibles forces ioniques et une faible adsorption du polymère sur les particules d'argile [Ferret (1992) ; Tadros (1996) ; Breen (1999) ; M'bodj *et al.* (2004)]. Dans ce cas, on pourrait parler d'un système colloïdal avec une forte empreinte de CMC. Le polymère empêche d'éventuelles liaisons entre les particules d'argile et ce sont les contacts polymère-polymère qui vont définir le comportement rhéologique des mélanges. À partir de 5% de bentonite, le système bentonite-polymère devient plus encombré, le frottement entre les

particules solides augmente et, par conséquent, la viscosité des mélanges bentonite – CMC augmente aussi (figure 6.2.b).

Lorsque l'on ajoute 1% de CMC aux suspensions de bentonite, la variation de la viscosité des mélanges adopte deux régimes (figure 6.2.b) : D'abord une légère diminution pour $c \leq 3\%$ puis une augmentation à partir de 4%. Pour tenter d'expliquer ce comportement, on revient sur les conclusions de M'bodj *et al.* (2004). Ces auteurs ont montré qu'à 0% de NaCl, l'adsorption augmente avec la concentration de xanthane (fig. 3.12.a). Ils suggèrent que l'adsorption du polymère anionique (xanthane) est assurée par des forces de van der Waals et des liaisons d'hydrogène. Ce système est très similaire aux mélanges bentonite-CMC où la quantité de CMC adsorbée dans les mélanges à 1% de CMC est plus importante que dans les mélanges à 0,5% de CMC. D'après Breen (1999), la quantité de polymère adsorbé est assurée par une fraction de segments de train. Lorsque l'on augmente la concentration de bentonite, la fraction de train adsorbé augmente et la quantité de polymère libre dans le système diminuera. Par conséquent, les contacts entre les chaînes de polymère diminuent aussi, ce qui entraîne la diminution de la viscosité de l'ensemble (en se basant sur le principe que dans ce type de systèmes, c'est le contact polymère-polymère qui définit la rhéologie de l'ensemble). Lorsque la concentration de la bentonite dépasse un certain seuil ($c > 3\%$), un autre paramètre entre en jeu : Il s'agit de l'encombrement du système colloïdal. Le frottement entre les particules solides inhomogènes (1-100 μm) devient plus important et le fluide résiste davantage au cisaillement. Cela se traduit sur la figure 6.2.b par une augmentation de la viscosité du système.

1.2.2 Thixotropie

Pour estimer l'effet du CMC sur la thixotropie des suspensions de bentonite, des courbes d'hystérésis ont été tracées à différentes concentrations de bentonite et de CMC. Le protocole expérimental est identique à celui défini au paragraphe §.V.2. Il consiste à appliquer une rampe montante en contrainte [AR 2000, plan-cône (6 cm, 2°)] de 0,033Pa/s, un palier (30 minutes) et une descente (10mn).

La figure 6.3.a montre les boucles d'hystérésis de la suspension de bentonite à 6% et des mélanges bentonite (6%)-CMC (0.5 et 1%). On remarque, qu'en plus de l'augmentation de la viscosité de la suspension d'argile, l'ajout du polymère rétrécit la plage de cisaillement au niveau du palier. Nous constatons également que la surface de thixotropie diminue après l'ajout du CMC à 0,5 et 1%.

Pour visualiser la variation de la thixotropie en fonction de la concentration d'argile et de polymère, nous avons calculé l'indice de thixotropie α suivant l'équation 5.4. C'est un

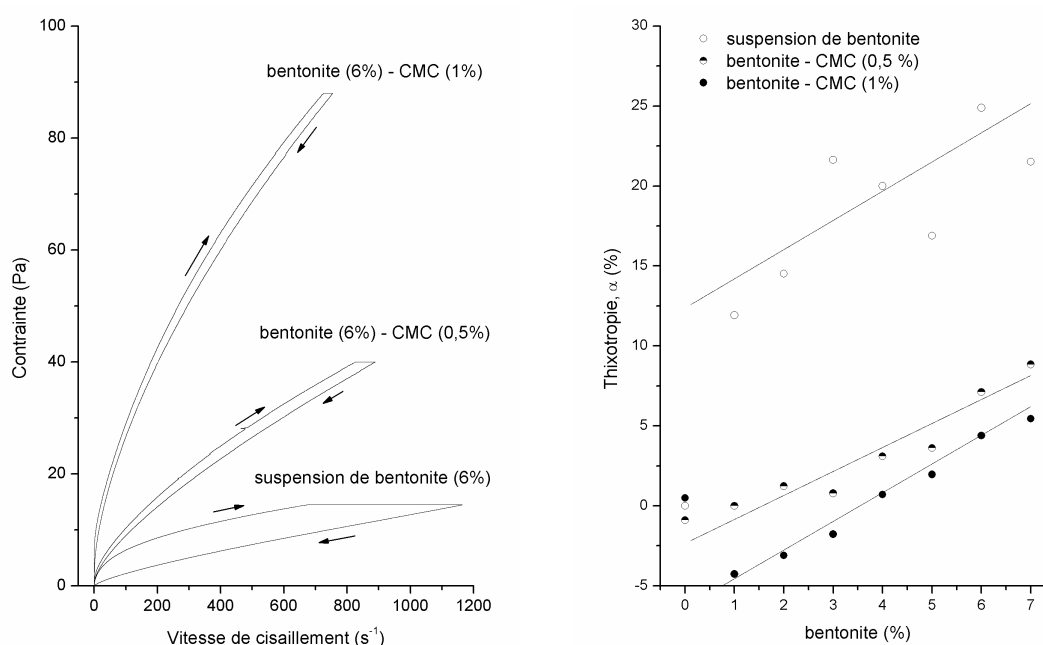


Fig. 6.3 : a) Boucles d'hystérésis d'une suspension de bentonite (6%) et des mélanges de bentonite (6%) – CMC (0,5 et 1%).

b) L'effet de l'ajout de CMC sur la thixotropie des mélanges bentonite – CMC.

pourcentage qui indique le degré de la thixotropie du fluide (lorsque $\alpha \sim 0$ le fluide est non-thixotrope). Sur la figure 6.3.b est présentée la variation de l'indice α en fonction de la concentration de bentonite. On remarque que la thixotropie augmente avec la concentration d'argile pour la suspension de bentonite sans et avec CMC. Par contre, l'ajout de polymère diminue remarquablement la thixotropie des suspensions de bentonite.

Dans le cas de la suspension d'argile, la thixotropie est attribuée à la rupture progressive de la structure formée entre les particules de bentonite. Cette rupture se fait en entités de plus en plus petites, ce qui diminue progressivement la quantité d'eau piégée dans le réseau de particules. Durant la montée et le palier, ce scénario s'intensifie et la viscosité apparente de la suspension continue à diminuer. Lors de la décharge rapide, la viscosité apparente est plus faible et les liaisons détruites n'ont plus le temps de se rétablir [Callaghan et Ottewill (1974)].

Dans le cas des mélanges argile-CMC, la thixotropie pourrait être attribuée au réarrangement des particules solides et des chaînes polymériques et au contact particule-particule. On peut aussi associer ce comportement à une éventuelle compétition entre adsorption et désorption des molécules de polymères sur les particules d'argile. Mais cela est peu probable puisque l'adsorption est reconnue comme limitée dans ce type de systèmes [Breen (1999)]. La thixotropie serait due, en grande partie, au contact entre les particules solides. Elle augmente en augmentant la probabilité de contact solide-solide par l'augmentation de la quantité de

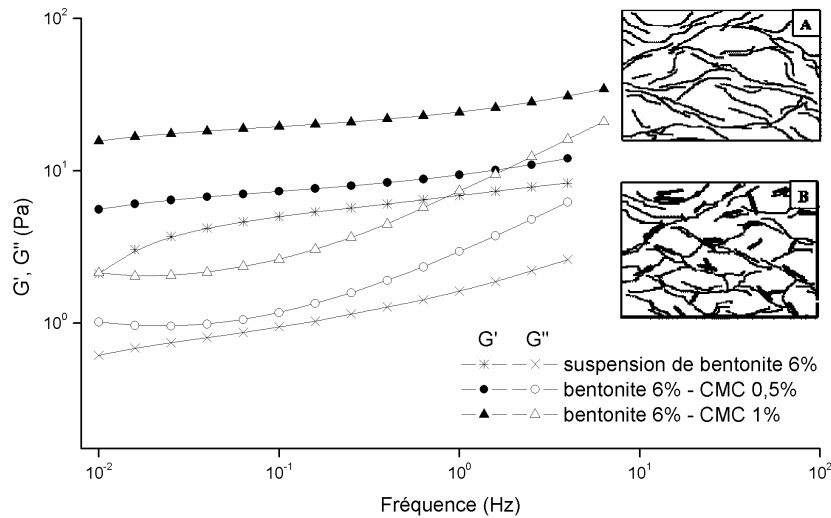


Fig. 6.4 : Variation des modules G' et G'' en fonction de la fréquence. Cas d'une suspension de bentonite (6%) sans et avec CMC (0,5 et 1%). A et B sont deux schémas proposés par M'bodj *et al.* (2004) représentant une suspension de bentonite et un mélange bentonite – xanthane.

bentonite dans le système. Cela explique la variation de α pour les mélanges bentonite – CMC (0,5 et 1%) sur la figure 6.3.b.

A noter que la diminution de α en fonction de la concentration de CMC n'est pas en accord avec les observations faites sur les solutions de polymère (fig. 5.10). Cela est un argument en plus qui montre que dans le système bentonite-CMC, les contacts particule-particule pourraient avoir une empreinte remarquable sur la thixotropie des mélanges.

1.2.3 Viscoélasticité

Pour mettre en évidence l'effet de l'ajout de CMC sur la viscoélasticité des suspensions de bentonite, des essais dynamiques ont été effectués sur des suspensions d'argile en équilibre (suspensions âgées de 10 jours à 1, 2, 3, 4, 5 et 6% de bentonite) et les mêmes suspensions avec l'ajout de CMC (0,5 et de 1%). Le protocole expérimental est identique à celui décrit dans le paragraphe §.IV.4.2.

Sur la figure 6.4 est présentée la variation des modules G' et G'' en fonction de la fréquence [suspensions de bentonite (6%) sans et avec CMC (0,5 et 1%)]. Nous avons présenté également des schémas de deux systèmes similaires, respectivement : une suspension de bentonite sans polymère (*schéma A*) et un mélange bentonite – xanthane (*schéma B*) [M'bodj *et al.* (2004)]. Pour toutes les suspensions, on remarque que le module visqueux G'' est inférieur au module élastique G' sur toute la gamme de fréquences. Cela est caractéristique d'un comportement intermédiaire visco-élastique qui s'accroît avec l'addition de CMC dans le

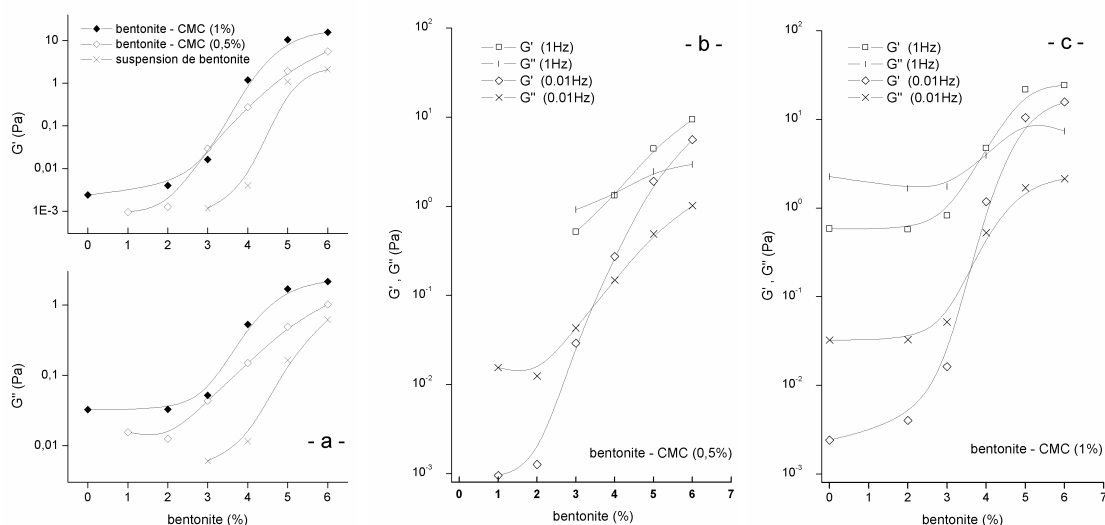


Fig. 6.5 : a) Variation de modules G' et G'' en fonction de la concentration d'argile à 0,01 Hz [mélanges : bentonite (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6%) – CMC (0 ; 0,5 et 1%)].
 b, c) Points de gélification de mélanges bentonite – CMC (0,5 et 1%) à 0,01 et 1 Hz.

système. Pour tenter de comprendre ce type de comportement, on s'intéresse à la microstructure du système : En général, quand une macromolécule est adsorbée sur une surface colloïdale, telle qu'une particule d'argile, elle pourrait servir de pont entre plusieurs particules. Le réseau de ponts inter-particulaires engendre une augmentation remarquable des propriétés viscoélastique [Luckham et Rossi (1999)]. Pour les systèmes bentonite – polymère anionique, les liaisons ponts sont moins évidentes. Dans ce cas, les ponts de polymère, entre les particules d'argile, sont très limités et suffisamment faibles pour avoir un impact sur la viscoélasticité du système [M'bodj *et al.* (2004)]. Ces auteurs ont montré que l'augmentation de la contrainte seuil et du module élastique G' des mélanges "bentonite (8.5%) – xanthane" est due aux contacts entre les particules d'argile (voir le schéma B de la figure 6.4). Cette explication s'applique bien au système bentonite (6%) – CMC (0 ; 0,5 et 1%) [Concentrations de bentonite relativement élevées] (fig. 6.4). Lorsque les concentrations d'argile sont plus faibles (2%, par exemple), on a $G'' > G'$ et l'explication de M'bodj *et al.* (2004) n'est plus valable. Pour bien visualiser ces deux régimes, la variation de G' et G'' , pour une fréquence donnée, est représentée en fonction de la concentration de bentonite.

La figure 6.5.a représente la variation des modules G' et G'' en fonction de la concentration d'argile pour une fréquence fixée à 0,01Hz. Les essais ont été réalisés sur des mélanges de bentonite (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6%) – CMC (0 ; 0,5 et 1%). On remarque que l'ajout de CMC à 0,5 et 1% entraîne une augmentation des deux modules G' et G'' . On remarque également que les mélanges à 1, 2 et 3% de bentonite montrent un comportement quasi-stable, ce qui confirme

les résultats déjà établis en écoulement (fig. 6.2). Il s'agirait d'un système colloïdal où le CMC joue un rôle marquant et les contacts entre particules solides sont très limités.

On a également présenté sur les figures 6.5.b et c, les points de gélification des mélanges bentonite – CMC (0,5 et 1%) à 0,01 et 1 Hz. Le point de gélification de la suspension de bentonite sans additif est déjà présenté dans le chapitre IV (fig. 4.10.b). On remarque que le comportement élastique des suspensions de bentonite (fig. 4.10.b) et des mélanges bentonite – CMC (fig. 6.5.b et c) commence à prendre le dessus à partir de 4% de bentonite. Dans tous les cas, à 5% de bentonite, le module élastique G' est supérieur au module visqueux G'' , ce qui caractérise un comportement à forte dominante élastique. Ce comportement s'accroît en augmentant la concentration de bentonite et de CMC. Cela est en parfait accord avec les résultats établis en écoulement (fig. 6.2) montrant l'augmentation de la viscosité à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ (K) à partir de 4% de bentonite. Ainsi, nous tenons à signaler la similitude entre la variation de K et G' en fonction de la concentration de bentonite (respectivement, les figures 6.2.b et 6.5.a). Cela pourrait soutenir notre proposition qui consiste à considérer la viscosité à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ (que l'on a appelée : consistance, K) comme étant un indicateur de l'état de cohésion entre les composantes de la suspension au repos ou dans la gamme des faibles cisaillements.

Dans la suite de ce chapitre, l'étude est étendue à d'autres additifs. La concentration de bentonite est fixée à 5%. Comme il est montré plus haut, cette concentration présente un bon compromis pour l'étude des propriétés d'écoulement, thixotrope et viscoélastique des mélanges argile – additif. La suspension de bentonite à 5% sera appelée dans la suite de ce chapitre : *suspension de bentonite de base*, elle servira de référence pour la comparaison avec les mélanges argile – polymère.

1.3 Effet de la masse moléculaire de CMC

Dans cette partie, des mesures rhéologiques et granulométriques ont été effectuées afin d'expliquer la différence de comportement rhéologique entre différents mélanges d'argile et de polymères anioniques et comprendre l'interaction entre les feuillets d'argile et les chaînes polymériques.

L'argile utilisée est la même bentonite commerciale (Prolabo) que celle décrite précédemment et les polymères du Carboxyméthylcellulose de sodium (SIGMA) : (i) grande viscosité que l'on appellera simplement "CMC" et (ii) faible viscosité qu'on appellera "CMCFV" (voir le Chapitre III – §.III.1.1.1, tableau 3.1 et 3.2).

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été mesurées, à une température maintenue constante à 20°C, à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000, plan-cône 4cm, 2°).

Les mesures granulométriques ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre (MALVERN Mastersizer 2000) pouvant mesurer des diamètres de particules compris entre 0,02 et 2000 μm . La distance interlamellaire d_{001} des agrégats orientés a été mesurée à partir des diffractogrammes de rayons X obtenus avec un diffractomètre Siemens D500 utilisant un rayonnement Co-K α ($\lambda=1.7890 \text{ \AA}$). Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques. Les échantillons des suspensions d'argile, sans ou avec additif, sont déposés sur des lames de verre et séchées à l'abri d'éventuelles contaminations ou de toutes autres perturbations. Ainsi, les feuillets d'argile sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001. Après un certain temps de séchage, à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame, appelée : *agrégats orientés* [Bouras (2003)].

Pour étudier l'effet des polymères sur le comportement rhéologique, une suspension de bentonite (sans polymère) et des mélanges bentonite – polymère (0,2 ; 0,5 et 1%) à différentes concentrations ont été préparés. La suspension de bentonite sans polymère est préparée en dispersant la poudre de bentonite dans de l'eau distillée avec une concentration constante de 5% (suspension de base). Pour préparer les mélanges bentonite – polymère, deux modes opératoires ont été suivis :

- mode I : la quantité nécessaire de bentonite (5%) est dispersée dans une solution de polymère préalablement préparée à la concentration voulue (0,2 ; 0,5 et 1%),
- mode II : le polymère en poudre est ajouté, à la concentration préfixée (0,2 ; 0,5 et 1%), à la suspension de bentonite de base (5%).

Les suspensions obtenues sont agitées en continu pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique, puis une heure quotidiennement. Les essais ont été effectués sur des suspensions à l'équilibre (âgées d'une dizaine de jours). Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, tous les échantillons sont agités pendant 1 heure avant d'effectuer les mesures granulométriques et rhéologiques. Pour les mesures rhéologiques, l'échantillon est laissé au repos pendant 10 minutes sous la géométrie de mesure. Toutes les suspensions étudiées ayant un pH quasi-constant (9.6 à 9.9), nous n'introduisons pas son effet dans l'interprétation de nos résultats.

1.3.1 Mode préparatoire I

La figure 6.6 présente les rhéogrammes de la bentonite de base (5%) et des solutions de polymère [CMC et CMCFV (0,2 ; 0,5 et 1%)] (6.6.a) et les rhéogrammes de la bentonite de base et des mélanges bentonite – polymère (CMC et CMCFV à 0,2 ; 0,5 et 1%) (6.6.b).

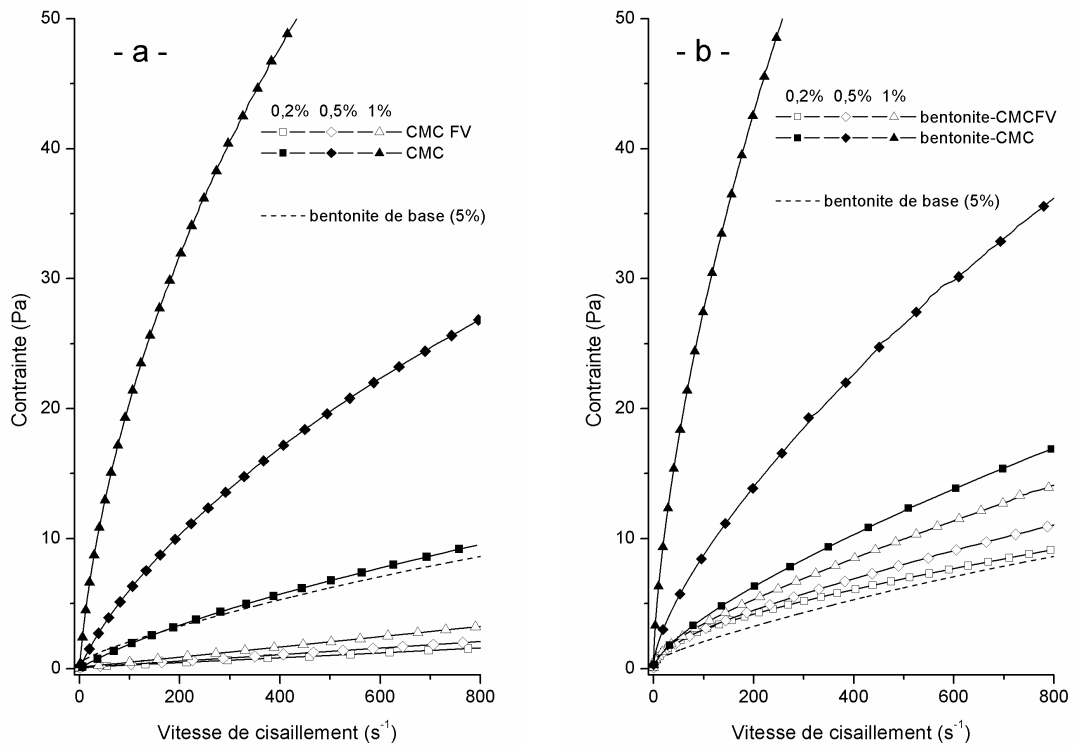


Fig. 6.6 : a) Rhéogrammes de la bentonite de base (5%) et des solutions de CMC et CMCFV (0,2 ; 0,5 et 1%). b) Rhéogrammes de la bentonite de base et des mélanges bentonite – polymère (CMC et CMCFV à 0,2 ; 0,5 et 1%).

On peut observer sur la fig.6.6.b l'effet de la présence du polymère sur le comportement rhéologique de la suspension de bentonite. Toutes les courbes d'écoulement présentent un comportement rhéofluidifiant que l'on peut décrire par l'équation 5.7. On remarque les faibles valeurs des contraintes seuil, notamment pour la suspension de bentonite de base (0% CMC) et le mélange bentonite – CMCFV. Notons également l'augmentation drastique de la viscosité obtenue avec l'addition du CMC qui est constitué par les mêmes chaînes que CMCFV, mais plus longues. Ceci s'explique facilement par les courbes d'écoulement des solutions de CMC et CMCFV à 0,2 ; 0,5 et 1% dans de l'eau déminéralisée (figure 6.6.a). On y observe d'une part, qu'à concentration égale, la viscosité apparente des solutions CMC est plus élevée que celle des solutions CMCFV et que, d'autre part, l'augmentation de la viscosité avec la concentration en polymère est plus marquée avec le CMC. Cette tendance se retrouve de manière très nette dans le comportement rhéologique des mélanges bentonite-CMC (fig. 6.6.b).

Pour étudier l'interaction entre les particules de bentonite et les chaînes polymériques, des visualisations microscopiques ainsi que des mesures granulométriques ont été effectuées parallèlement aux mesures rhéologiques. Les figures 6.7 (a), (b) et (c) présentent les microphotographies d'échantillons de suspensions montrant les détails des surfaces argileuses.

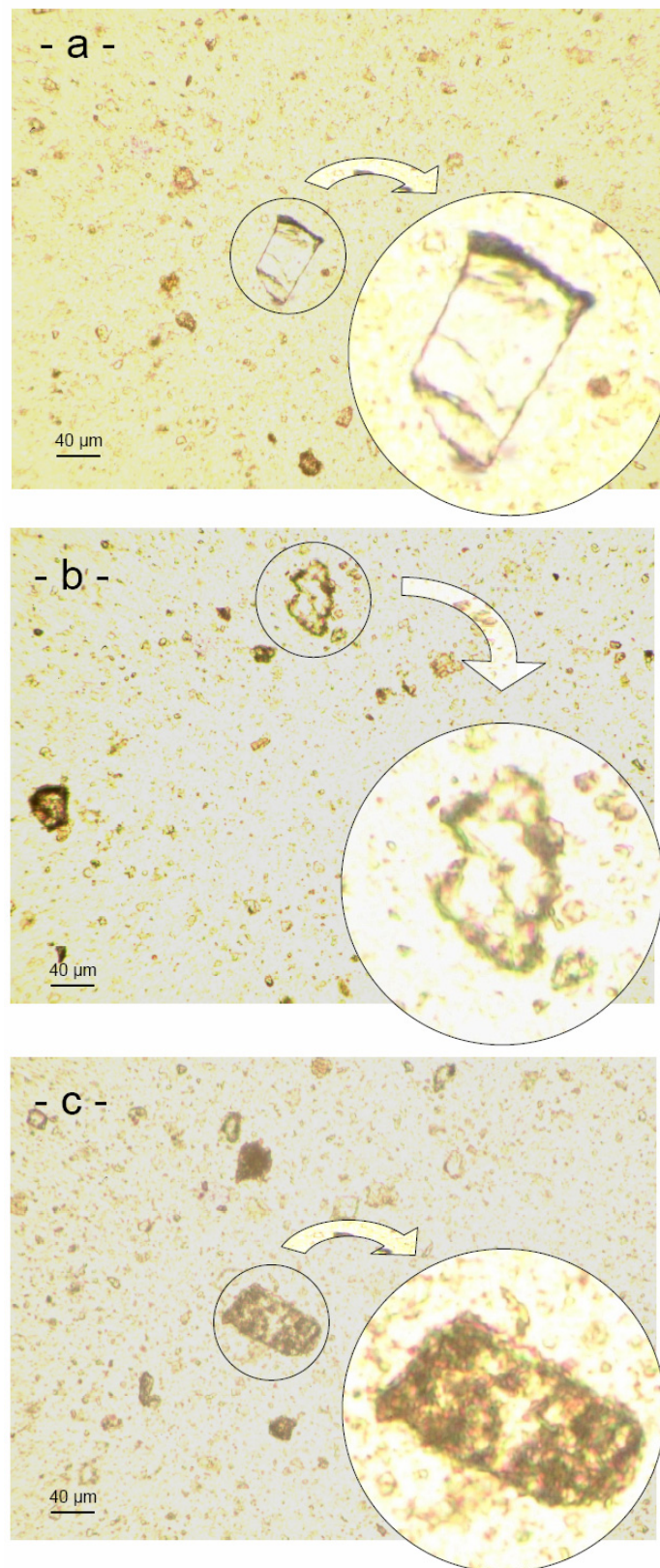


Fig. 6.7 : Microphotographies des différentes suspensions. (a) bentonite de base. (b) bentonite – CMCFV 1%. (c) bentonite - CMC 1%.

Ces observations ont été obtenues en utilisant un microscope optique (Leitz Wetzlar). Il faut noter ici que nous nous sommes intéressés aux grosses particules en observant leurs états superficiels. On remarque sur les figures 6.7 que les édifices de feuillets d'argiles peuvent avoir des formes très aléatoires en 3D. De plus, en présence du polymère, les surfaces deviennent plus sombres, cet effet étant plus marqué avec le polymère le plus visqueux (CMC). L'interprétation de ces visualisations reste néanmoins assez délicate en raison de la structure complexe du milieu. Pour remédier à cette difficulté, nous avons utilisé la diffraction par rayon X et la granulométrie laser.

La figure 6.8.a représente les spectres de diffraction par rayon X de la bentonite de base et de deux mélanges bentonite – (CMC et CMCFV). On observe que le pic de diffraction correspondant à la distance interlamellaire d_{001} se situe autour d'une valeur voisine de 13\AA , ce qui signifie que le CMC ne pénètre pas entre les feuillets d'argile mais intervient à la surface des particules. Les interactions qui se produisent entre les chaînes polymériques des deux polymères et les particules de bentonite sont les mêmes, la seule différence étant la longueur des chaînes.

À partir des visualisations au microscope, on constate que la distribution granulométrique des suspensions étudiées est très variée, ce qui nous a conduit à nous intéresser de près à l'effet de l'ajout de polymère (CMC et CMCFV) sur cette distribution en suivant l'évolution des tailles de particules d'argile à différentes concentrations de polymères. Les courbes de la figure 6.8.b montrent que la présence du CMC, même à faible concentration (0,2%), provoque une augmentation du nombre de particules de petites tailles et réduit le pourcentage des grandes particules. Cette tendance est aussi observée pour les concentrations plus élevées (0,5 et 1%). De plus, des particules, plus grandes que celles présentes dans la suspension de base, sont observées ($>100\ \mu\text{m}$). Il s'agirait de particules d'argile (ou agglomérats) interconnectées par les chaînes polymériques de CMC.

Les distributions granulométriques pour les mélanges à différentes concentrations en CMCFV sont données sur la figure 6.8.c. Comme le CMC, les mesures granulométriques ont montré que la présence du polymère provoque un déplacement vers les petites tailles. Par contre, on n'observe pas l'apparition de grandes particules (de tailles supérieures à $100\ \mu\text{m}$), même à des concentrations plus élevées (3%). On admet généralement que la viscosité des émulsions et des suspensions est d'autant plus élevée que la taille des particules diminue, ce qui semble bien confirmé par nos résultats expérimentaux dans le cas de mélanges d'argile et de polymères. On pourrait interpréter ce résultat par les petites tailles des chaînes de CMCFV qui se chevauchent moins et qui trouvent une énorme difficulté pour assurer des liaisons ponts entre les particules

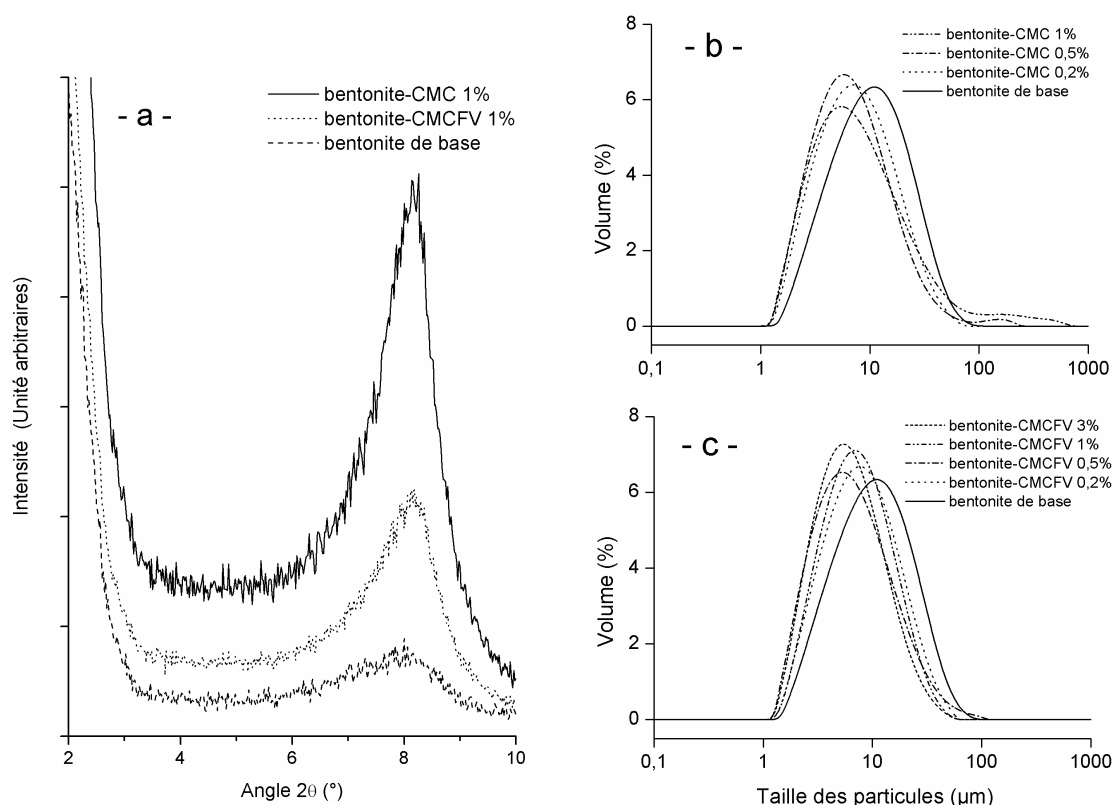


Fig. 6.8 : (a) Spectres de diffraction des rayon X de la bentonite de base et deux mélanges bentonite – polymère (CMC et CMCFV). (b) Distribution de tailles des particules de la bentonite de base et des mélanges bentonite – polymère (CMC et CMCFV) à différentes concentrations.

argileuses, ce qui est plus facile pour le CMC lorsque il est complètement dissout dans la suspension.

1.3.2 Mode préparatoire II

Nous avons tracé sur la figure 6.9.a la variation de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement. On remarque que le mode opératoire utilisé a une influence directe sur le comportement rhéologique des mélanges, notamment la viscosité, et que l'écart de viscosité augmente avec la concentration de CMC.

Dans les figures 6.9.b et c, nous avons représenté les résultats granulométriques correspondant aux modes opératoires I et II pour des mélanges à base de 0,2 et 1% de CMC. On remarque que la suspension la moins visqueuse (mode II) contient plus de petites particules avec la disparition des grande particules ($>100\mu\text{m}$), ce qui est inhabituel dans des fluides chargés par des particules en suspensions, surtout qu'il s'agit bien des mêmes mélanges avec les mêmes concentrations. On note ici que la différence entre les deux modes préparatoires réside dans le fait que pour le premier mode, le polymère est dissout avant l'ajout de l'argile, ce qui serait la

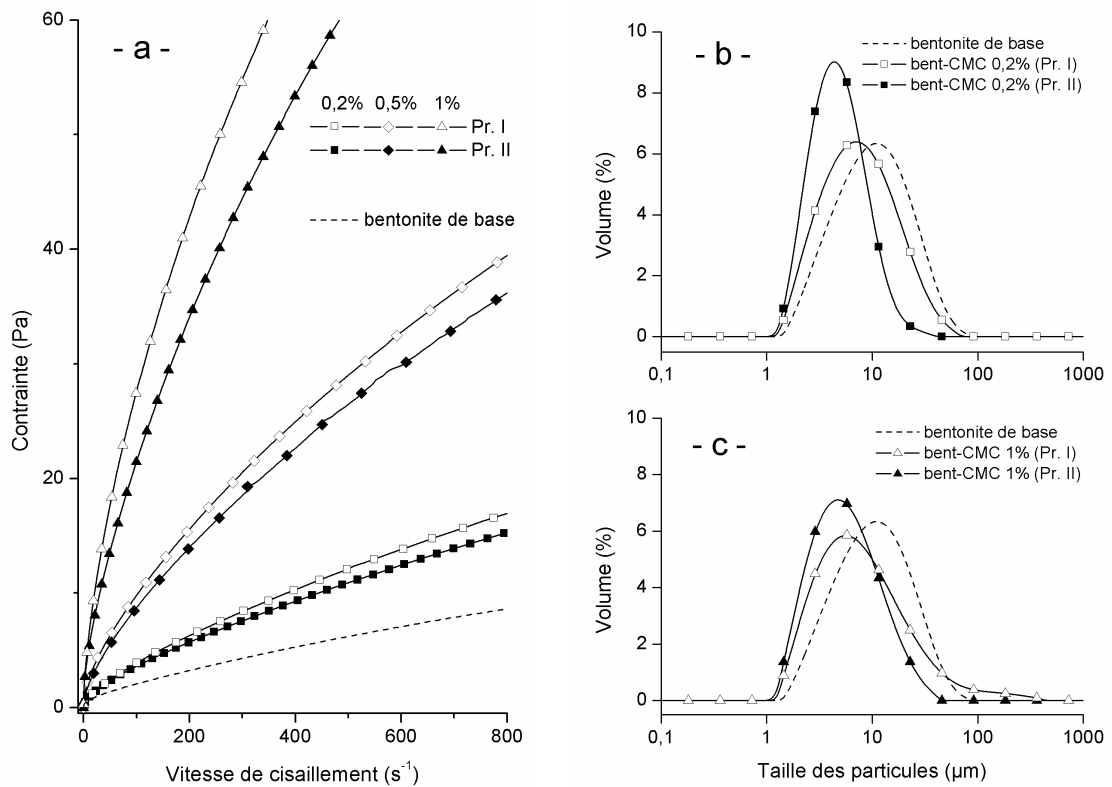


Fig. 6.9 : (a) Rhéogrammes, et (b) Distribution de tailles des particules, de la bentonite de base et des mélanges bentonite – CMC suivant les deux modes préparatoires (I et II).

raison des différences observées. Ce phénomène est discuté en détail dans le paragraphe suivant.

1.3.3 Discussion

On a vu dans le troisième chapitre que lorsque l'on ajoute un polymère à une suspension d'argile, les interactions mènent à l'adsorption du polymère par les surfaces d'argile. Les interactions pendant l'adsorption ne sont que le résultat d'une compétition entre les forces de Van der Waals, les liaisons d'hydrogène et les forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion [M'bodj *et al.* (2004)]. Dans le cas des mélanges bentonite-CMC, on peut classer les interactions en deux grands groupes :

- Une interaction de type électrostatique entre les chaînes anioniques de polymère et les charges positives existant sur les bords des particules d'argile. Cette éventualité est improbable dans notre cas puisque à pH~10, les bords et les faces des particules d'argiles sont chargés négativement [Luckham et Rossi (1999) ; Durán *et al.* (2000)].

- Une interaction entre les charges négatives d'argile et le polymère anionique par l'une des trois possibilités suivantes : (i) l'échange ionique se produit entre les ions OH⁻ des surfaces d'argile et la partie anionique du polymère, (ii) des liaisons hydrogènes peuvent se former entre les particules d'argile et les chaînes de polymère ou (iii) le cation Ca²⁺, ou tout autre cation existant naturellement dans la bentonite, peut établir des ponts électrostatiques entre la partie anionique du polymère et la surface de la particule d'argile [Yalçın *et al.* (2002)]. Ces types de liaisons pourraient expliquer la différence rhéologique et granulométrique entre les deux modes préparatoires (I et II).

Les figures 6.9.b et c montrent que le mode opératoire I (solution polymère en premier) favorise les liaisons ponts. Dans ce cas, le polymère est déjà dissout dans l'eau lorsque la bentonite est ajoutée, ce qui renforce la probabilité de l'interaction de la chaîne polymérique avec plus d'une particule d'argile. Une fois ces liaisons ponts créées, elle peuvent changer la granulométrie des suspensions et par conséquent, leur comportement rhéologique. Lorsque l'on augmente ces liaisons ponts par l'augmentation de la concentration du polymère en suivant le mode préparatoire I, la structure tridimensionnelle des particules d'argile devient plus compliquée avec plus de difficultés d'écoulement et par conséquent, une augmentation de viscosité (fig. 6.9.a). Cela explique le paradoxe de la diminution de viscosité avec les tailles de particules d'argile.

Partant de la revue bibliographique du chapitre III [Luckham et Rossi (1999), Isci *et al.* (2004), M'bodj *et al.* (2004), Lin-Gibson *et al.* (2004), Le Pluart *et al.* (2004)] et en se basant sur :

(i) l'état structurel des suspensions de bentonite de base qui ne peuvent se présenter que sous la forme d'agglomérats restructurés au repos et déstructurés sous cisaillement, (ii) les différents types possibles d'interactions bentonite-CMC et (iii) les visualisations microscopiques et les mesures granulométriques, nous proposons sur la figure 6.10 une représentation schématique des interactions bentonite – CMC. On montre un agglomérat de bentonite avant et après cisaillement suivant un plan donné. Le polymère enrobe les surfaces libres des nouveaux petits agglomérats résultant du cisaillement. Ce qui est en accord avec les résultats granulométriques de la présente série de mesures. D'un autre point de vue, le polymère empêche la ré-agglomération des particules d'argile par le mécanisme habituel, ses chaînes restant entre les particules d'argile, ce qui rend la suspension argile- polymère dépendante de l'état structurel du polymère. Cela explique la faible viscosité obtenue en ajoutant le CMCFV à la suspension de bentonite et l'augmentation de la viscosité pour le CMC.

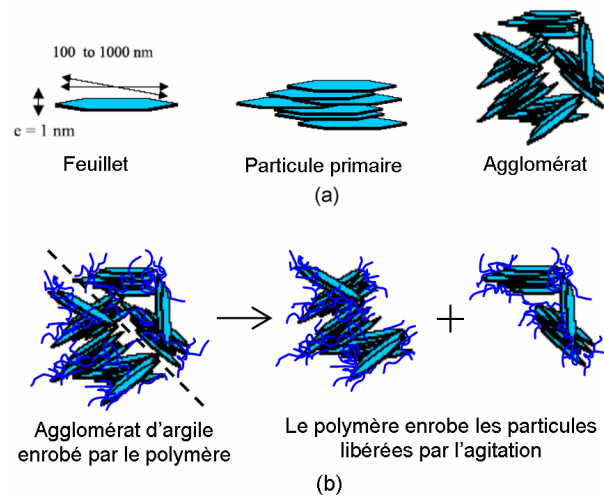


Fig. 6.10 : a) Représentation schématique de l'organisation multi-échelle de la montmorillonite [Le Pluart *et al.* (2004)]. b) Schéma représentatif des particules de bentonite enrobées par le CMC.

2 Caractérisation de mélanges bentonite – additif anionique

On a vu dans le paragraphe précédent que le comportement rhéologique des mélanges bentonite-CMC est dépendant de la masse moléculaire du polymère et de son état structurel (flexible) [Benchabane et Bekkour (2004)]. Le travail présenté ci-après vient compléter ces résultats en étudiant l'effet de l'ajout d'autres additifs anioniques sur la rhéologie des suspensions d'argile. Les additifs ajoutés à la bentonite ont été détaillés dans le troisième chapitre :

- un polymère flexible : CarboxyMethylCellulose de Sodium (CMC, 700 000 g/mol),
- un polymère semi-rigide : la gomme de xanthane, et
- un tensioactif : DodecylSulfate de Sodium (SDS) de masse molaire 288,38 g/mol.

Les résultats de ce travail ont été publiés dans la revue *Rheologica Acta* présentée en *annexe B* [Benchabane et Bekkour (2006)]. Nous en rappelons ici les plus significatifs.

Pour étudier l'effet des additifs sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite, des mélanges bentonite – (CMC, xanthane ou SDS), à différentes concentrations (en 0,2 ; 0,5 et 1% d'additif), ont été préparés suivant le mode préparatoire II, décrit plus haut. La bentonite de base (5%) sera aussi utilisée comme référence pour la comparaison avec les mélanges argile-additifs. À noter que le pH de toutes les suspensions varie entre 9.6 et 10.5, ce qui montre que le milieu est toujours basique après l'ajout de l'additif. Les propriétés rhéologiques et granulométriques des suspensions ont été mesurées, respectivement, à l'aide

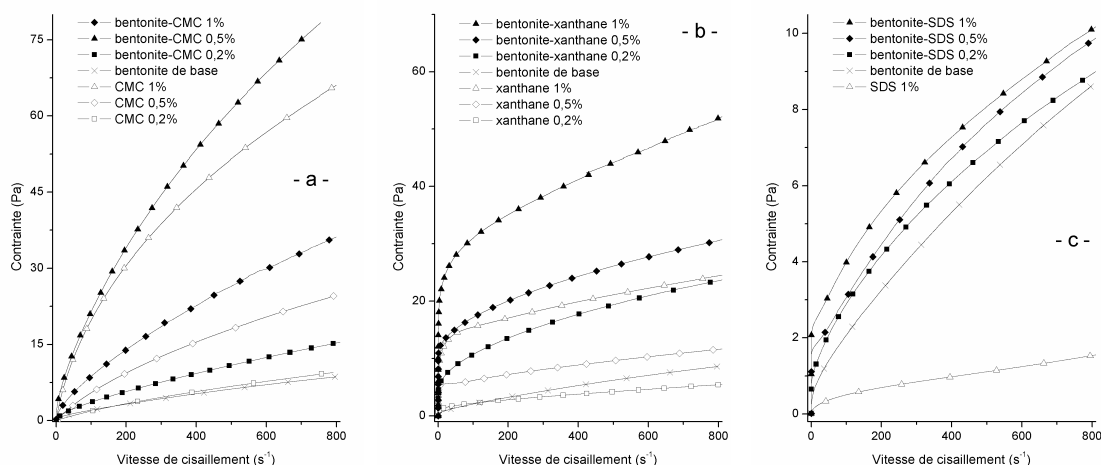


Fig. 6.11 : Rhéogrammes de la bentonite de base, des solutions aqueuses de CMC, xanthane et SDS et des mélanges bentonite – (CMC, xanthane et SDS).

d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000, plan-cône 4cm, 2° à 20°C) et un granulomètre (MALVERN Mastersizer 2000). Avant d'effectuer les mesures (rhéologie et granulométrie), la suspension est systématiquement agitée pendant une heure et – pour les mesures rhéologiques – l'échantillon laissé au repos pendant 10 minutes sous la géométrie de mesure.

2.1 Écoulement

La figure 6.11 montre les courbes d'écoulement des solutions de CMC, xanthane et SDS à différentes concentrations et l'effet de ces additifs sur le comportement rhéologique de la suspension de bentonite de base. Ces mêmes rhéogrammes sont présentés sur la figure 6.12 en échelle logarithmique pour visualiser les lois de comportement qui conviennent à chaque échantillon. On y observe les comportements suivants :

(i) Les rhéogrammes des solutions de CMC décrivent un comportement rhéofluidifiant où la viscosité augmente avec la concentration de polymère. À concentration égale, la viscosité apparente est supérieure à celle des solutions. Elle est toujours supérieure à celle de la suspension de bentonite de base. L'allure des courbes d'écoulement des mélanges est proche de celle des solutions de CMC avec un comportement à loi de puissance sur un très large domaine de vitesses de cisaillement ($\dot{\gamma} \approx 10s^{-1}$). Cela a permis d'appliquer le modèle de Herschel-Bulkley ainsi que le modèle proposé précédemment (éq. 5.7), ce qui confirme les résultats déjà établis plus haut.

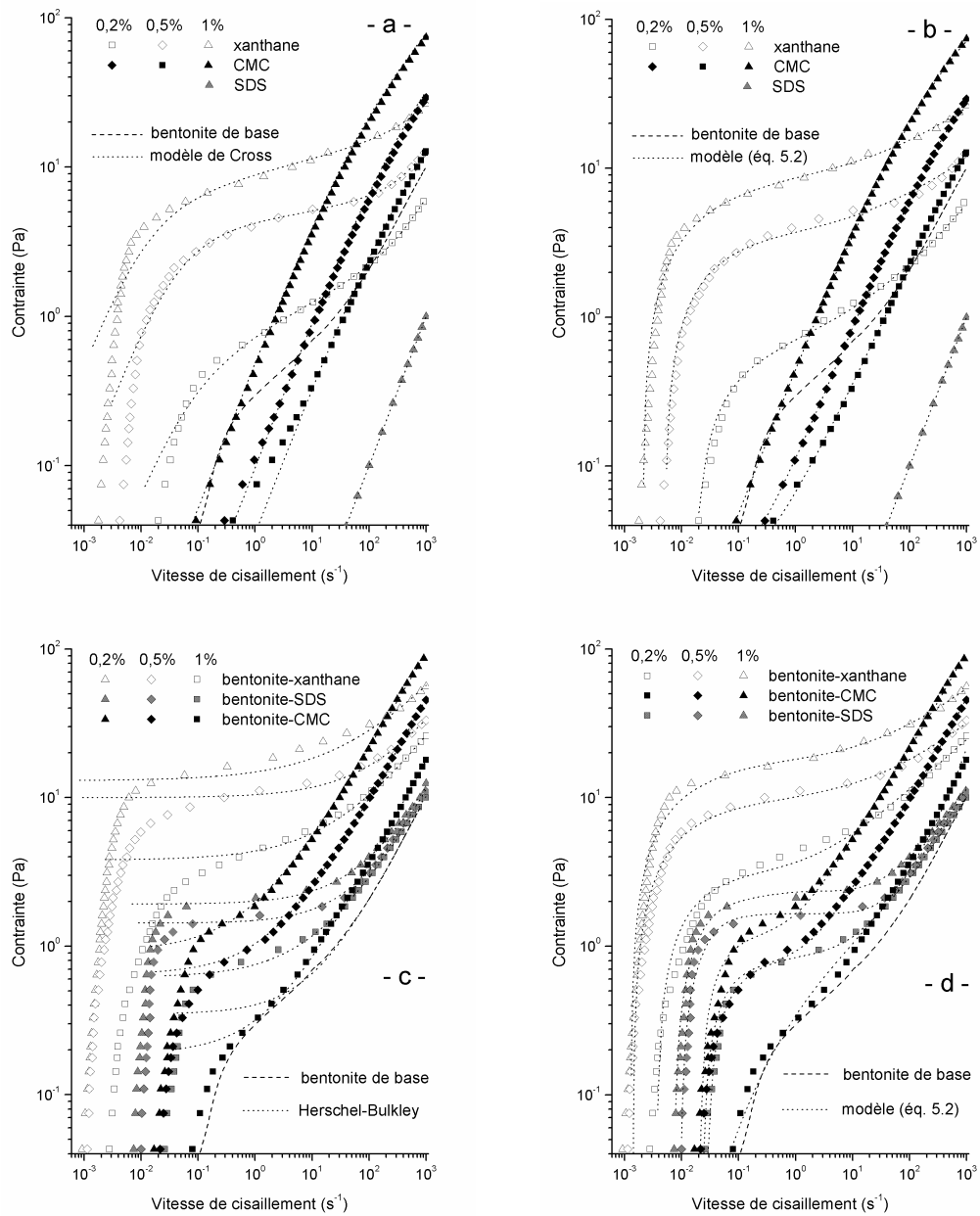


Fig. 6.12 : Rhéogrammes (log-log) de la bentonite de base ; des solutions de CMC, xanthane et SDS ; et des mélanges bentonite – (CMC, xanthane et SDS) corrélée en utilisant : (a) le modèle de Cross (éq. 2.12) ; (c) le modèle de Herschel-Bulkley (éq. 2.14) ; et (b,d) le modèle proposé (éq. 5.7).

(ii) L'allure des courbes des solutions de xanthane est différente : elles présentent un point d'inflexion marquant le passage d'un comportement rhéofluidifiant à un comportement rhéoépaississant (fig. 6.12). On observe également la présence d'une contrainte seuil, notamment à 0,5% et 1% de xanthane. C'est à cause de ces contraintes seuil que les modèles de Cross et de Carreau-Yassuda ne permettent pas de reproduire fidèlement le comportement sur toute la gamme de cisaillement. Par contre, l'équation 5.7 permet de décrire ce type de

comportement d'une manière satisfaisante. Comme pour le CMC, on remarque que l'allure générale des courbes des mélanges bentonite-xanthane est identique à celle des solutions de polymère avec augmentation de la viscosité apparente et de la contrainte seuil. Il est intéressant de noter que la conclusion établie pour le CMC est aussi vérifiée pour le xanthane : le comportement rhéologique du polymère en solution prime sur celui de l'argile en suspension, c'est le polymère qui gouverne le comportement macroscopique de l'ensemble.

(iii) La solution de SDS (1%) a un comportement rhéologique quasi-newtonien, très proche de celui du solvant (eau). la présence de ce tensioactif dans la suspension de base agit sur sa structure tridimensionnelle en la rigidifiant, la rendant plus résistante au cisaillement (liaisons ponts entre particules argileuses par l'intermédiaire des molécules de SDS). Lorsque la contrainte seuil est vaincue, la structure est détruite brutalement, ce qui se traduit par le large plateau à contrainte constante entre 0,01 et 10 s⁻¹. Au delà, le comportement rhéologique du mélange tend à se rapprocher de celui de la suspension de bentonite de base.

Pour mettre quantitativement en évidence l'efficacité du modèle proposé (éq. 5.7), nous nous sommes basés sur le calcul de l'erreur relative E exprimée en pourcentage pour deux gammes de vitesses de cisaillement : inférieures et supérieures à 1 s⁻¹ :

$$E = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum (\tau_{mesuré} - \tau_{modèle})^2}{\sum \tau_{mesuré}^2}} \quad (6.1)$$

Les modèles utilisés sont : Carreau-Yasuda (éq. 2.11), Cross (éq. 2.12), Herschel-Bulkley (éq. 2.14) et les modèles de Casson, Sisko et Mendes et Dutra donnée respectivement par les équations [Barnes et Bell (2003), Roberts *et al.* (2001), Mendes et Dutra (2004)] :

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_{seuil}} + \sqrt{\eta_{pl}} \cdot \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (6.2)$$

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (6.3)$$

$$\tau = \left(1 - \exp\left(\frac{-\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}\right) \right) (\tau_0 + K \dot{\gamma}^n) \quad (6.4)$$

Dans le tableau 1, nous avons présenté les erreurs relatives (E) commises en appliquant les modèles cités ci-dessus sur les deux intervalles : $\dot{\gamma} < 1s^{-1}$ et $\dot{\gamma} > 1s^{-1}$. Les suspensions testées sont : la bentonite de base et les mélanges bentonite [-CMC, -SDS et -xanthane] et les solutions de ces additifs à 1 ; 0,5 et 0,2%.

| Fluide | Gamme de cisaillement [s ⁻¹] | Modèle proposé (5.7) | Herschel-Bulkley | Casson | Cross | Carreau-Yasuda | Sisko | Mendes et Dutra |
|-------------------------|---|----------------------|------------------|--------|-------|----------------|--------|-----------------|
| | | | | | | | | |
| bentonite de base | <1 | 17,63 | 45,79 | 216 | 51,14 | 31,64 | 33,84 | 9,20 |
| | >1 | 1,54 | 1,03 | 1,94 | 1,00 | 1,62 | 1,10 | 0,57 |
| bentonite-CMC 1% | <1 | 18,49 | 63,77 | 368 | 67,33 | 71,58 | 67,40 | 58,73 |
| | >1 | 1,65 | 0,79 | 4,06 | 0,58 | 0,59 | 0,56 | 0,79 |
| bentonite-CMC 0,5% | <1 | 24,51 | 41,65 | 331 | 75,46 | 76,05 | 33,19 | 26,80 |
| | >1 | 1,09 | 0,49 | 3,18 | 0,64 | 0,62 | 1,48 | 0,47 |
| bentonite-CMC 0,2% | <1 | 5,99 | 9,12 | 47,38 | 4,89 | 7,33 | 15,98 | 6,25 |
| | >1 | 0,73 | 0,29 | 1,52 | 0,27 | 0,27 | 0,57 | 0,17 |
| bentonite-SDS 1% | <1 | 13,05 | 48,50 | 69,89 | 38,36 | 26,87 | 40,87 | 21,19 |
| | >1 | 0,57 | 1,79 | 3,35 | 2,98 | 3,20 | 2,83 | 1,06 |
| bentonite-SDS 0,5% | <1 | 14,22 | 48,91 | 59,88 | 47,48 | 40,06 | 46,95 | 27,60 |
| | >1 | 1,44 | 1,92 | 3,12 | 3,70 | 3,85 | 3,69 | 2,00 |
| bentonite-SDS 0,2% | <1 | 8,30 | 21,19 | 54,98 | 32,24 | 30,07 | 27,83 | 8,20 |
| | >1 | 0,42 | 0,43 | 3,16 | 0,85 | 1,00 | 1,17 | 0,61 |
| bentonite-xanthane 1% | <1 | 14,85 | 36,26 | 86,99 | 22,34 | 11,53 | 33,06 | 16,08 |
| | >1 | 2,81 | 4,92 | 10,35 | 0,99 | 0,80 | 1,50 | 2,54 |
| bentonite-xanthane 0,5% | <1 | 5,56 | 40,17 | 63,03 | 11,00 | 9,80 | 31,52 | 14,65 |
| | >1 | 0,40 | 4,59 | 8,44 | 2,10 | 1,93 | 1,68 | 1,71 |
| bentonite-xanthane 0,2% | <1 | 4,16 | 40,72 | 102,98 | 15,40 | 7,14 | 22,66 | 8,23 |
| | >1 | 0,48 | 2,30 | 5,15 | 1,96 | 1,98 | 1,67 | 5,52 |
| CMC 1% | <1 | 0,92 | 203,85 | 223,62 | 7,66 | 5,14 | 206,53 | 10,01 |
| | >1 | 2,14 | 4,35 | 20,44 | 0,46 | 0,09 | 4,42 | 19,83 |
| CMC 0,5% | <1 | 1,39 | 117,78 | 42,87 | 15,59 | 16,20 | 117,82 | 118,64 |
| | >1 | 1,77 | 3,10 | 18,11 | 0,08 | 0,12 | 3,10 | 3,11 |
| CMC 0,2% | <1 | 11,48 | 8,77 | 50,72 | 57,34 | 62,22 | 8,77 | 8,55 |
| | >1 | 0,29 | 1,83 | 13,03 | 0,44 | 0,82 | 1,83 | 1,84 |
| xanthane 1% | <1 | 10,97 | 75,09 | 80,70 | 20,45 | 14,53 | 45,27 | 17,31 |
| | >1 | 2,63 | 9,62 | 29,26 | 1,58 | 1,00 | 6,66 | 3,79 |
| xanthane 0,5% | <1 | 6,34 | 86,10 | 73,64 | 16,15 | 10,51 | 47,11 | 14,31 |
| | >1 | 1,96 | 10,72 | 22,24 | 1,67 | 1,64 | 9,22 | 3,89 |
| xanthane 0,2% | <1 | 1,76 | 10,18 | 21,84 | 2,09 | 1,01 | 5,94 | 5,44 |
| | >1 | 0,36 | 4,15 | 4,52 | 0,23 | 0,22 | 0,94 | 2,92 |

Tableau 6.1 : Erreurs relatives (en %) pour les deux gammes de cisaillement (inférieurs et supérieurs à 1 s⁻¹). Les fluides sont successivement : la suspension de bentonite de base, mélanges bentonite [-CMC, -SDS, -xanthane] et solutions aqueuse des polymères (à 1 ; 0,5 et 0,2%).

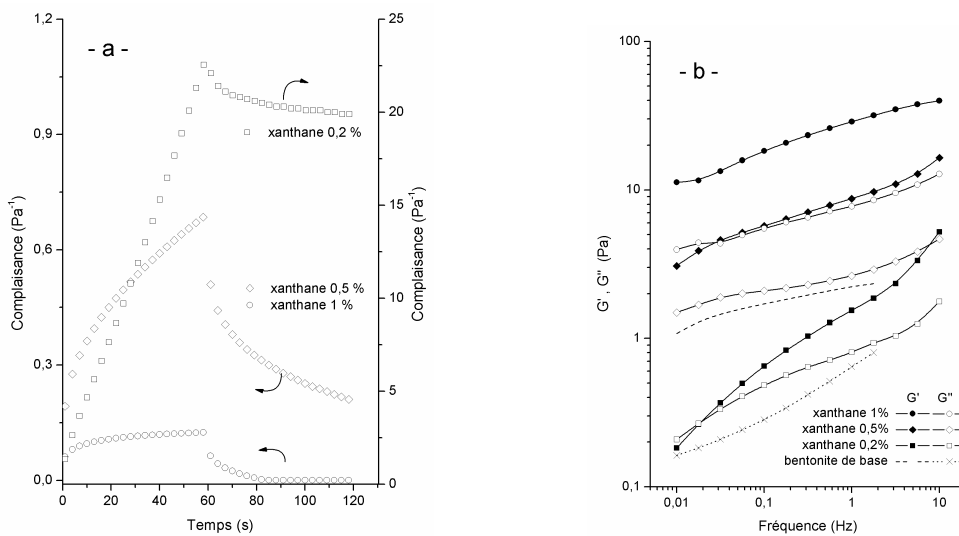


Fig. 6.13 : Courbes de fluage (a) et d'oscillation (b) de la solution de xanthane à différentes concentrations (0,2 ; 0,5 et 1%).

Nous avons hachuré en gris les cases correspondant aux deux meilleurs modèles. Sur les 16 fluides testés, à $\dot{\gamma} < 1s^{-1}$ et $\dot{\gamma} > 1s^{-1}$, le modèle proposé est classé 16 fois comme étant le meilleur modèle et 7 fois en deuxième position. De cette étude comparative, on peut conclure que notre modèle donne les meilleurs résultats notamment dans la gamme des $\dot{\gamma} > 1s^{-1}$ avec une erreur ne dépassant pas 3%.

2.2 Viscoélasticité

Des essais de fluage ont été réalisés en appliquant une contrainte constante $\tau = 0,08$ Pa pendant un temps $T = 60$ secondes avec une recouvrance de 60 secondes. Des tests en régime dynamique ont été aussi effectués pour mesurer les modules d'élasticité $G'(\omega)$ et visqueux $G''(\omega)$ dans une plage de fréquences comprises entre 10^{-2} et 10 Hz. La contrainte appliquée est de 0.017 Pa, bien en dessous de la valeur limite au delà de laquelle le domaine de viscoélasticité linéaire est dépassé.

La figure 6.13 (a) montre des courbes de fluage de la solution de xanthane (0,2 ; 0,5 et 1%). On observe des propriétés viscoélastiques qui augmentent avec la concentration de polymère. À 0,2% de xanthane, on est bien au-dessus de la concentration critique c^{**} , ce qui est en parfait accord avec notre étude bibliographique (Chapitre III) [Southwick *et al.* (1981) ; Dame *et al.* (2005)]. Nous présentons sur la figure 6.13 (b) la variation des modules G' et G'' avec la fréquence pour ces mêmes solutions de xanthane. On remarque que G' est au-dessus de G'' pour toutes les concentrations, ce qui est en accord avec les essais de fluage.

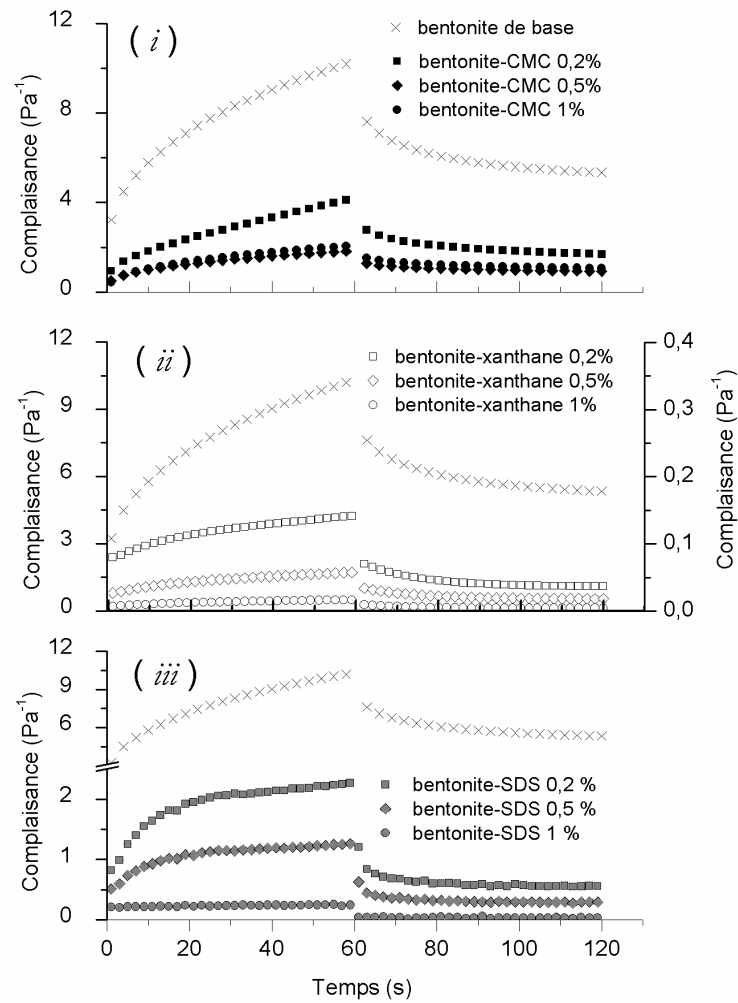


Fig. 6.14 : Courbes de fluage de la suspension de base et des mélanges bentonite-CMC, bentonite-xanthane et bentonite-SDS à différentes concentrations (0,2 ; 0,5 et 1%).

Les figures 6.14 montrent l'effet de CMC, xanthane et SDS sur les propriétés viscoélastiques de la suspension de bentonite de base. Les courbes de fluage représentées sur la figure montrent clairement l'augmentation du caractère viscoélastique de la suspension de bentonite de base obtenue après l'addition des trois additifs anioniques, cet effet étant d'autant plus marqué que la concentration en polymère augmente.

Les figures 6.15 présentent respectivement la variation des modules G' et G'' avec la fréquence pour les mélanges bentonite-CMC, bentonite-xanthane et bentonite-SDS. Dans les trois cas, et pour toutes les concentrations, le module élastique est supérieur au module visqueux, ce qui est caractéristique d'une accentuation du caractère élastique des suspensions de bentonite avec l'ajout des polymères ou tensioactif.

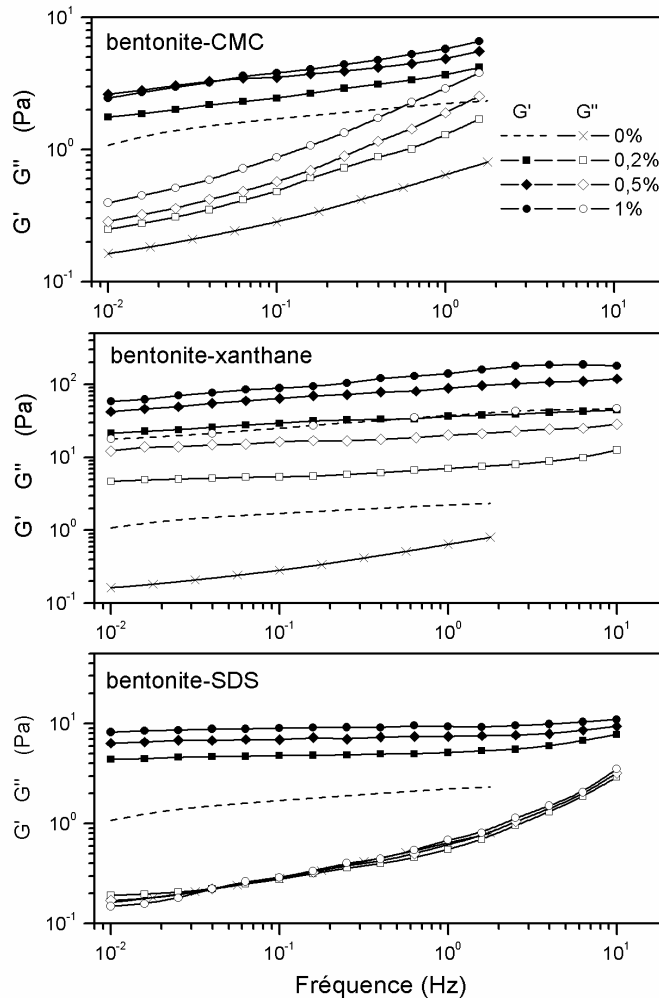


Fig. 6.15 : Courbes de fluage et d'oscillation de la suspension de base et des mélanges bentonite-CMC, bentonite-xanthane et bentonite-SDS à différentes concentrations (0,2 ; 0,5 et 1%).

La déformation subie par le matériau diminue avec la concentration en additif, de même que le temps nécessaire pour le retour à une déformation constante. Ceci est caractéristique de fortes interactions présentes dans la microstructure, comparativement à la forte déformation subie par la suspension de bentonite de base (faibles liaisons interparticulaires). Ceci confirme complètement les résultats obtenus en écoulement de cisaillement (figure 6.12). L'ajout de ces additifs renforce le caractère viscoélastique de la suspension de bentonite, cet effet étant d'autant plus marqué que la concentration en polymère, ou tensioactif, augmente. Cet effet peut être quantifié en calculant le taux de recouvrance ΔJ atteint par la suspension après l'annulation de la contrainte (voir figure 6.14) :

$$\Delta J = 100 \frac{J(60) - J(120)}{J(60)} \quad (6.5)$$

Dans le cas de mélanges bentonite-CMC et bentonite-xanthane, comme G' , le module visqueux G'' augmente avec la concentration, l'écart $G' - G''$ ne variant pas sensiblement. Ceci confirme les résultats établis en fluage [ΔJ quasi-constant ($\sim 55\%$), équilibre entre comportements élastique et visqueux, figures 6.14 et 6.15] et en écoulement (augmentation de la viscosité apparente, figure 6.12).

Dans le cas du SDS, G'' ne varie pas avec la concentration, le tensioactif n'agissant donc que sur les propriétés élastiques de la suspension de bentonite, lui permettant de conserver plus d'énergie. La différence $G' - G''$ augmente donc avec la concentration, manifestation d'un passage progressif d'un comportement visqueux à un comportement élastique. Ceci s'explique par la modification de la structure interne du matériau qui devient de plus en plus rigide [Yalçın *et al.* (2002)]. Ce comportement est en parfait accord avec les résultats obtenus en régime transitoire : $\Delta J \approx 55\%$ (suspension de base) et $\Delta J \approx 90\%$ (mélange bentonite-1% SDS) et en écoulement (figure 6.12) : apparition de la contrainte seuil et forte résistance à l'écoulement.

Pour résumer les résultats de toutes les courbes découlement (figures 6.11 et 6.12) et les résultats des essais viscoélastiques (figures 6.13, 6.14 et 6.15), nous proposons d'utiliser la consistance $K = \tau_1 + K_1$ de l'équation 5.7 (cette loi est celle qui décrit le mieux, sans exception, le comportement de toutes les solutions de polymère et les mélanges argile-additif). On rappelle que la définition de K est la même que celle de la loi d'Ostwald-De Waele et elle très proche de la consistance du modèle de Herschel-Bulkley. K est défini comme étant la viscosité aux faibles vitesses de cisaillement, plus exactement à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$. Elle est exprimée en [Pa.s] et permettrait de donner une indication sur l'état de cohésion entre les composantes d'un fluide à structure (voir §.V.1.3 et §.VI.1.2.1).

On remarque sur les figures 6.13 et 5.11 que l'augmentation de la concentration du polymère dans la solution aqueuse renforce la force de cohésion entre les chaînes polymériques, ce qui se traduit, sur la figure 6.16, par l'augmentation de K de la solution de polymère avec la concentration de CMC et de xanthane. Lorsque l'un de ces deux polymères est ajouté à la suspension de base, une augmentation de K est enregistrée, tout en restant à des valeurs plus élevées qu'en solutions polymériques. Ceci résume toutes les observations faites sur les figures 6.11 et 6.12 montrant l'augmentation de la viscosité et de la contrainte seuil, mais surtout les résultats établis en fluage et oscillation (figs. 6.14 et 6.15) et montre que la consistance K permet de résumer le comportement à petites déformations et par conséquent, pourrait bien être représentative de l'état de cohésion entre les composantes des mélanges étudiés.

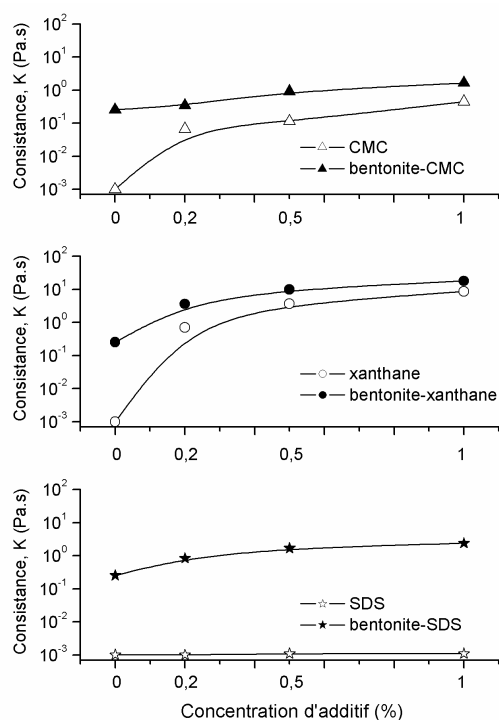


Fig. 6.16 : Variation de la consistance K (viscosité à $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$) en fonction de la concentration d'additif pour les solutions aqueuses de [CMC, xanthane et SDS] et des mélanges [bentonite -CMC, -xanthane et -SDS].

La recherche et la compréhension de relations entre ces propriétés structurales et les propriétés macroscopiques d'écoulement étant l'objectif de l'étude des mélanges "bentonite – CMC, –xanthane et –SDS", les mesures rhéologiques ont été complétées par une étude granulométrique et enfin des mesures de diffraction par rayons X.

La diffraction par rayon X a révélé que la distance interlamellaire d_{001} mesurée sur les suspensions avec et sans additifs, reste constante, d'environ 13Å, ce qui signifie que les chaînes polymériques ne pénètrent pas entre les feuillets d'argile, n'intervenant donc qu'à la surface des particules (voir Annexe B). Les courbes granulométriques de cette série de mesures ont confirmé les résultats établis sur les mélanges bentonite–CMC, en montrant que l'addition de CMC à la suspension de base entraîne bien une diminution de la taille moyenne des particules (Annexe B). L'augmentation du nombre des particules de faibles diamètres pourrait alors s'expliquer par l'effet combiné de l'histoire mécanique des suspensions et de la présence de polymère. En effet, l'agitation quotidienne des mélanges (une heure pendant une dizaine de jours) entraîne la destruction des agrégats et le polymère, en enrobant les particules par adsorption, empêche – au moins partiellement – leur ré-agglomération. En présence du xanthane et du SDS, la distribution granulométrique des suspensions ne change pas. Dans le

cas du xanthane, le résultat pourrait être lié au phénomène d'adsorption beaucoup plus marqué que dans le cas de CMC, mais aussi à son importante résistance au cisaillement, due à son état structural. Par conséquent, les agglomérats et/ou les particules montrent plus de résistance à la déformation, ce qui induit une distribution granulométrique très proche de celle de la bentonite de base. Dans le cas de l'ajout de SDS, on parle dans la littérature des mêmes possibilités citées plus haut pour les systèmes bentonite-CMC, c'est-à-dire : des échanges ioniques entre les ions OH^- des surfaces d'argile et la partie anionique des polymères, des liaisons hydrogène ou des ponts cationiques entre la partie anionique du tensioactif et la surface de la particule d'argile [Yalçın *et al.* (2002)].

3 Couplage SDS-CMC dans une suspension de bentonite

Dans cette partie, on s'intéresse à l'effet produit par l'addition simultanée d'un tensioactif (SDS) et d'un polymère (CMC) anioniques sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite [Benchabane et Bekkour (2005)]. Nous présenterons les résultats d'une étude portant sur les propriétés rhéologiques des mélanges en régimes stationnaire (courbes d'écoulement) et transitoire (tests de fluage). Des mesures granulométriques ont été effectuées afin de tenter d'interpréter les comportements macroscopiques observés.

Pour étudier l'effet de l'ajout du couple SDS-CMC sur le comportement rhéologique d'une suspension d'argile, une suspension de bentonite (sans additif) et des mélanges bentonite-(SDS, CMC et SDS-CMC) à différentes concentrations ont été préparés suivant le mode opératoire II détaillé plus haut. Le mélange bentonite-SDS-CMC est obtenu en ajoutant le CMC au mélange bentonite-SDS déjà homogénéisé avec une agitation de 24 heures supplémentaires. Tous les échantillons mesurés sont à l'équilibre (âgés d'une dizaine de jours), avec un pH qui varie entre 9,3 et 10,5. Avant d'effectuer les mesures (rhéologie et granulométrie), chaque suspension est systématiquement agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant une heure et - pour les mesures rhéologiques - l'échantillon laissé au repos pendant 1 heure puis 10 minutes sous la géométrie de mesure.

La figure 6.17 (a) montre les courbes d'écoulement de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-SDS, -CMC et -SDS-CMC. Les rhéogrammes sont tracés en suivant la même rampe montante de contrainte (0,033 Pa/s). On observe que le tensioactif (SDS) à 0,05% ne change pas le comportement rhéologique de la suspension de base dans la gamme des vitesses de cisaillement étudiées. On rappelle que le comportement rhéologique du CMC en solution prime sur celui de l'argile en suspension (figure 6.11). La viscosité apparente des mélanges est supérieure à celle de la suspension de base et augmente avec la concentration du polymère. Le troisième mélange présenté sur la figure 6.17 (a) est composé comme suit :

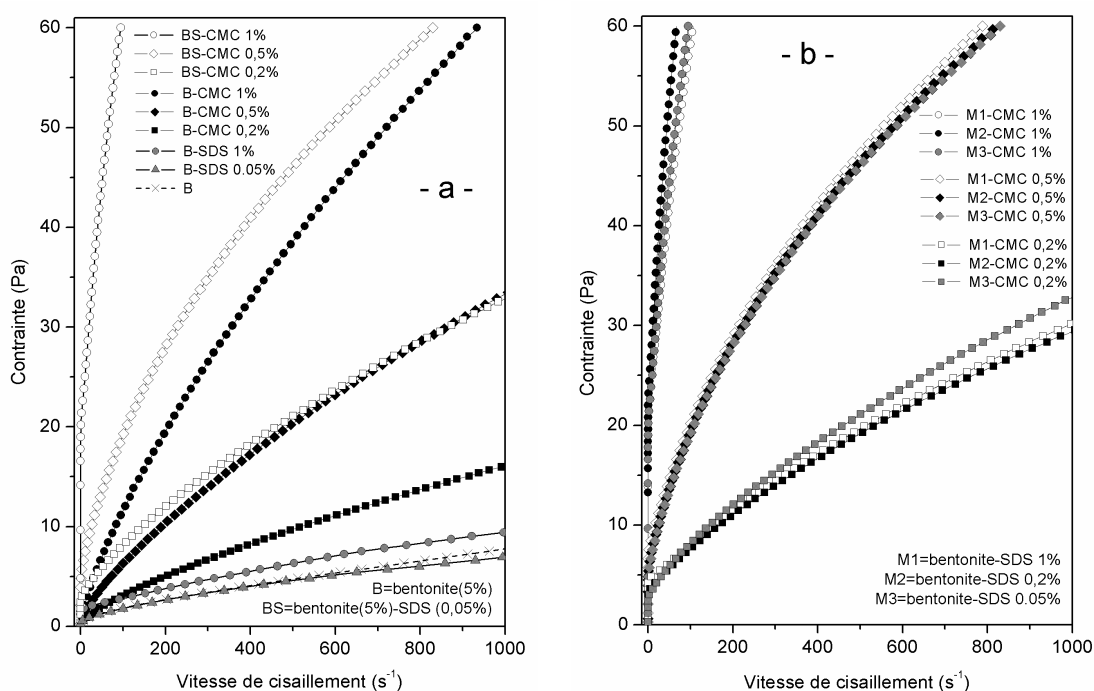


Fig. 6.17 : (a) Rhéogrammes de la suspension de base et les mélanges bentonite-(SDS, CMC et SDS-CMC). (b) Rhéogrammes des mélanges bentonite-SDS-CMC à différentes concentrations de SDS (0,05 ; 0,2 et 1%) et de CMC (0,2 ; 0,5 et 1%).

bentonite+SDS (0,05%)+CMC (0,2 ; 0,5 et 1%). On remarque que la présence d'une faible quantité de SDS permet d'augmenter la viscosité et la contrainte seuil des mélanges bentonite-CMC d'une manière drastique. Cette augmentation reste stable après une certaine concentration de tensioactif. Ceci est confirmé par les courbes de la figure 6.17 (b) montrant le comportement viscosimétrique des mélanges bentonite+CMC+SDS à des concentrations de 0,05 ; 0,2 et 1% de SDS.

La figure 6.18 récapitule les rhéogrammes des mélanges bentonite-SDS(0,05%)-CMC à différentes concentrations de polymère (0,2 ; 0,5 et 1%), corrélés en utilisant le modèle de Herschel-Bulkley (éq. 2.14) et le modèle proposé (équation 5.7). On remarque clairement l'apparition de la contrainte seuil, mais surtout que ces deux modèles reproduisent d'une manière satisfaisante le comportement rhéologique des mélanges argile-SDS-CMC.

Pour mieux comprendre l'état des interactions argile-tensioactif-polymère responsables du comportement rhéologique de ces mélanges, des essais de fluage ont été réalisés ($\tau=0,08\text{Pa}$). La figure 6.19.a montre l'effet du SDS sur les propriétés viscoélastiques de la suspension de bentonite de base. La complaisance, $J(t)$, diminue lorsque les concentrations de tensioactif sont supérieures à 0,2%, de même que le temps nécessaire pour le retour à une déformation

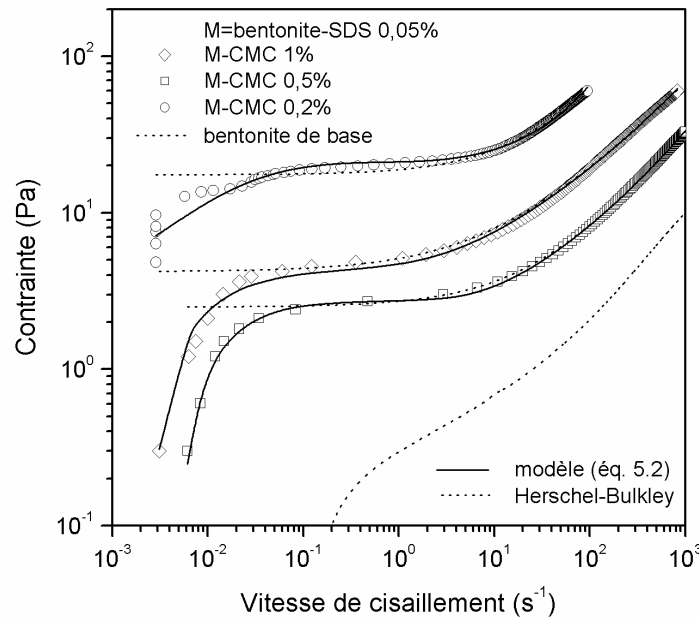


Fig. 6.18 : Rhéogrammes des mélanges bentonite-SDS(0,05%)-CMC à différentes concentrations de polymère (0,2 ; 0,5 et 1%), corrélés en utilisant le modèle de Herschel-Bulkley (éq. 2.14) et le modèle proposé à l'équation 5.7.

constante. Ceci est caractéristique de fortes interactions présentes dans la microstructure, comparativement à la forte déformation subie par la suspension de bentonite de base et le mélange bentonite-SDS 0,05% (faibles liaisons inter-particulaires). Donc, à partir d'une concentration critique (entre 0,05 et 0,2%), l'ajout du tensioactif renforce le caractère viscoélastique de la suspension de bentonite, cet effet étant d'autant plus marqué que la concentration en SDS augmente. Pour quantifier cela, on calcule le taux de recouvrance ΔJ suivant l'équation 6.5. On trouve pour la suspension de base et le mélange bentonite-SDS 0.05%, respectivement : $\Delta J \approx 55\%$ et $\Delta J \approx 20\%$, caractéristique d'un comportement visqueux, et pour le mélange bentonite-SDS 1% près de 90%, caractéristique d'un solide élastique. Ceci s'explique par la modification de la structure interne du matériau qui devient de plus en plus rigide en raison de ponts assurés par les molécules de tensioactifs [Yalçın *et al.* (2002)].

Les courbes de fluage représentées sur la figure 6.19.b montrent la réponse des mélanges bentonite-CMC. On trouve respectivement $\Delta J \approx 60\%$ et $\Delta J \approx 50\%$ pour les mélanges à 0,2 et 1% de CMC. Donc, le polymère ne permet pas d'augmenter le caractère viscoélastique de la suspension de bentonite de base comme le tensioactif. Dans ce système, la forte présence de l'énergie dissipée par frottement entre chaînes polymériques fait que les mélanges n'arrivent pas à retrouver la structure initiale durant la recouvrance.

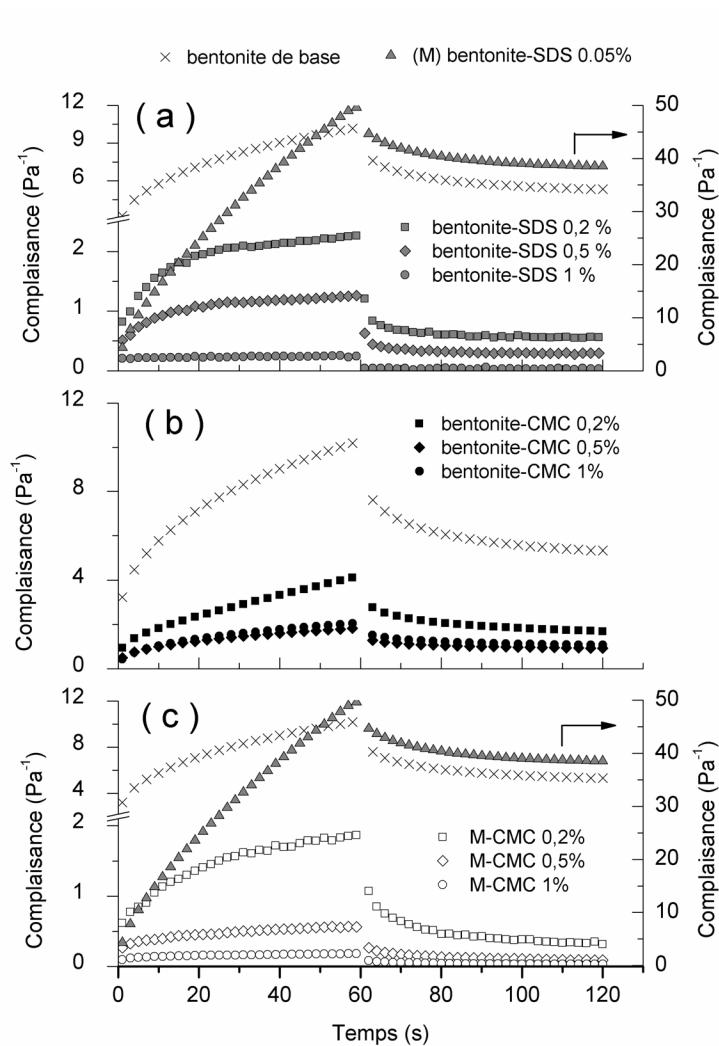


Fig. 6.19 : Fluage de la suspension de base et des mélanges (a) bentonite-SDS, (b) bentonite-CMC et (c) bentonite-SDS-CMC).

Les courbes de fluage bentonite-SDS-CMC sont représentées sur la figure 6.19.c. À partir d'une faible concentration de tensioactif (0,05%), les mélanges présentent un comportement élastique ($\Delta J \approx 85\%$). Ce comportement est en parfait accord avec les résultats obtenus en écoulement (figures 6.18) par l'apparition claire de la contrainte seuil et la forte résistance à l'écoulement après l'ajout de SDS aux mélanges argile-polymère.

Pour résumer toutes ces modifications de comportement rhéologique, liées à la microstructure de ces mélanges argile-macromolécule anionique, on se propose d'utiliser la viscosité aux faibles cisaillements (à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$). La figure 6.20 représente la variation de la consistance $K = \tau_1 + K_1$ (viscosité à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ de l'éq. 5.7) en fonction de la concentration d'additif pour les solutions aqueuses d'additif (CMC et SDS) et des mélanges [bentonite-SDS, bentonite-CMC et bentonite-SDS(0,05%)-CMC]. On peut résumer la figure 6.20 dans les deux remarques

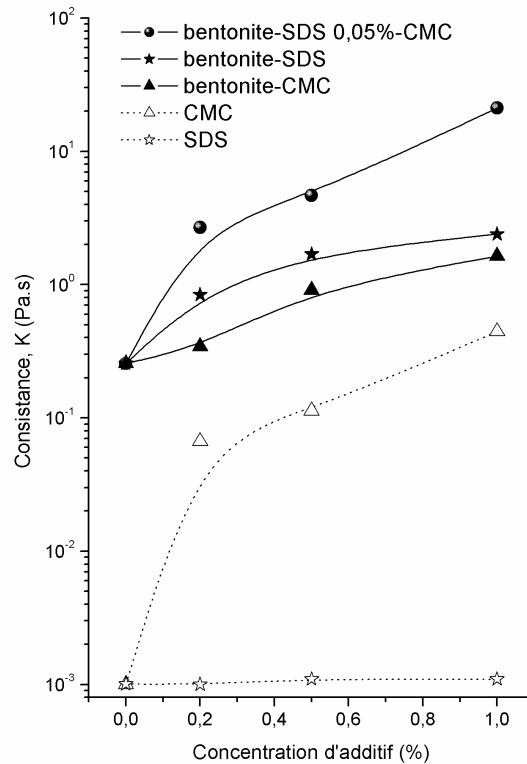


Fig. 6.20 : Variation de la consistance K (viscosité à $\dot{\gamma} = 1s^{-1}$) en fonction de la concentration d'additif pour les solutions aqueuses d'additif (CMC et SDS) et des mélanges [bentonite-SDS, bentonite-CMC, bentonite-SDS(0,05%)-CMC].

suivantes : (i) $K(\text{SDS}) < K(\text{CMC}) < K(\text{bentonite-CMC}) < K(\text{bentonite-SDS}) < K(\text{bentonite-SDS-CMC})$, (ii) On a toujours $K(\text{suspension de base}) < K(\text{mélanges bentonite-additifs})$. Ces deux points représentent fidèlement toutes les remarques faites sur les essais de fluage (fig. 6.19.a, b et c), alors que la valeur de K peut être obtenue directement des rhéogrammes. Ce résultat montre que la force de cohésion responsable de la viscoélasticité des mélanges bentonite-additif anioniques augmente lorsque l'on combine un tensioactif et un polymère tels le SDS et le CMC.

Pour tenter de mettre en évidence expérimentalement cette accentuation de la cohésion entre les particules d'argile, des mesures granulométriques sur tous les mélanges ont été effectuées. On a montré plus haut, par des mesures de diffraction par rayons X, que les molécules anioniques (SDS et CMC) ne pénètrent pas entre les feuillets d'argile et que leur intervention est limitée à la surface des particules. On a vu également que l'addition du (SDS) ne modifie pas la distribution granulométrique de la suspension de base alors que les tailles de particules diminuent avec l'ajout de CMC. Ces résultats sont récapitulés sur la figure 6.21 où nous présentons également l'effet de l'addition simultanée SDS-CMC sur la distribution

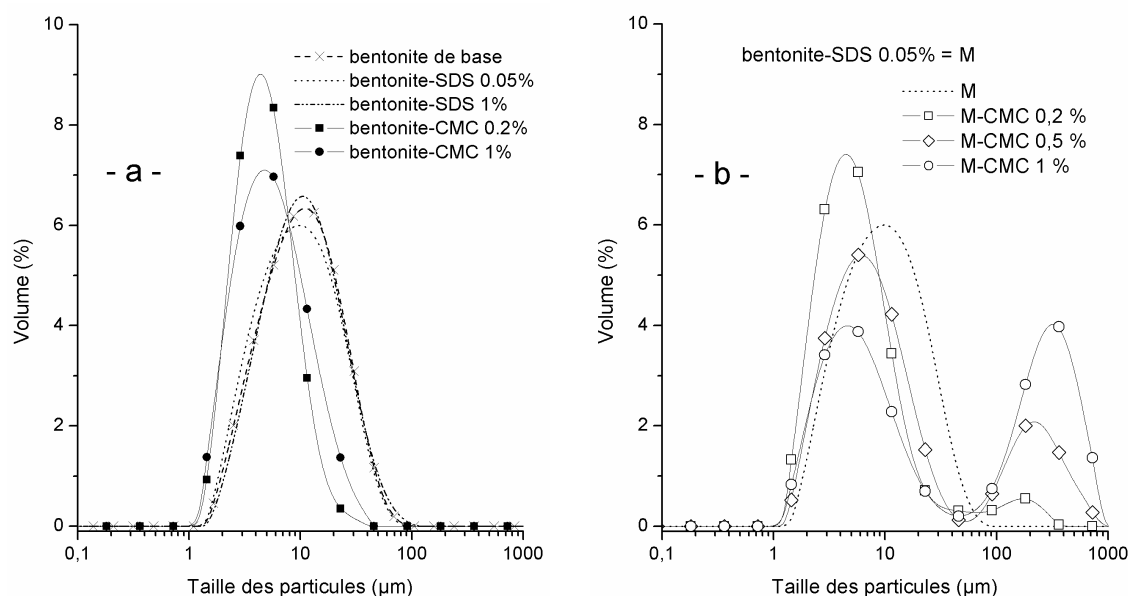


Fig. 6.21 : (a) Distribution de tailles des particules pour la suspension de base et les mélanges bentonite-CMC et bentonite-SDS. (b) Distribution de tailles des particules pour la suspension bentonite-SDS 0,05 et leurs mélanges avec (0,2 ; 0,5 et 1% de CMC).

granulométrique de la suspension de bentonite de base. Les mélanges ont été préparés avec une concentration constante de SDS (0,05%) et des concentrations de CMC de 0 ; 0,2 ; 0,5 et 1%.

On remarque sur la figure 6.21 que l'ajout du CMC au mélange bentonite-SDS provoque l'apparition d'une nouvelle gamme de particules de tailles supérieures à celles de la suspension de base. On remarque également que le pourcentage volumique de ces nouvelles grandes particules augmente avec la concentration du polymère. Ceci est aussi vérifié sur les mélanges bentonite+SDS(0,2 et 1%)+CMC. Il s'agit donc des mêmes particules (bentonite-SDS) interconnectées par les chaînes polymériques du CMC. Plus la concentration de polymère augmente, plus le réseau formé par les particules interconnectées est dense, ce qui explique la distribution granulométrique observée sur la figure 6.21 (b) et la forte résistance au cisaillement observée lors des tests d'écoulement (fig. 6.18) et des tests de fluage (fig. 6.18.c).

Ce type de réseau de particules interconnectées par le couple polymère-tensioactif a été l'objet de quelques études essentiellement physico-chimiques. On cite, par exemple, l'étude de Shimabayashi *et al.* (1997) réalisée sur des mélanges kaolinite-SDS-PolyVinylPyrrolidone et kaolinite-SDS-HydroxyPropylCellulose et l'étude de Besra *et al.* (2002) sur les mélanges de kaolin-polyacrylamide en présence de SDS. Dans notre cas, les mesures granulométriques ont mis en évidence l'existence de réseaux de flocculats formés par les particules de bentonite

interconnectées par le polymère (CMC) et le tensioactif (SDS). Le pH des mélanges étudiés étant autour de 10, les bords et les faces des particules de bentonite sont tous deux chargés négativement [Tombácz et Szekeres (2004)]. En raison de la nature anionique du tensioactif et du polymère, les interactions responsables du réseau décrit précédemment peuvent être dues à des échanges de protons ou à des liaisons hydrogène. Bien évidemment, des mesures complémentaires sont recommandées pour confirmer cette explication (spectroscopie IR,..), ce qui présente une des perspectives de ce travail de thèse.

4 Conclusion

On a étudié dans ce chapitre l'effet de l'ajout de polymères anioniques (CMC, CMCFV, SDS et xanthane) sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite. Dans la première partie, on a pu établir un mode préparatoire permettant d'assurer une reproductibilité de résultats. L'utilisation de deux différents types de polymère (CMC et CMCFV) -pour la préparation des mélanges bentonite-polymère- et d'un deuxième mode préparatoire, nous a permis d'étudier les interactions argile(-CMC et -CMCFV) sur la base des résultats des études rhéologiques, granulométriques, diffraction par rayon X et la visualisation au microscope. On a établi que l'apparition des petites particules, après l'ajout du CMC, est due principalement à l'histoire mécanique de la suspension (agitation, cisaillement). Le polymère enrobe chaque particule d'argile libérée du floculat et empêche la ré-agglomération de l'argile en se fixant sur la surface des particules argileuses par adsorption. Dans ce cas, la destruction et la restructuration dépendent fortement du polymère et de son état structural. Cela explique la diminution de la thixotropie avec l'ajout de CMC, et surtout l'effet stabilisant du CMCFV et l'effet dopant du CMC en terme de viscosité.

Le CMC étant un polymère flexible, l'étude a été complétée dans la deuxième partie par l'utilisation de deux autres additifs anioniques : un polymère semi-rigide (gomme de xanthane) et un tensioactif (SDS), à différentes concentrations. Par des mesures granulométriques, rhéologiques (écoulement, fluage et dynamique) et de diffraction par rayons X (DRX), nous avons montré que la nature structurale de l'additif agit directement sur le comportement viscoélastique et d'écoulement des suspensions étudiées. En présence du xanthane et du SDS, la distribution granulométrique des suspensions ne change pas. Dans le cas du xanthane, le résultat pourrait être lié au phénomène d'adsorption beaucoup plus marqué que dans le cas du CMC, mais aussi à l'importante résistance au cisaillement due à l'état structural rigide du xanthane. Dans le cas de l'ajout de SDS, nous pensons que c'est l'effet stérique sur les particules d'argile, associé généralement au système argile – tensioactif, qui est à l'origine des observations. Dans ce cas, on parle dans la littérature des mêmes possibilités citées plus haut pour les systèmes bentonite-CMC, c'est-à-dire : des échanges ioniques entre les ions OH^- des

surfaces d'argile et la partie anionique des polymères, des liaisons hydrogène ou des ponts cationiques entre la partie anionique du tensioactif et la surface de la particule d'argile.

Dans la troisième partie, nous avons traité l'ajout simultané de SDS et CMC dans la suspension de bentonite de base. Ces systèmes (bentonite-SDS-CMC) montrent une augmentation considérable de la viscosité, la contrainte seuil et la viscoélasticité à partir d'une concentration très faible de SDS (0,05%). Au-delà de cette concentration, le comportement rhéologique des mélanges bentonite-SDS-CMC demeure stable pour une concentration de polymère constante. L'étude granulométrique a mis en évidence des liaisons ponts -formant des floculats- assurées par la co-présence de SDS et de CMC, ce qui explique le changement drastique du comportement rhéologique observé sur la suspension argileuse. Nous avons expliqué la formation de ce réseau (particules solides - chaînes polymériques - tensioactif) par les interactions, favorisées par la nature structurale des additifs organiques et les surfaces des particules de bentonite, sous forme de liaisons d'hydrogène, d'échange de protons ou de ponts de cations.

Par ailleurs, nous avons utilisé proposé un nouveau modèle (équation 5.7) pour reproduire le comportement rhéologique des mélanges étudiés (solutions de polymères, suspensions de bentonite, mélanges bentonite-polymères et/ou tensioactif). Les résultats obtenus avec ce modèle ont été comparés à ceux établis avec d'autres modèles (Herschel-Bulkley, Casson, Sisko, Cross, Carreau-Yasuda et Mendes-Dutra). Il en ressort que la meilleure corrélation des résultats expérimentaux a été obtenue avec le modèle proposé, notamment dans la gamme des vitesses de cisaillement supérieures à 1 s^{-1} où l'erreur relative moyenne ne dépasse pas 3%. On peut en conclure que le point fort du modèle proposé réside dans son efficacité sur la totalité de la gamme de cisaillement, le nombre réduit de paramètres -cinq- par rapport à ce que l'on peut trouver dans la littérature (jusqu'à huit paramètres Roberts *et al.* (2001)). En outre, ce modèle permet de comparer les comportements rhéologiques de différents fluides en se basant sur les indices physiques qu'il fournit, notamment la consistance $K = \tau_1 + K_1$ en [Pa.s] qui pourrait résumer les résultats rhéologiques des mélanges étudiés. La valeur de K, qui représente la viscosité aux faibles cisaillements, plus exactement à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, permettrait de donner une indication sur l'état de cohésion entre les composantes d'un fluide à structure.

Bibliographie

- Barnes, H. A. and D. Bell, "Controlled-stress rotational rheometry : An historical review article" Korea-Australia Rheology Journal **15**, 187-196 (2003).
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Etude de l'Effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspension de bentonite. *39ème Colloque annuel du GFR. Mulhouse* 2004, p. 201-205.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Couplage surfactant-polymère dans une suspension argileuse. *40ème Colloque annuel du GFR. Nice* 2005, p. 65-68.
- Benchabane, A. and K. Bekkour, "Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions" Rheol. Acta **45**, 425-434 (2006).
- Besra, L., D. K. Sengupta, S. K. Roy and P. Ay, "Studies on flocculation and dewatering of kaolin suspensions by anionic polyacrylamide flocculant in the presence of some surfactants" Int. J. Miner. Process. **66**, 1-28 (2002).
- Bouras, O., "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation.," **Thèse** de doctorat de l'Université de Limoges (2003).
- Breen, C., "The characterisation and use of polycation-exchanged bentonites" Appl. Clay Sci. **15**, 187-219 (1999).
- Callaghan, I. C. and R. H. Ottewill, "Interparticle forces in montmorillonite gels" Faraday Discussions of the Chemical Society **57**, 110 -118 (1974).
- Dame, C., C. Fritz, O. Pitois and S. Faure, "Relations between physicochemical properties and instability of decontamination foams" Colloids Surf. A **263**, 210-218 (2005).
- Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions" J. Colloid Interface Sci. **229**, 107-117 (2000).
- Feret, B., "Interactions dans les systèmes montmorillonite/Carboxymethylcellulose : application aux fluides de forage," **Thèse** de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (1992).
- Isci, S., E. Günister, Ö. I. Ece and N. Güngör, "The modification of rheologic properties of clays with PVA effect" Mater. Lett. **58**, 1975-1978 (2004).
- Le Pluart, L., J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J.-F. Gerard, "Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors" Appl. Clay Sci. **25**, 207-219 (2004).
- Lin-Gibson, S., H. Kim, G. Schmidt, C. C. Han and E. K. Hobbie, "Shear-induced structure in polymer-clay nanocomposite solutions" J. Colloid Interface Sci. **274**, 515-525 (2004).
- Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" Adv. Colloid Interface Sci. **82**, 43-92 (1999).
- M'bodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan" J. Colloid Interface Sci. **273**, 675-684 (2004).

Chapitre VI

- Mendes, P. R. S. and E. S. S. Dutra, "Viscosity Function for Yield-Stress Liquids" *Appl. Rheol.* **14**, 296-302 (2004).
- Roberts, G. P., H. A. Barnes and P. Carew, "Modelling the flow behaviour of very shear-thinning liquids" **56**, 5617-5623 (2001).
- Shimabayashi, S., T. Uno and M. Nakagaki, "Formation of a surface complex between polymer and surfactant and its effect on the dispersion of solid particles" *Colloids Surf. A* **123-124**, 283-295 (1997).
- Southwick, J. G., A. M. Jamieson and J. Blackwell, "Quasi-Elastic Light Scattering Studies of Semidilute Xanthan Solutions" *Macromolecules* **14**, 1728 - 1732 (1981).
- Tadros, T. F., "Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions" *Adv. Colloid Interface Sci.* **68**, 97-200 (1996).
- Tombácz, E. and M. Szekeres, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes" *Appl. Clay Sci.* **27**, 75-94 (2004).
- Yalçın, T., A. Alemdar, Ö. I. Ece and N. Güngör, "The viscosity and zeta potential of bentonite dispersions in presence of anionic surfactants" *Mater. Lett.* **57**, 420-424 (2002).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse était d'aboutir à une caractérisation des propriétés rhéologiques de complexes argile-additif, et de contribuer à comprendre la relation entre les propriétés rhéologiques mesurées et la structure microscopique de ces suspensions. Nous avons commencé par une synthèse bibliographique sur la microstructure et les propriétés colloïdales et rhéologiques des (i) suspensions de bentonite, (ii) solutions de polymère ou tensioactif, et (iii) mélanges bentonite-(polymère ou tensioactif). Il en ressort que la littérature actuelle est très riche de contributions traitant, d'une part, les propriétés rhéologiques de ces fluides à structure, et d'autre part, la nature des interactions entre leurs composantes. Néanmoins, la relation entre les propriétés rhéologiques et la microstructure de ces suspensions n'a pas été bien établie, notamment pour les mélanges "argile-additif anionique" à faible force ionique. Ainsi, cette analyse bibliographique nous a servi à comprendre l'origine microscopique des propriétés rhéologiques des fluides étudiés [bentonite-(CMC, xanthane, SDS)], souvent utilisés dans la formulation des fluides de forage.

La partie expérimentale a été entamée par une étude rhéologique des suspensions de bentonite structurées et destructurées. Le but était de mieux comprendre le système eau-bentonite, à différentes concentrations (1 à 10%), avant l'ajout de polymère et/ou tensioactif. Dans cette partie, le comportement thixotrope de suspensions de bentonite partiellement restructurées (6, 8 et 10%) a été mis en évidence. Afin de prendre en compte l'évolution structurelle de ces suspensions, la loi rhéologique d'Herschel-Bulkley a été modifiée par l'introduction du modèle phénoménologique de Tiu et Boger. Il a été établi que pour des temps de repos relativement courts et sous des conditions de faible cisaillement, le modèle de Tiu et Boger décrit d'une manière satisfaisante la thixotropie des suspensions concentrées de bentonite (6, 8 et 10%). Il a été montré que le taux de la rupture de la structure ne change pas significativement en fonction de la concentration de bentonite, indiquant que la cinétique du processus responsable du changement de la structure est quasi-identique pour cette gamme de concentration (6, 8 et

10%). Le pH de ces suspensions étant d'environ 10, ce résultat peut être expliqué par la construction d'une structure tridimensionnelle ouverte, où l'association de type face-face est prédominante, ce qui donnerait une ressemblance structurelle aux systèmes concentrés de bentonite (6-10%) [Bekkour *et al.* (2005)]. Par la suite, nous avons caractérisé des suspensions, relativement déstructurées, à des concentrations de bentonite comprises entre 1 et 6%. Il a été établi que lorsque l'on suit un certain protocole de préparation, les suspensions de bentonite montrent une reproductibilité des rhéogrammes au bout d'une dizaine de jours. Le modèle d'Herschel-Bulkley a permis de reproduire d'une manière satisfaisante le comportement de ces suspensions relativement *déstructurées* avec une contrainte seuil quasi-nulle. Par ailleurs, des mesures en régime dynamique ont montré qu'au bout de 10 minutes de repos sous la géométrie de mesure, la suspension de bentonite (concentration >4%) peut se restructurer donnant naissance à un comportement viscoélastique.

L'étude expérimentale du comportement rhéologique des mélanges bentonite-additif anionique a nécessité un travail préliminaire en utilisant un polymère type. Le carboxyméthylcellulose de sodium (CMC, 7.10^5 g/mol) a été choisi, surtout qu'il est souvent utilisé dans la formulation des boues de forage. Il a été montré que, contrairement à ce que l'on peut trouver dans la littérature [Ghannam et Esmail (1997) ; Edali *et al.* (2001) ; Gómez-Díaz et Navaza (2002)], le modèle d'Herschel-Bulkley ($\tau = 0$) n'est qu'une approximation très grossière du comportement rhéologique des solutions de CMC (de 0,2 à 7%). Il a été établi que le modèle de Cross décrit mieux le comportement des solutions de CMC et permet d'accéder à des informations physiques telles que les concentrations critiques : $c^* \sim 1\%$ qui marque le passage au régime semi-dilué enchevêtré et $c^{**} \sim 3\%$ marquant la frontière entre le régime semi-dilué et le régime concentré [Clasen et Kulicke (2001)]. Une limitation du modèle de Cross a été observée pour les faibles vitesses de cisaillement. Pour remédier à ce problème, nous avons proposé un modèle (éq. 5.7) basé sur le modèle d'Herschel-Bulkley [Benchabane et Bekkour (2005c)]. Il en ressort que la meilleure corrélation des rhéogrammes des solutions de CMC a été obtenue avec le modèle proposé et ceci, sur toute la gamme de vitesses de cisaillement. Ainsi, l'utilisation de la viscosité à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, obtenue par les paramètres du modèle, a permis également de localiser les concentrations critiques $c^* \sim 1\%$ et $c^{**} \sim 3\%$ (les mêmes concentrations obtenue par le modèle de Cross et par les essais de fluage et en régime dynamique).

La dernière partie de la thèse a été dédiée à l'étude expérimentale de l'effet de l'ajout d'additifs anioniques sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite :

(a) Un effort particulier a été consacré aux mélanges bentonite-CMC. Un mode préparatoire permettant d'assurer la reproductibilité de résultats a été mis en place. L'utilisation de deux différents types de polymère [CMC (7.10^5 g/mol) et CMCFV (9.10^4 g/mol)] -pour la préparation des mélanges bentonite-polymère- et d'un deuxième mode préparatoire, nous a permis d'étudier les interactions argile(-CMC et -CMCFV) sur la base de résultats rhéologiques, granulométriques, diffraction par rayon X et visualisation au microscope. On a établi que l'apparition des petites particules, après l'ajout du CMC, est due principalement à l'histoire mécanique de la suspension (agitation, cisaillement). Le polymère enrobe chaque particule d'argile libérée du floculat et empêche la ré-agglomération de l'argile en se fixant sur la surface des particules argileuses par adsorption. Dans ce cas, la destructuration et la restructuration dépendent fortement du polymère et de son état structural. Cela explique la diminution de la thixotropie avec l'ajout de CMC, et surtout l'effet stabilisant du CMCFV et l'effet dopant du CMC en terme de viscosité [Benchabane et Bekkour (2004)].

(b) Le CMC étant un polymère flexible, l'étude a été complétée dans la deuxième partie par l'utilisation de deux autres additifs anioniques : un polymère semi-rigide (gomme de xanthane) et un tensioactif (SDS), à différentes concentrations. Par des mesures granulométriques, rhéologiques (écoulement, fluage et dynamique) et de diffraction par rayons X (DRX), nous avons montré que la nature structurale de l'additif agit directement sur le comportement viscoélastique et d'écoulement des suspensions étudiées. En présence du xanthane et du SDS, la distribution granulométrique des suspensions ne change pas. Dans le cas du xanthane, ce résultat pourrait être lié au phénomène d'adsorption beaucoup plus marqué que dans le cas du CMC, mais aussi à l'importante résistance au cisaillement due à l'état structural rigide du xanthane. Dans le cas de l'ajout de SDS, nous pensons que c'est l'effet stérique sur les particules d'argile, associé généralement au système argile – tensioactif, qui est à l'origine des observations. Dans ce cas, on parle dans la littérature des mêmes possibilités pour les systèmes bentonite-(CMC, xanthane), c'est-à-dire : des échanges ioniques entre les ions OH^- des surfaces d'argile et la partie anionique des polymères, des liaisons d'hydrogène ou des ponts cationiques entre la partie anionique de l'additif et la surface de la particule argileuse [Benchabane et Bekkour (2005a) ; (2006)].

(c) Dans la troisième partie, nous avons traité l'ajout simultané de SDS et CMC dans la suspension de bentonite de base. Ces systèmes (bentonite-SDS-CMC) montrent une augmentation considérable de la viscosité, la contrainte seuil et la viscoélasticité à partir d'une concentration très faible de SDS (0,05%). Au-delà de cette concentration, le comportement rhéologique des mélanges bentonite-SDS-CMC demeure stable pour une concentration de polymère constante. L'étude granulométrique a mis en évidence des liaisons ponts -formant

un réseau de flocculats- assurées par la co-présence de SDS et de CMC, ce qui explique le changement drastique du comportement rhéologique observé sur la suspension argileuse. Nous ignorons les détails de ce réseau (particules solides - chaînes polymériques – tensioactif), mais suggérons qu'à de faibles forces ioniques (absence d'électrolyte), le SDS favorise –d'une manière directe ou indirecte– l'adsorption du CMC sur les particules d'argile par des liaisons d'hydrogène, d'échange de protons ou de ponts de cations [Benchabane et Bekkour (2005b)].

(d) Nous avons utilisé le modèle proposé (équation 5.7) pour reproduire le comportement rhéologique des mélanges étudiés (solutions de CMC et xanthane, suspensions de bentonite, mélanges bentonite [-CMC, -SDS, -xanthane, -SDS-CMC]). Les résultats obtenus avec ce modèle ont été comparés à ceux établis avec d'autres modèles (Herschel-Bulkley, Casson, Sisko, Cross, Carreau-Yasuda et Mendes-Dutra). Il en ressort que la meilleure corrélation des résultats expérimentaux a été obtenue avec le modèle proposé, notamment dans la gamme des vitesses de cisaillement supérieures à 1 s^{-1} où l'erreur relative moyenne n'a pas dépassé 3%. On en conclut que le point fort du modèle proposé réside dans : (i) son efficacité sur la totalité de la gamme de cisaillement, (ii) le nombre réduit de paramètres -cinq- par rapport à de nombreux autres modèles [jusqu'à huit paramètres Roberts *et al.* (2001)], (iii) il fournit les mêmes indices physiques que le modèle d'Herschel Belkley (lorsque les paramètres $a=b=0$), (iv) l'utilisation de la viscosité à $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ –appelée dans ce manuscrit consistance $K = \tau_1 + K_1$ [Pa.s]– pourrait donner une indication sur l'état de cohésion entre les composantes d'un fluide à structure. Cette consistance, K , a permis d'accéder à la concentration critique, c^{**} , dans le cas d'une solution de polymère. Elle permet également de résumer et comparer, d'une manière rapide, les comportements rhéologiques des mélanges bentonite-additif anionique.

Ce travail pourrait être approfondi et complété, notamment dans deux directions : modélisation de la thixotropie et, expérimentalement, essais zétamétriques. En effet, nous estimons que l'association de différentes techniques : rhéométrie, granulométrie, zétamétrie, DRX, spectroscopie (FTIR, ...) et l'utilisation d'autres types d'argiles (laponite, attapulgites...) ainsi que d'autres additifs (PEO, ...) pourrait combler le vide observé en terme de caractérisation multi-échelles des mélanges argile-(polymère et/ou surfactant) en suspension aqueuse. Une partie de ces perspectives est déjà prise en charge dans le cadre d'une nouvelle thèse de doctorat actuellement en cours au laboratoire (IMFS – EFCA) sous la direction de Mr Karim Bekkour (K. W. Ebagninin, "Relations structure microscopique-comportement rhéologique de systèmes colloïdaux en présence de polymères" [Ebagninin *et al.* (2006)]).

Bibliographie

- Bekkour, K., M. Leyama, A. Benchabane and O. Scrivener, "Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study" *J. Rheol.* **49**, 1329-1345 (2005).
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Etude de l'Effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspension de bentonite. *39ème Colloque annuel du GFR. Mulhouse* 2004, p. 201-205.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Effets de la nature structurelle des additifs anioniques sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite. *17ème Congrès Français de Mécanique. Troyes* 2005a, p. 1-6.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Couplage surfactant-polymère dans une suspension argileuse. *40ème Colloque annuel du GFR. Nice* 2005b, p. 65-68.
- Benchabane, A. and K. Bekkour. Un nouveau modèle rhéologique pour les fluides à seuil. Application à des mélanges argile-polymère. *40ème Colloque annuel du GFR. Nice* 2005c, p. 228-231.
- Benchabane, A. and K. Bekkour, "Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions" *Rheol. Acta* **45**, 425-434 (2006).
- Clasen, C. and W.-M. Kulicke, "Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives" *Prog. Polym. Sci.* **26**, 1839-1919 (2001).
- Ebagninin, K. W., A. Benchabane and K. Bekkour. L'empreinte "pont de polymère" sur le comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO. *41ème Colloque du GFR. Cherbourg, 18-20 octobre* 2006, p. 271-274.
- Edali, M., M. N. Esmail and G. H. Vatistas, "Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions" *J. Appl. Polym. Sci. Rheol.* **79**, 1787-1801 (2001).
- Ghannam, M. T. and M. N. Esmail, "Rheological properties of carboxymethyl cellulose" *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 289-301 (1997).
- Gómez-Díaz, D. and J. M. Navaza, "Rheological characterization of aqueous solutions of the food additive carboxymethyl cellulose" *EJEAFCHEM* **1**, 12-22 (2002).
- Roberts, G. P., H. A. Barnes and P. Carew, "Modelling the flow behaviour of very shear-thinning liquids" **56**, 5617-5623 (2001).

ANNEXES

Time-dependent rheological behavior of bentonite suspensions: An experimental study

Karim Bekkour,^{a)} Macaire Leyama,^{b)} Adel Benchabane, and Olivier Scrivener

*Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, UMR CNRS-ULP 7507
2, rue Boussingault 67000 Strasbourg*

(Received 23 May 2005; final revision received 29 August 2005)

Synopsis

The thixotropic behavior of bentonite suspensions was studied using different experimental procedures. It was found that the bentonite dispersions exhibit a time-dependent non-Newtonian behavior. In addition to the major factors affecting the rheological properties in the dispersion were the shearing value and duration, the rest time preceding the measurements and the structural state of the dispersion. The Herschel–Bulkley model was found to correlate well with the behavior of bentonite suspensions. The time evolution of the shear stress at constant shear rates was correlated by the Bird–Leider equation. In order to take into account structural evolution of the suspensions, the rheological law was modified by the introduction of the phenomenological model of Tiu and Boger derived from Moore’s kinetics evolution. It was observed that at short rest times and low shearing conditions, this model describes satisfactorily the time-dependent behavior of the bentonite suspensions. The behavior laws and kinetics evolution were established through the determination of structure deconstruction and reorganization rates values. The structure parameters were found to be dependent on the clay concentration, providing evidence that the scale characteristic times of the buildup and breakdown processes are also concentration dependent. © 2005 The Society of Rheology. [DOI: 10.1122/1.2079267]

I. INTRODUCTION

Montmorillonite clays, known as widespread thickening agents and key component in various industrial fluid formulations, have gained great attention in recent years. This is due to their wide range of applications and their potential for novel uses in the future. Among these applications is Civil Engineering, such as soil boring, slurry walls, or nuclear waste barrier. Other industrial applications include cosmetics (creams), chemical (paints), food products (wine), and petroleum (water-based drilling fluids) where they exhibit time-dependent behavior [Clark and Carter (1973); Akhatov *et al.* (1994); Schmitt *et al.* (1998)].

The time-dependent behavior of the viscosity is related to changes occurring in the inner structure of the fluid (changes in the sizes of the dispersion, bubble coalescence or breaking, flocculation, etc.) due to particle interaction forces like the van de Waals forces, which are responsible for the formation of flocs and aggregates. These forces act at microscopic scale between dispersed species in the material, and above a certain particle

^{a)} Author to whom all correspondence should be addressed; electronic mail: bekkour@imfs.u-strasbg.fr

^{b)} Present address: CIM COMILOG, BP 27/28, Moanda, Gabon.

volume fraction, may lead to the formation of a rigid continuous particle network, which can withstand the flow. Depending on the interplay of attraction and repulsion forces, flocs of different sizes, shapes, and strengths can be formed. The rate of formation and destruction of the flocs are governed by Brownian motion and shear, which lead to the time-dependent characteristics. The viscosity of dispersions depends on the floc size and shape.

The knowledge of rheological properties of suspensions is of paramount importance and its correct measurement provide useful information for development of flow models for engineering applications, formulation of commercial production, design and process evaluation, quality control, and storage stability [Van Olphen (1977); Speers *et al.* (1988)]. Therefore, bentonite suspensions have been an object of interest for a rather long time and the rheological, colloidal, physicochemical, microstructural, geotechnical, or electrical properties have been investigated by several authors [Gao *et al.* (1999); Luckham and Rossi (1999); Arroyo *et al.* (2000); Durán *et al.* (2000); Ramos-Tejada *et al.* (2001a; 2001b); Coussot *et al.* (2002a); Besq *et al.* (2003); Tombácz and Szekeres (2004); Dananaj *et al.* (2005); Dellisanti and Valdré (2005)]. A literature survey indicates that although bentonite thixotropy is often not taken into account (because of the complex nature of materials, and the lack of quantitative understanding and availability of simple, systematic, and relevant methods of measurements), its study has been (and still is) the focus of rheology research and the subject of a great deal of experimental and theoretical work [Moore (1959); Cheng and Evans (1965); Cheng (1973; 1987; 2003); Mewis (1979); Pignon *et al.* (1996; 1998); Barnes (1997); Coussot *et al.* (2002a); Mujumdar *et al.* (2002); Roussel *et al.* (2004)], to name just a few.

This work is devoted to an experimental study of the time-dependent behavior of clay dispersions frequently used for the formulation of water-based drilling muds. The experiments were conducted using different experimental procedures. A model accounting for the formation and breakdown of structures has been applied to our suspensions. The model results were found to be in good agreement with our experimental results.

II. EXPERIMENT

A. Composition and preparation

The bentonite used for the experiments is sodium-montmorillonite, natural clay with powerful viscosifying effects, manufactured by VWR Prolabo, France. These clay minerals consist of platelike particles with a crystalline structure. They belong to the phyllosilicate 2:1 family and are formed by an octahedral layer sandwiched between two tetrahedral layers [Grandjean (1997); Luckham and Rossi (1999)]. Si^{4+} ions occupy the tetrahedral sheets while the octahedral sheets contain Al^{3+} . The layers include a high negative charge compensated for by interfoliaceus cations (Ca^{++} , Na^+). These minerals are highly sensitive to hydration that causes particle swelling and, consequently induces modifications of their rheological characteristics [Besq *et al.* (2003)]. The swelling behavior of clay minerals has been the subject of many investigations and numerous models have been proposed in order to explain its mechanism [Van Olphen (1977); Luckham and Rossi (1999); Suzuki *et al.* (2005)]. Due to the extremely large side expansion of the layers of the crystal, from 0.1 to 1 mm in length, a relative flexibility of the particle, and thus elastic behavior, can be observed [Ramos-Tejada *et al.* (2001a); Bekkour and Kherfella (2002)].

Bentonite suspensions with mass concentrations equal to 6, 8, and 10 wt % were studied. Given that the way of preparation has a great influence on the final state of the suspensions and thus on the rheological behavior, an identical experimental procedure

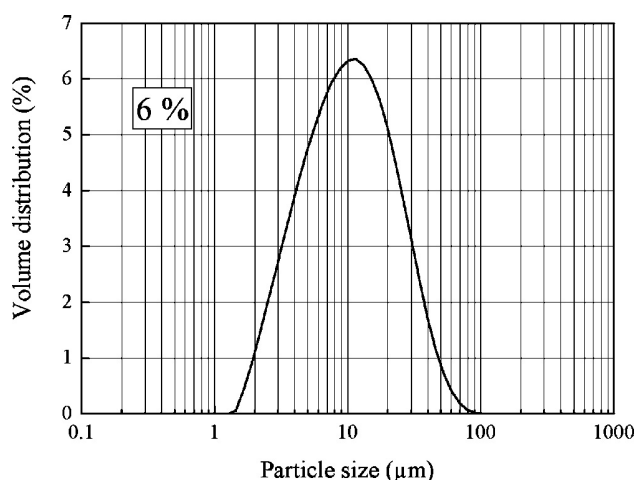


FIG. 1. Particle size distribution of a 6 wt % bentonite suspension.

was used for the preparation of all suspensions. First, bentonite powder was dispersed in the required amount of distilled water with no chemical additives. Homogenization was obtained by continuous mechanical agitation for 24 h. The suspensions obtained were then left at rest for at least 24 h and gently stirred for 1 h prior to the experiments. It is well established that the pH of the medium is an important parameter related to the inner structure of the suspension. For this reason, the pH of the suspensions was systematically controlled. An average pH equal to 9 was measured for all the suspensions. In the literature, it is generally assumed that at $pH=9$, both faces and edges of the bentonite particles are negatively charged, which results in the formation of a three-dimensional structure, where face-to-face-type association is favored [Van Olphen (1977); Benna *et al.* (1999); Luckham and Rossi (1999); Durán *et al.* (2000); Ramos-Tejada *et al.* (2001a); Tombácz and Szekeres (2004)].

Figure 1 shows a typical particle size distribution of a 6 wt % suspension measured by the light scattering technique with a Malvern Instruments Mastersizer 2000 system. In order to avoid the formation of aggregates during the measurements, the sample was submitted to ultrasound excitation. Particle sizes ranging between 1 and 100 μm were found with a symmetric distribution centered at about 10 μm .

B. Experimental procedures

For the purpose of experimentation, two experimental setups were used to perform the rheometric measurements: A controlled stress rheometer (AR2000, TA Instruments) equipped with a cone-and-plate geometry (diameter: 40 mm; angle: 0.034 radian) and a controlled shear rate rheometer (Rheometrics RFS2) equipped with a cone-and-plate geometry (diameter: 50 mm; angle: 0.033 radian). The response of the instrument was controlled with maltose solutions at different concentrations and a Newtonian standard oil of 0.2 Pa s viscosity.

Since the domain structure of bentonite suspensions is quite sensitive to shear deformation history, samples were carefully loaded on the measuring plate of the rheometer with a spatula and then the measuring position was reached at low speed. All measurements were conducted at the controlled temperature of 20.0 ± 0.1 °C by the Peltier system of the rheometer. In order to prevent changes in composition during measurements due to

water evaporation, a humidification cover with wet edges was placed around the measuring device providing a water saturated atmosphere over the sample. In addition, solvent trap geometries were utilized in order to reduce the sample evaporation via saturation of the enclosed volume.

Previous works on clay suspensions rheometry have shown the existence of slip at the wall due to inhomogeneous fluid properties at solid boundaries [Yoshimura and Prud'homme (1988)]. In order to prevent these phenomena which do not give the bulk properties of clay suspensions, the surfaces of the cones and the plates were covered with rough surfaces (glass paper) with a roughness of 200 μm [Magnin and Piau (1990)].

The investigation of the thixotropic properties of the materials was focused on the study of the time-dependent behavior of the viscosity. Two types of experiments were conducted [Barnes (1997); Coussot *et al.* (2002a)]:

- (i) The shearing cycles consisted of successive increasing and decreasing shear stress (hysteresis loops), and
- (ii) The equilibrium flow curves for which the shear stress (or shear rate, i.e., with the controlled shear rate rheometer) was held at a constant level and the shear rate (or shear stress) was recorded as a function of time until the equilibrium value was reached.

C. Experimental results

1. Cyclic shearing

Bentonite suspensions are known to be strongly thixotropic materials. In order to avoid any memory effect, after the sample was loaded into the measuring device, it was subjected to a preshear of 30 Pa for 10 min. After preshear, the sample was kept at rest for 60 min prior to the measurements in order to allow the material to recover, at least partially, its initial structure. A typical experimental protocol consisted of a three-step operation. A shear stress ramp over 60 min where the applied stress is increasing (upward flow curve), followed by a plateau at the maximum shear stress for 30 min (peak hold) and afterward, the ramp was reversed to measure downward flow curve. For each test, loading and unloading measurements were conducted at constant stress rate. Typical shear stress-shear rate curves are presented in Fig. 2 for several suspension concentrations (6, 8, and 10 wt %). These tests have confirmed the time-dependent behavior of bentonite suspensions. Hysteresis loops are observed, areas of which are taken as estimation for degree of thixotropy. They were found to increase with bentonite concentration, indicating an increase of thixotropic properties. The loops are positive, i.e., the up-curve result is higher than the down-curve result. In addition, subsequent loops (not shown here for gain in clarity) on repeated cycling reduce in size and shift toward the shear rate axis. This behavior is related to the progressive breakdown of the structure under shear followed by its gradual recovery when the shear stress decreases.

Figure 2 also reveals different rheological behaviors of the sample depending on the direction of evolution of the shear stress and of its level. For the loading part of the rheogram, the behavior observed is divided into three different regimes: (i) For applied stresses that are smaller than the yield stress, the suspension does not move. This quasi-elastic behavior can be related to the swelling properties and the interparticle attractive energy, which control the cohesion of the system, leading to a three-dimensional strong but deformable structure [Russel (1980); Tsenoglou (1990)]. Hence, this structure will only be broken under shear above the yield stress value. (ii) The second zone consists of a horizontal plateau of shear stress as a function of shear rate where a drastic increase of

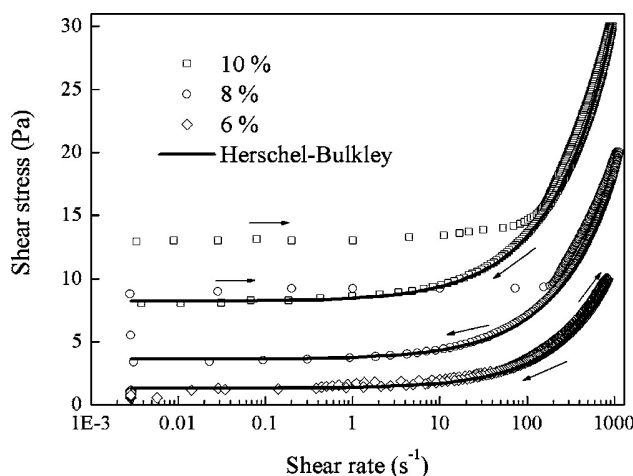


FIG. 2. Flow curves of bentonite suspensions (6, 8, and 10 wt %) and comparison with the Herschel–Bulkley model.

the shear rate results from a slight variation of the shear stress. Very similar observations have been made for a variety of systems, such as colloidal crystals [Chen *et al.* (1994)], lyotropic liquid crystals [Bonn *et al.* (1998); Ramos-Tejada *et al.* (2003)], or more recently smectite clays [Laribi *et al.* (2005)]. The physical origin of such plateaus has attracted much attention lately and it is generally admitted that this behavior can be related to a shear-induced phase transition and/or a transition in particle arrangement [Coussot *et al.* (2002a)]. (iii) The third zone shows a continuous change of the curve slope, corresponding to the flow of the suspension. It is suggested that, in this zone, the rate of destruction of the aggregates is higher than their rate of formation, i.e., the energy dissipation is essentially of viscous nature. The suspensions exhibit a shear-thinning behavior and the flow curves can be evaluated according to the usual two-parameter power-law model of Oswald (1925)-de Waele (1923).

The peak hold curve (plateau at constant shear stress) shows that even after 1 h of shear increase, the shear rate still increases and thus the apparent viscosity decreases. It seems obvious that the equilibrium between flocculation and deflocculation is not reached at the end of the plateau.

The unloading curve exhibits only two distinct zones. The first one is a uniform flow zone corresponding to the third zone of the loading curve. The shear rates are significantly higher than those of the loading curve, particularly for 8% and 10 wt % concentrations. The second zone of the unloading curve corresponds to the first one (nonsheared zone) of the loading curve, with a much lower value of the yield stress. The analysis of the unloading curves (which can be considered as representative of the stationary state after the suspension destructure) showed that, over the range of the shear rates investigated herein, the suspensions (6, 8, and 10 wt %) exhibited a shear-thinning behavior which can be captured by the Herschel–Bulkley (1926) model: $\tau = \tau_c + K\dot{\gamma}^n$, where τ , τ_c , K and n are, respectively, the shear stress, the yield stress, the consistency index and the flow index. The rheological parameters are summarized in Table I.

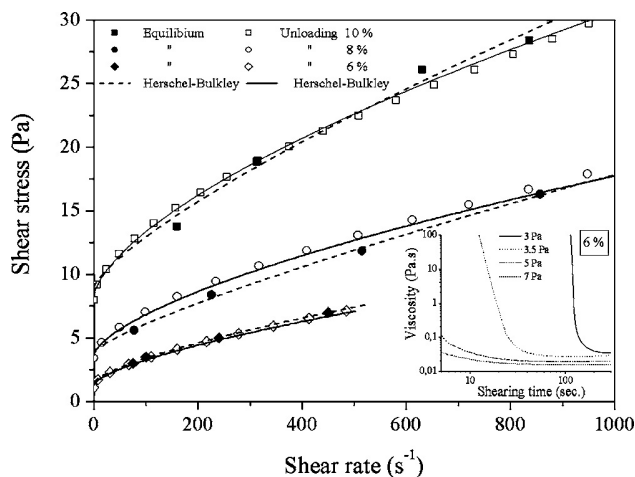
2. Equilibrium measurements

Although the above-described experimental procedure has the advantage of being quick to perform, it has the drawback that two variables are changed simultaneously

TABLE I. Rheological parameters of Herschel–Bulkley model. Pr. I: Unloading curves. Pr. II: Equilibrium flow curves.

| ϕ | n | | $K[\text{Pa s}^n]$ | | $\tau_c[\text{Pa}]$ | |
|--------|-------------------|-----------------|--------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| | Pr. I | Pr. II | Pr. I | Pr. II | Pr. I | Pr. II |
| 0.06 | 0.67 ± 0.09 | 0.70 ± 0.03 | 0.09 ± 0.05 | 0.08 ± 0.01 | 1.30 ± 0.09 | 1.49 ± 0.05 |
| 0.08 | 0.64 ± 0.01 | 0.69 ± 0.04 | 0.17 ± 0.01 | 0.12 ± 0.03 | 3.60 ± 0.07 | 3.11 ± 0.16 |
| 0.10 | 0.640 ± 0.005 | 0.73 ± 0.08 | 0.27 ± 0.01 | 0.16 ± 0.09 | 8.20 ± 0.05 | 8.30 ± 0.65 |

(shear stress and time), and it is difficult to establish whether the observed change in viscosity is due to time or to the change in shear stress. Therefore, in order to counter this drawback, flow measurements at equilibrium were carried out by applying different constant shear stresses whereas the time evolution of the resulting deformation was monitored. The same preshear protocol as for cyclic shearing measurements was applied (30 Pa for 10 min followed by 60 min at rest). For each shear stress, a fresh sample was used to eliminate the previous shear history as an additional variable. Figure 3 (in the inset) shows that for each shear stress applied, the apparent viscosity, found to be very high at the beginning, after a steep decrease evolves toward a constant value at long times of shear indicating that an equilibrium state has been reached. Steady-state shear stress versus shear rate curves were constructed by taking, for each shear stress, the constant value obtained for the shear rate. The same figure depicts the down and steady-state curves for the three suspensions. Differences between the flow curves can be explained by the fact that at the end of the upward and peak hold tests, the structural breakdown of the samples was not completely attained. The data were correlated with the Herschel–Bulkley model. It can be noticed that the corresponding parameters (see Table I) obtained from the two methods are not significantly different, and in both cases K and τ_0 increase with concentration and n remains constant.

**FIG. 3.** Unloading and equilibrium flow curves of 6, 8, and 10 wt % bentonite suspensions and comparison with the Herschel–Bulkley model. In the inset, viscosity as a function of shearing time of a 6 wt % bentonite suspension.

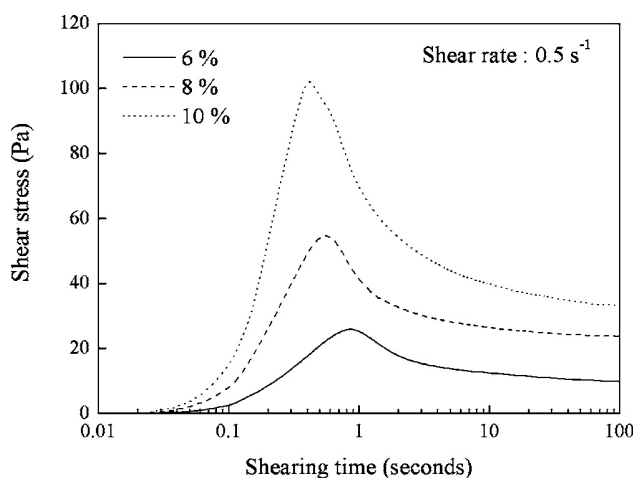


FIG. 4. Shear stress as a function of shearing time at constant shear rate (0.5 s^{-1}) for 6, 8, and 10 wt % bentonite suspensions.

3. Controlled strain measurements

The controlled strain rheometer was implemented to investigate the evolution of the suspension structure under controlled shear rate. The sample was presheared at a shear rate of 5 s^{-1} for 10 min. After preshear, the sample was left at rest for 60 min (which is the time necessary for a partial reconstruction of its structure) before a constant shear rate was instantaneously applied, and the shear stress was monitored as a function of time. Obviously, for each shear rate, a fresh sample was used. The typical time response of the suspensions to a constant shear rate assumes the appearance of bell-shaped curves, as illustrated in Fig. 4, for different clay concentrations. Shear stress produced by this transient deformation displays an initial overshoot before reaching a steady-state value [this phenomenon was thoroughly described by Pignon *et al.* (1998)]. The different zones of this curve correspond to structural changes of the suspensions, namely: (i) Increase of the shear stress corresponding to an elastic deformation of the sample: The stress applied is lower than the yield stress. This can be explained by the rearrangement of the particle aggregates yielding a partial rebuilding of the fluid microstructure previously broken down by preshear without any material breakdown [Russel (1980); Pignon *et al.* (1998); Coussot *et al.* (2002a)]. This part of stress/time is indicative of the bulk properties of the suspension and a critical shear rate corresponds to this maximum stress [Pignon *et al.* (1996)]. The characteristic time scale of the elastic deformation is very short, i.e., few seconds. (ii) In the first part of the decreasing curve, the shearing of the sample is significant enough to exceed the energy level required for the destructuration and hence, to provoke the flow of the suspension. (iii) In the second part of this curve, where the shear stress decreases slowly, a regime of equilibrium between destructuration and restructuration seems to be reached. The same behavior has been reported by many researchers. Rheometrical and scattering techniques on clay dispersions have been detailed by Pignon *et al.* (1996; 1997; 1998) who studied the local strain field in association with possible instabilities. They identified different flow regimes during the shearing of clay dispersions, corresponding to different changes in the kinematic field. Flow homogeneity and localization of shear in the sample were investigated by Coussot and co-workers [Coussot *et al.* (1993); Coussot and Piau (1994); Bonn *et al.* (2002)]. These authors have

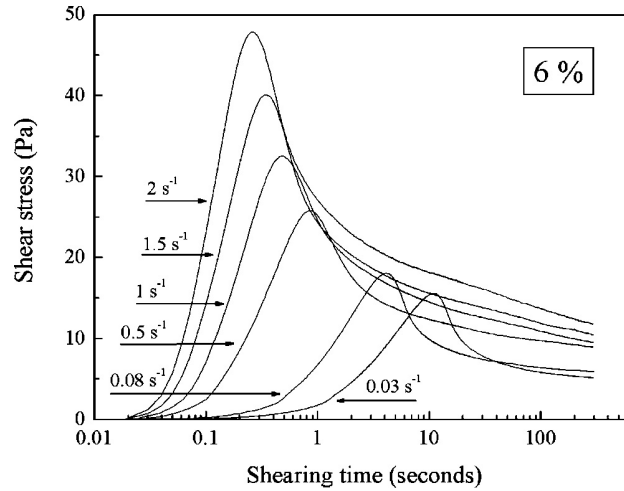


FIG. 5. Shear stress as a function of shearing time at different shear rates (6 wt % bentonite suspension).

shown that typical yield stress fluids start flowing abruptly above a critical stress and subsequently accelerate, leading to avalanches that are similar to those of granular materials. They showed that this is associated with a bifurcation in rheological behavior: for small stresses, the viscosity increases in time and the material may eventually stop flowing. For slightly larger stresses, the viscosity decreases continually in time and the flow accelerates.

Due to the very fast destructurement process, low shear rates were chosen, namely: $\dot{\gamma}=0.03 \text{ s}^{-1}$, 0.08 s^{-1} , 1 s^{-1} , 1.5 s^{-1} , and 2 s^{-1} . It is observed in Fig. 5 that the destructurement of the suspension is strongly related to the level of the imposed shear rate value. The shear stress maxima decrease and take longer to reach when the shear rate is decreased: Approximately, some tenths of a second for the highest shear rates ($\dot{\gamma}=2 \text{ s}^{-1}$), and about 10 s for the lowest shear rates ($\dot{\gamma}=0.03 \text{ s}^{-1}$). Although not shown in Fig. 5, the same behavior was observed for other bentonite concentrations. Additionally, the data show, for the same shear rate, an increase in the shear stress maxima and a decrease in the corresponding times with increasing bentonite concentration (see Fig. 4).

The general behavior can be modeled using the empirical equation developed by Leider and Bird [Leider (1974); Leider and Bird (1974)]. This equation, which includes rheological properties related to the first normal stress difference and the shear rate, is expressed as a function of time and the applied shear rate:

$$\tau_{yx}(t) = f(\dot{\gamma}, t) = \tau_{yx} \left(1 + (b\dot{\gamma}t - 1) \exp\left(\frac{-t}{an\psi}\right) \right). \quad (1)$$

As the rheological behavior of the bentonite suspensions was found to be satisfactorily described by the Herschel–Bulkley model, the Bird–Leider equation was slightly modified by replacing the power-law equation $\tau_{yx}=K\dot{\gamma}^n$ by the Herschel–Bulkley equation $\tau_{yx}-\tau_c=K\dot{\gamma}^n$. In Eq. (1), ψ is the time constant while a and b are adjustable parameters:

$$\psi = \left(\frac{K'}{2K} \right)^{\frac{1}{n'-n}}, \quad (2)$$

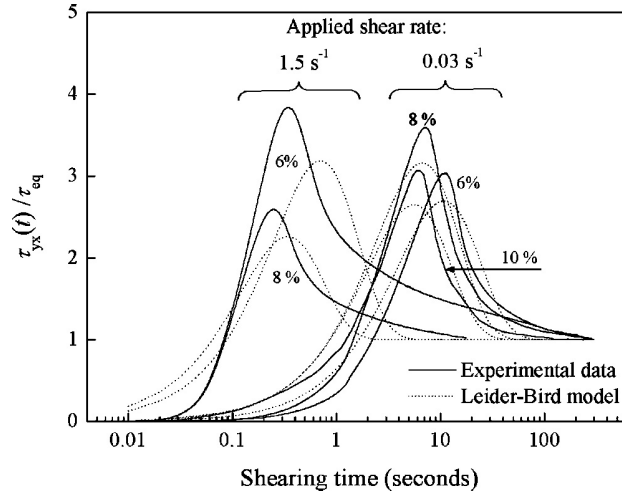


FIG. 6. Comparison of Leider and Bird model predictions (dashed lines) with experimental data (solid lines).

$$\tau_{xx} - \tau_{yy} = K' \dot{\gamma}^{n'} \quad (3)$$

Over short periods of time, the equation models the elastic response (sudden overshoot) of the material. Once the peak torque is reached, exponential decay is simulated. After long periods of time, i.e., $t \rightarrow \infty$ in Eq. (1):

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \exp\left(\frac{-t}{an\psi}\right) = 0. \quad (4)$$

Therefore, the Bird–Leider equation collapses to the equilibrium Herschel–Bulkley power-law equation:

$$\tau_{yx}(t \rightarrow \infty) = f(\dot{\gamma}, t \rightarrow \infty) = \tau_{eq} = \tau_c + K \dot{\gamma}^n. \quad (5)$$

Typical curves of Eq. (1), modeling the behavior of bentonite suspensions, are illustrated in Fig. 6 where the information is plotted in terms of dimensionless shear stress $\tau_{yx}(t)/\tau_{eq}$. It can be concluded that, for our data, this equation leads to underestimated peaks of shear stress and, more generally, provides only a crude prediction of stress-time evolution. Nevertheless, it can be useful for a first estimation of the shear stress-time evolution.

Another noticeable feature revealed by these experiments was the variation of the shear stress maxima as a function of shearing time and shear rate. The experimental data were found to be satisfactorily correlated by the hyperbolic form equation:

$$t\dot{\gamma} = C, \quad (6)$$

where C is a dimensionless constant depending on the bentonite concentration, i.e., $C=0.5, 0.35,$ and 0.23 for 6, 8, and 10 wt %, respectively (Fig. 7). As expected, this confirms the existence of a critical shear strain as pointed out before and in agreement with the previous findings of several authors [see, e.g., Persello *et al.* (1994); Pignon *et al.* (1996)].

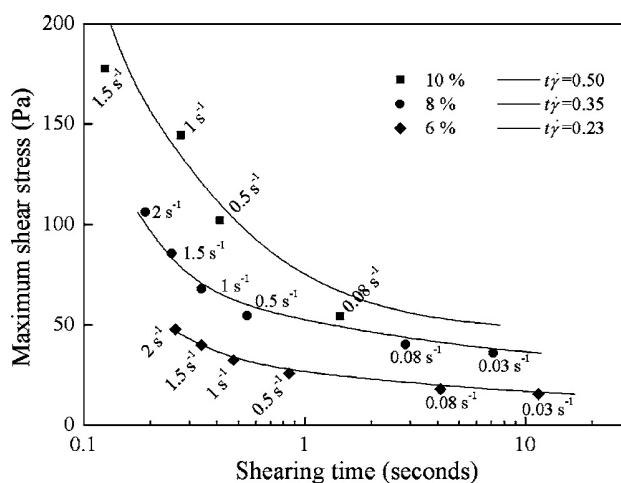


FIG. 7. Maximum shear stresses as a function of shearing time at different shear rates for 6, 8, and 10 wt % bentonite suspensions (symbols) and comparison with the model (solid lines).

4. Determination of structural parameters

A number of more or less complex rheological models to describe time-dependent behavior may be found in the literature, and some have been successively reviewed by Mewis (1979); Barnes (1997); Holdsworth (1993); Wissbrun (1998), and Mujumdar *et al.* (2002). [Cheng (1973); Ferguson and Kembrowski (1991); Kembrowski and Petera (1980); Cheng (2003); Coussot *et al.* (1993; 2002a); Chan Man Fong *et al.* (1996); Roussel *et al.* (2004)], to cite just a few.

In order to modelize the structural evolution of the suspension, we applied the phenomenological model of Tiu and Boger (1974) based on an approach initially suggested by Moore (1959) and refined by Cheng and Evans (1965). This choice was motivated by the simplicity (minimum number of parameters) and efficacy of this model. Cheng and Evans argued that the stress-strain equation depends on the fluid model and must be completed with a kinetic equation of a structural parameter λ changing with time. This parameter describes the current state of agglomeration. As pointed out before, the flow curves of bentonite suspensions were found to be modeled by the Herschel–Bulkley equation, with satisfactory agreement (see Figs. 2 and 3). Following the model proposed by Tiu and Boger (1974), the Herschel–Bulkley-type model was then modified to take into account the structural changes by introducing a structural decay parameter λ . Thus, the equation of state is assumed to be:

$$\tau = \lambda \cdot (\tau_{c0} + K_0 \dot{\gamma}^{n_0}). \quad (7)$$

The structural parameter ranges from an initial value of unity for zero shear time (fully agglomerated structure at rest) to an equilibrium value, λ_e , which is less than unity (fully destroyed structure at high shear rates). The decay of the structural parameter with time is assumed to obey a second-order kinetic equation:

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k_1(\lambda - \lambda_e)^2 \quad \text{for } \lambda > \lambda_e, \quad (8)$$

where k_1 is a rate constant that is a function of shear rate to be determined experimentally and can be considered as a measure of the rate of structure breakdown, i.e., the degree of

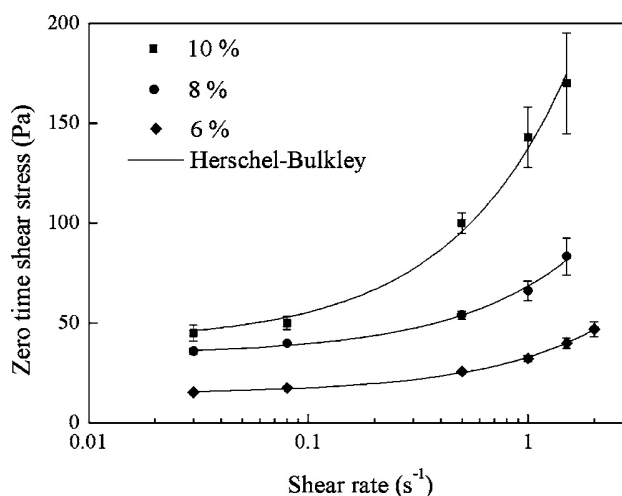


FIG. 8. Zero time shear stress as a function of shear rate for 6, 8, and 10 wt % bentonite suspensions and comparison with the Herschel–Bulkley model.

thixotropy. Then, the entire time-dependent behavior of our bentonite suspensions might be completely described by Eqs. (7) and (8) with the parameters τ_{c0} , K_0 , n_0 , λ_e , and $k_1(\dot{\gamma})$ evaluated from the experimental data. The time-dependent behavior of bentonite suspensions was deduced from the foregoing controlled strain results. The rheological constants τ_{c0} , K_0 , and η_0 are determined under initial shearing conditions when $\lambda=1$ and $t=0$, and Eq. (7) reduces to the classical Herschel–Bulkley equation. In other words, they are determined from the initial shear stress in the material, observed at the beginning of a test, for each shear rate considered. However, it should be emphasized here that the zero time of shearing ($t'=0$) was taken at the shear stress peak in the shear rate–shearing time experiments (see Fig. 5). Indeed, it is worth mentioning that, during the quasi-elastic behavior phase, a progressive particle arrangement leads to a fully agglomerated structure; i.e., $\lambda=1$, which corresponds to shear stress peak (or the zero time shear stress). Flow curves (τ versus $\dot{\gamma}$) were constructed for the suspensions by cross plotting the data obtained from shear stress–time of shear plots at different shear rates (see Fig. 5). Such curves are presented in Figs. 8 (zero time shear stress–shear rate) and 9 (steady-state) for different bentonite concentrations. All curves were fitted to the Herschel–Bulkley model and, from those fittings, the apparent yield stress values were obtained by extrapolation to $\dot{\gamma}=0$. The best-fit parameters are detailed in Table II.

The structural parameters λ and λ_e are expressed in terms of the apparent viscosity $\eta=\tau/\dot{\gamma}$ to find k_1 . Equating the rheological model [Eq. (7)] to the definition of the apparent viscosity (which, in this case, is a function of both shear rate and time of shear) yields an expression for λ :

$$\lambda = \frac{\eta \dot{\gamma}}{\tau_{c0} + K_0 \dot{\gamma}^{n_0}}. \quad (9)$$

Equation (9) is valid for all values of λ including λ_e at η_e , the equilibrium value of the apparent viscosity. Differentiating Eq. (9), with respect to time at a constant shear rate and combining the resulting equation with Eq. (8), yields:

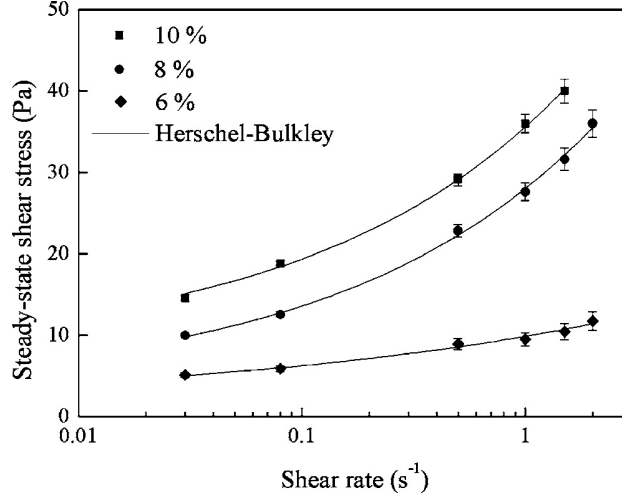


FIG. 9. Steady-state shear stress as a function of shear rate for 6, 8, and 10 wt% bentonite suspensions and comparison with the Herschel–Bulkley model.

$$\frac{d\eta}{dt'} = -a_1(\eta - \eta_e)^2, \quad (10)$$

where

$$a_1(\dot{\gamma}) = \frac{k_1 \dot{\gamma}}{\tau_{c0} + K_0 \dot{\gamma}^{n_0}}. \quad (11)$$

Integrating Eq. (10) at constant shear rate from $\eta = \eta_0$ at $t' = 0$ to $\eta = \eta$ at $t' = t'$ yields:

$$\frac{1}{\eta - \eta_e} = \frac{1}{\eta_0 - \eta_e} + a_1 t'. \quad (12)$$

Using Eq. (12), a plot of $1/(\eta - \eta_e)$ versus t' , at constant shear rate, should yield a straight line with a slope equal to a_1 . The same procedure is repeated at different shear rates. Figure 10 shows that the data (6 wt% bentonite suspension) are represented by linear plots. Nevertheless, it is worth noting that the plots are linear only in the initial period of shearing time where drastic microstructural changes occur before reaching steady-state flow conditions (see Fig. 5). As explained by Tiu and Boger (1974), it is evident that the value of $1/(\eta - \eta_e)$ will increase rapidly with time and approach infinity when $t' \rightarrow \infty$ (equilibrium conditions) at which time $\eta \rightarrow \eta_e$. The resulting information is used to establish the relation between a_1 and $\dot{\gamma}$ and, from that, the relation between k_1 and

TABLE II. Parameters of the Herschel–Bulkley equation at zero shearing time and at equilibrium.

| ϕ | n | | $K[\text{Pa s}^n]$ | | $\tau_c[\text{Pa}]$ | |
|--------|-----------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| | $t' = 0$ | $t' \rightarrow \infty$ | $t' = 0$ | $t' \rightarrow \infty$ | $t' = 0$ | $t' \rightarrow \infty$ |
| 0.06 | 0.81 ± 0.06 | 0.24 ± 0.03 | 18.2 ± 0.9 | 8.4 ± 0.4 | 14.8 ± 0.6 | 1.5 ± 0.4 |
| 0.08 | 0.80 ± 0.14 | 0.38 ± 0.02 | 34.3 ± 2.9 | 24.6 ± 0.6 | 34.3 ± 2.2 | 3.4 ± 0.5 |
| 0.10 | 0.81 ± 0.15 | 0.39 ± 0.02 | 97.0 ± 8.5 | 27.5 ± 0.6 | 40.5 ± 6.0 | 8.1 ± 0.5 |

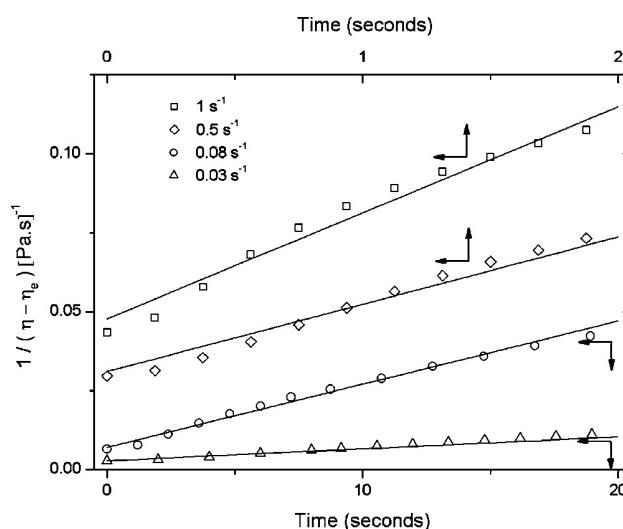


FIG. 10. Linear relationships between $1/(\eta - \eta_e)$ and time at different shear rates (6 wt % bentonite suspension).

$\dot{\gamma}$ from Eq. (11). Figure 11 shows the evolution of the parameters a_1 and k_1 as a function of shear rate $\dot{\gamma}$ for 6, 8, and 10 wt % bentonite suspensions. It was found that both a_1 and k_1 can be correlated by power functions of shear rate represented by expressions of the form:

$$a_1 = \alpha \dot{\gamma}^\beta, \quad (13)$$

$$k_1 = \alpha' \dot{\gamma}^{\beta'}. \quad (14)$$

The parameters of the power function correlations for a_1 and k_1 are summarized in Table III and the values of η_0/η_e , ratio of initial to equilibrium viscosity, reported in Table IV. As expected for thixotropic structured materials, both k_1 and η_0/η_e , which can be con-

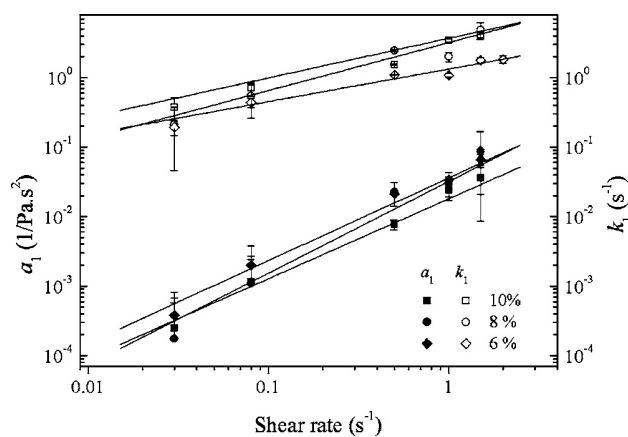


FIG. 11. Parameters a_1 and k_1 of Tiu and Boger model as a function of shear rate for 6, 8, and 10 wt % bentonite suspensions.

TABLE III. Constants of the power laws $a_1=f(\dot{\gamma})$ and $k_1=f(\dot{\gamma})$ of Tiu and Boger model.

| ϕ | a_1 | | k_1 | |
|--------|-------------|-----------|-----------|-----------|
| | α | β | α' | β' |
| 0.06 | 0.036±0.004 | 1.19±0.28 | 1.33±0.08 | 0.47±0.08 |
| 0.08 | 0.032±0.014 | 1.32±1.15 | 3.68±0.57 | 0.57±0.27 |
| 0.10 | 0.018±0.004 | 1.15±0.53 | 3.19±0.18 | 0.69±0.11 |

sidered as a relative measure of the amount of structure breakdown, i.e., a relative measure of the extent of thixotropy, increase with increasing shear rate. This could be explained by considering that during the shearing process, smaller aggregates are continuously generated by the breakdown of large aggregates. Consequently, since the extent of the attractive forces between aggregates depends on the size of the aggregates, the amount of structure breakdown should increase with increasing shear rate. In addition, the rate of structure breakdown k_1 does not change significantly when changing the bentonite concentration, which means that the kinetic processes responsible for structural changes within the material are nearly identical within this range of concentrations. Furthermore, substituting Eq. (14) into Eq. (8) gives a complete description of the structural decay for bentonite suspensions over the studied shear range. The rate equation coupled with Eq. (7) with the parameters listed in Table II ($t'=0$) completely characterizes the time-dependent behavior of bentonite suspensions.

Overall, although it is clearly demonstrated in this work that the model of Tiu and Boger yielded satisfactory results, it would be worth investigating if other more recent phenomenological models, such as the one proposed by Coussot *et al.* (2002b) could apply in the case of these suspensions.

III. CONCLUSION

It was observed that bentonite dispersions exhibit a time-dependent non-Newtonian behavior. In addition to the solid fraction, the major factors of the rheological properties in the dispersion are the shearing value and duration, the rest time preceding the measurements, and the structural state of the dispersion. The Herschel–Bulkley model, whose parameters are concentration dependent, was found to correlate well with the behavior of bentonite suspensions. The yield stress and consistency increase with concentration while the flow index remains constant.

The effect of bentonite concentration on structure buildup and breakdown was investigated. In order to take into account the structural evolution of the suspensions, the

TABLE IV. Values of η_0/η_e at different constant shear rates for the bentonite suspensions.

| ϕ | Shear rate (s^{-1}) | | | | | |
|--------|-------------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| | 0.03 | 0.08 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 |
| | η_0/η_e | | | | | |
| 0.06 | 3.0 | 3.0 | 2.9 | 3.4 | 3.8 | 4.1 |
| 0.08 | 2.1 | 2.3 | 2.4 | 3.1 | 2.5 | 3.3 |
| 0.10 | 1.7 | 2.9 | 3.1 | 4.2 | 5.4 | |

rheological law was modified by the introduction of the phenomenological model of Tiu and Boger derived from the Moore kinetics evolution. It was interesting to prove that even if the Tiu and Boger model was initially developed and applied to food products (mayonnaise), it yielded satisfactory results with bentonite suspensions. In our literature review, no other examples of such an application were found. The behavior laws and kinetics evolution were established through the determination of structure deconstruction and reorganization rates values. The structure parameters were found to be dependent on the clay concentration, providing evidence that the scale characteristic times of the buildup and breakdown processes are concentration dependent.

References

- Akhatov, I. S. H., M. M. Khasanov, and I. G. Khusainov, "Movement stability analysis of a pipe string in a thixotropic fluid," *J. Eng. Phys. Thermophys.* **66**, 353–359 (1994).
- Arroyo, F. J., F. Carrique, M. L. Jiménez-Olivares, and A. V. Delgado, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions," *J. Colloid Interface Sci.* **229**, 118–122 (2000).
- Barnes, H. A., "Thixotropy, A review," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **70**, 1–33 (1997).
- Bekkour, K., and N. Kherfellah, "Linear viscoelastic behavior of bentonite-water suspensions," *Appl. Rheol.* **12**, 234–240 (2002).
- Benna, M., N. Kbir-Arighuib, A. Magnin, and F. Bergaya, "Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions," *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 442–455 (1999).
- Besq, A., C. Malfoy, A. Pantet, P. Monnet, and D. Righi, "Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds," *Appl. Clay Sci.* **23**, 275–286 (2003).
- Bonn, D., J. Meunier, O. Greffier, A. Al-Kahwaji, and H. Kellay, "Bistability in non-Newtonian flow: Rheology of lyotropic liquid crystals," *Phys. Rev. E* **58**, 2115–2118 (1998).
- Bonn, D., P. Coussot, H. T. Huynh, F. Bertrand, and G. Debréas, "Rheology of soft glassy materials," *Europhys. Lett.* **59**, 786–792 (2002).
- Chan Man Fong, C. F., G. Turcotte, and D. De Kee, "Modeling steady and transient rheological properties," *J. Food. Eng.* **27**, 63–70 (1996).
- Chen, L. B., B. J. Ackerson, and C. F. Zukoski, "Rheological consequences of microstructural transitions in colloidal crystals," *J. Rheol.* **38**, 193–216 (1994).
- Cheng, D. C.-H., "Characterisation of thixotropy revisited," *Rheol. Acta* **42**, 372–382 (2003).
- Cheng, D. C.-H., "Thixotropy," *Int. J. Cosmet. Sci.* **9**, 151–191 (1987).
- Cheng, D. C.-H., "A differential form of constitutive relation for thixotropy," *Rheol. Acta* **12**, 228–233 (1973).
- Cheng, D. C.-H., and F. Evans, "Phenomenological characterisation of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids," *Br. J. Appl. Phys.* **16**, 1599–1617 (1965).
- Clark, C. R., and L. G. Carter, "Mud displacement with cement slurries," *JPT, J. Pet. Technol.* **25**, 775–783 (1973).
- Coussot, P., Q. D. Nguyen, N. T. Huynh, and D. Bonn, "Viscosity bifurcation in thixotropic yielding fluids," *J. Rheol.* **46**, 573–589 (2002a).
- Coussot, P., Q. D. Nguyen, H. T. Huynh, and D. Bonn, "Avalanche behavior in yield stress fluids," *Phys. Rev. Lett.* **88**, 175501 (2002b).
- Coussot, P., and J. M. Piau, "On the behavior of fine mud suspensions," *Rheol. Acta* **33**, 175–184 (1994).
- Coussot, P., A. I. Leonov, and J. M. Piau, "Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **46**, 179–217 (1993).
- Dananaj, I., J. Frankovská, and I. Janotka, "The influence of smectite content on microstructure and geotechnical properties of calcium and sodium bentonites," *Appl. Clay Sci.* **28**, 223–232 (2005).
- Dellisanti, F., and G. Valdré, "Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite," *Appl. Clay Sci.* **28**, 233–244 (2005).
- De Waele, A., "Viscosimetry and Plastometry," *Appl. Clay Sci.* **6**, 33–69 (1993).

- Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo, and F. González-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. I: Rheological properties and interparticle energy of interaction," *J. Colloid Interface Sci.* **229**, 107–117 (2000).
- Ferguson, J., and Z. Kemplowski, *Applied Rheology* (Elsevier, New York, 1991).
- Gao, D., R. B. Heimann, M. C. Williams, L. T. Wardhaugh, and M. Muhammad, "Rheological properties of poly(acrylamide)-bentonite composite hydrogels," *J. Mater. Sci.* **34**, 1543–1552 (1999).
- Grandjean, J., "Note: Water sites at a clay interface," *J. Colloid Interface Sci.* **185**, 554–556 (1997).
- Herschel, W. H., and R. Bulkley, "Consistency measurements of rubber benzene solutions," *Kolloid-Z.* **39**, 291–300 (1926), in German.
- Holdsworth, S. D., "Rheological models used for the prediction of the flow of food products: literature review," *Trans. Inst. Chem. Eng., Part A* **71**, 139–179 (1993).
- Kemplowski, Z., and J. Petera, "A generalized rheological model of thixotropic materials," *Rheol. Acta* **19**, 529–538 (1980).
- Laribi, S., J. M. Feureau, J. L. Grossiord, and N. Kbir-Arighuib, "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays," *Rheol. Acta* **44**, 262–269 (2005).
- Leider, P. L., "Squeezing flow between parallel plates. II: Experimental results," *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **13**, 342–346 (1974).
- Leider, P. L., and R. B. Bird, "Squeezing flow between parallel plates. I: Theoretical analysis," *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **13**, 336–341 (1974).
- Luckham, P. F., and S. Rossi, "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions," *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 43–92 (1999).
- Magnin, A., and J. M. Piau, "Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **36**, 85–108 (1990).
- Mewis, J., "Thixotropy-A general review," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **6**, 1–20 (1979).
- Moore, F., "The rheology of ceramic slips and bodies," *Trans. Br. Ceram. Soc.* **58**, 470–494 (1959).
- Mujumdar, A., A. N. Beris, and A. B. Metzner, "Transient phenomena in thixotropic systems," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **102**, 157–178 (2002).
- Ostwald, W., "About the rate function of the viscosity of dispersed systems," *Kolloid-Z.* **36**, 99–117 (1925), in German.
- Persello, J., A. Magnin, J. Chang, J. M. Piau, and B. Cabane, "Flow of colloidal aqueous silica dispersions," *J. Rheol.* **38**, 1845–1870 (1994).
- Pignon, F., A. Magnin, and J. M. Piau, "Thixotropic behavior of clay dispersions. Combinations of stattering and rheometric techniques," *J. Rheol.* **42**, 1349–1373 (1998).
- Pignon, F., A. Magnin, J. M. Piau, B. Cabane, P. Lindner, and O. Diat, "Yield stress thixotropic clay suspension: Investigations of structure by light, neutron, and x-ray scattering," *Phys. Rev. E* **56**, 3281–3289 (1997).
- Pignon, F., A. Magnin, and J. M. Piau, "Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: Identification of flow regimes and rheometric consequences," *J. Rheol.* **40**, 573–587 (1996).
- Ramos-Tejada, M. M., A. Ontiveros, R. C. Plaza, A. V. Delgado, and J. D. G. Durán, "A rheological approach to the stability of humic/clay colloidal suspensions," *Rheol. Acta* **42**, 148–157 (2003).
- Ramos-Tejada, M. M., F. J. Arroyo, R. Perea, and J. D. G. Durán, "Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: Correlation between interparticle interaction and degree of flocculation," *J. Colloid Interface Sci.* **235**, 251–259 (2001a).
- Ramos-Tejada, M. M., J. de Vicente, A. Ontiveros, and J. D. G. Durán, "Effect of humic acid adsorption on the rheological properties of sodium montmorillonite suspensions," *J. Rheol.* **45**, 1159–1172 (2001b).
- Roussel, N., R. Le Roy, and P. Coussot, "Thixotropy modeling at local and macroscopic scales," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **117**, 85–95 (2004).
- Russel, W. B., "Review of the role of colloidal forces in the rheology of suspensions," *J. Rheol.* **24**, 287–317 (1980).
- Schmitt, L., G. Ghnassia, J. J. Bimbenet, and G. Cuvelier, "Flow properties of stirred yogurt: calculation of the pressure drop for a thixotropic fluid," *J. Food. Eng.* **37**, 367–388 (1998).
- Speers, R. A., M. A. Tung, and D. T. Williamson, "Rheological determination of peptizing agents in bentonite clays," *Rheol. Acta* **27**, 561–564 (1988).

- Suzuki, S., S. Prayongphan, Y. Ichikawa, and B. -G. Chae, "In situ observations of the swelling of bentonite aggregates in NaCl solution," *Appl. Clay Sci.* **29**, 89–98 (2005).
- Tiu, C., and D. V. Boger, "Complete rheological characterization of time-dependent food products," *J. Texture Stud.* **5**, 329–338 (1974).
- Tombácz, E., and M. Szekeres, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes," *Appl. Clay Sci.* **27**, 75–94 (2004).
- Tsenoglou, C., "Scaling concepts in suspension rheology," *J. Rheol.* **34**, 15–24 (1990).
- Van Olphen, H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry* (Wiley, New York, 1977).
- Wissbrun, K. F., in "*Transient rheometry*", *Rheological Measurements*, A. A. Collyer and D. W. Clegg, eds, 2nd ed. (Chapman and Hall, London, 1998).
- Yoshimura, A., and R. K. Prud'homme, "Wall slip corrections for Couette and parallel disk viscometers," *J. Rheol.* **32**, 53–67 (1988).

[signalement bibliographique ajouté par : ULP – SCD – Service des thèses électroniques]

Adel Benchabane, Karim Bekkour.

Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions.

Rheologica Acta 45, 425-434 (2006)

Pages 425-434 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur /

<http://www.springerlink.com/content/pl75171340130602/fulltext.pdf>

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr.

Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères

Résumé : L'objectif de ce travail est d'établir une synthèse bibliographique sur la microstructure, la caractérisation colloïdale et rhéologique des suspensions de bentonite sans et avec l'ajout de polymères/tensioactifs ; d'aboutir à une caractérisation des propriétés rhéologiques de complexes argile-additif et de comprendre les mécanismes d'interactions entre les feuillets d'argile et le polymère. Les mesures rhéologiques, granulométriques et de diffraction par rayons X ont contribué à la compréhension du caractère rhéologique des mélanges eau-bentonite-polymères anioniques (CMC, SDS, xanthane) ainsi que la nature des interactions particule-particule et particule-additif. La partie modélisation a abouti à l'adoption du modèle de Tiu et Boger pour modéliser la thixotropie des suspensions de bentonite sans additif. Ainsi, un modèle original, avec des paramètres physiques, a été proposé pour une meilleure corrélation du comportement rhéologique des différents mélanges étudiés.

Mots clés

rhéologie, microstructure, suspension, argile-polymère, bentonite, CMC, xanthane, SDS

Rheological behavior study of a clay-polymer mixture: Effects of the polymer addition

Abstract: The aim of the present work is to establish a bibliographical synthesis on the microstructure, the colloidal and rheological characterization of bentonite suspensions with and without polymer/surfactant addition; to lead to a rheological characterization of clay-additive mixtures and to understand the interaction between the clay particles and polymer/surfactants. Different experimental measurements: rheology, particle sizing, and x-ray diffraction were used to study the rheological character of the water-bentonite-anionic additive mixtures (CMC, SDS, xanthane) as well as the nature of the particle-particle interactions and particle-additive. The modeling part led to the adoption of Tiu and Boger's model to predict the thixotropy of the bentonite suspensions without additive. Thus, a new model is proposed with physical parameters for a better correlation of the rheological behavior of the various studied mixtures.

Key words

rheology, microstructure, suspension, clay-polymer, bentonite, CMC, xanthan, SDS