

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



**LAVALEF**



Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Etude des dispersions de particules non Browniennes de féculé de Maïs en milieu salin**

Youcef BRAHMI

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI      Professeur, ENP

Mme Annie COLIN      Professeur, ESPCI

Présenté et soutenu publiquement le ( 05/09/2018)

**Composition du Jury :**

Présidente	Mme Fairouz Khalida KIES	MCA	ENP
Rapporteuses /Promotrices:	Mme Faroudja MOHELLEBI	Pr	ENP
	Mme Annie Colin	Pr	ESPCI, Paris
Examineur	M. Rabah BOUARAB	Pr	ENP
Examineur	M. Toudert AHMED-ZAID	Pr	ENP

**ENP 2018**



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



**LAVALEF**



Département : Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

**Etude des dispersions de particules non Browniennes de féculé de Maïs en milieu salin**

Youcef BRAHMI

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI      Professeur, ENP

Mme Annie COLIN      Professeur, ESPCI

Présenté et soutenu publiquement le ( 05/09/2018)

**Composition du Jury :**

Présidente	Mme Fairouz Khalida KIES	MCA	ENP
Rapporteuses /Promotrices:	Mme Faroudja MOHELLEBI	Pr	ENP
	Mme Annie Colin	Pr	ESPCI, Paris
Examineur	M. Rabah BOUARAB	Pr	ENP
Examineur	M. Toudert AHMED-ZAID	Pr	ENP

**ENP 2018**

# *Dédicaces*

***A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices.***

## ***A ma mère***

*Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et ton affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il le fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et de ma profonde estime. Puisse le tout puissant te donner santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour*

## ***A mon cher père***

*Tu as toujours été mon modèle de rôle et toujours été à mes côtés. Que ce travail traduise tous mes sentiments de respect et d'affection*

## ***A mes chers frères et sœurs et à ma grande famille***

*Pour leurs encouragements permanents, leurs soutiens le long de mon parcours. Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux allégués et le fruit de votre soutien infaillible.*

## ***A tous mes amis***

*Qui m'ont toujours encouragé et à qui je souhaite tant de succès notamment Rayane pour tout le soutien moral et les aides qu'elle m'a données durant tout mon parcours d'Ingénieur.*

*A mes camarades de Génie Chimique qui étaient une famille pour moi.*

*A tous mes enseignants pour leurs efforts que Dieu les récompense.*

# *Remerciements*

En préambule de ce mémoire, je remercie le bon Dieu de m'avoir guidé sur le chemin du savoir, ce bon Dieu qui m'a donné la patience et la persévérance durant ces longues années de formation et la force pour accomplir ce travail modeste.

En tout premier lieu, j'exprime mes profonds remerciements au Pre F. Mohellebi, mon encadreur pour l'aide compétente qu'elle m'a apportée, pour sa patience, sa disponibilité et pour la pertinence de ses remarques et de ses feedback.

J'exprime également ma profonde gratitude à ma tutrice Pre A. Colin pour ses conseils, ses orientations et sa pédagogie, pour m'avoir épaulé et soutenu dans l'aventure de ce mémoire ces quatre derniers mois qui sont mes premiers pas dans le monde de la recherche.

Je tiens à remercier Dre F. Kies de m'avoir accordé l'honneur d'être la présidente du jury et également Pr. R. Bouarab et Pr. T.Ahmed-Zaid de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail.

Je remercie très chaleureusement tous mes enseignants du Génie Chimique qui m'ont assuré une formation au-delà de mes attentes.

Je remercie vivement toute l'équipe du Département Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique qui m'a donné l'opportunité de faire mon stage de fin d'études à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de Paris.

Un énorme merci à toute l'équipe de l'école de la physique et de la chimie industrielle pour leur accueil, leur disponibilité, leurs aides et leur soutien dans la construction de ce projet.

A la fin, au terme de ces remerciements, je rends hommage à ma famille qui m'a accordé le soutien, qui sans eux je n'aurais jamais pu atteindre ce stade .A tous les gens qui m'ont épaulé moralement durant tout mon parcours.

## ملخص: دراسة السلوك الريولوجي لمستعلق غير براوني لنشاء الذرة في وسط ملحي

هذا العمل هو مساهمة تجريبية لدراسة السلوك الريولوجي لمستعلق مركز متكون من الجسيمات غير براونية: نشاء الذرة في مذيب نيوتوني: كلوريد السيزيوم. في هذا البحث نحن نركز على ظاهرتين تمت مواجهتهما في السوائل المركبة: عتبة التدفق وسلوك القص.

عند إجراء اختبارات المايكروسكوبية من أجل دراسة سلوك المستعلق، استطعنا التعرف على تأثير العديد من المعاملات (الوقت، التركيز، الهندسة وحجم الفجوة)، على السلوك الريولوجي للمستعلق التحقق من نموذج نظري (نموذج الانزلاق والدوران ل Guy في 2018). تظهر النتائج أن سماكة القص في نشاء الذرة هي نتيجة مباشرة لتوسع رينولدز. بالإضافة إلى ذلك، لا يمكننا تطبيق النموذج النظري مباشرة على هذا المستعلق، بل يجب تغيير بعض المعاملات التجريبية.

**الكلمات الدالة:** الريولوجيا، سماكة بالقص، التخفيف بالقص، عتبة التدفق، الضغط المحدد، قوة الضغط الشاقولية، النشاء، نشاء الذرة.

### **Abstract: The rheological behavior of non-Brownian suspension of cornstarch in saline environment**

This work is an experimental contribution to study the rheological behavior of concentric suspension of non-Brownian particles: cornstarch in a Newtonian solvent: cesium chloride. We focus on two phenomena encountered in complex fluids: the yield stress and the shear thickening.

By doing the macroscopic testes, we were able to study the influence of several parameters (time, concentration, geometry and gap size), on the suspension behavior. Then, a theoretical model is checked (Rolling/Sliding constraint-based approach to granular dispersion rheology elaborate by Guy and al. in 2018)

The results showed that the shear thickening in the cornstarch is a direct consequence of Reynolds dilatancy; However, we cannot apply the theoretical model directly on this suspension, only if we change some experimental parameters.

**Key words:** Rheology, Shear thickening, Shear thinning, Yield stress, Critical stress, Normal force, starch, cornstarch.

### **Résumé: Etude des dispersions de particules non Browniennes de féculé de Maïs en milieu salin**

Ce travail est une contribution expérimentale à l'étude du comportement rhéologique de suspensions concentrées de particules non browniennes de féculé de maïs dans un solvant newtonien de chlorure de césium. Cette recherche s'articule autour de deux aspects rencontrés chez les fluides complexes : le seuil d'écoulement et le seuil de rhéoépaississement.

Les essais, réalisés à l'échelle macroscopique, ont permis de voir l'influence de divers paramètres (le temps, la concentration, la géométrie et la taille de l'entrefer) sur le comportement rhéologique de ce type de suspension. Un modèle théorique récent a aussi été vérifié (modèles des contraintes de roulement et de glissement élaborés par Guy et al. en 2018). Les résultats ont montré que le rhéoépaississement de la suspension de féculé de maïs est une conséquence directe de la dilatançe de Reynolds. Par contre, les modèles théoriques ne sont pas assez performants sauf si nous faisons des changements au niveau de quelques paramètres expérimentaux.

**Mots clés :** Rhéologie, rhéoépaississement, rhéofluidification, seuil d'écoulement, contrainte critique, force normale, féculé de maïs, amidon.

## Tables des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale .....	14
Chapitre 1 : La rhéologie des fluides complexes .....	18
1.1. La rhéologie .....	19
1.1.1. Définition .....	19
1.2. Les fluides complexes .....	19
1.2.1. Viscosité de cisaillement.....	20
1.2.2. Contraintes et déformations dans un fluide .....	23
a. Tenseur de contraintes.....	23
b. Contraintes normales .....	25
c. Tenseur de déformations .....	26
d. Loi constitutive .....	27
e. Viscosité élongationnelle d'un liquide newtonien .....	28
1.2.3. Les suspensions browniennes .....	29
1.2.4. Les types de fluide selon la rhéologie .....	30
a. Fluides Newtoniens .....	30
b. Les fluides non newtoniens.....	31
b.1. Fluides non-newtoniens dont la viscosité dépend du temps .....	31
b.1.1. Les fluides thixotropes et anti- thixotropes.....	31
b.1.2. Les fluides viscoélastiques.....	32
b.2. Les fluides dont la viscosité dépend du taux de cisaillement .....	33
b.2.1. Les fluides rhéofluidifiants .....	33
b.2.2. Les fluides rhéoépaississants .....	33
b.2.3. Les fluides à seuil.....	42
1.3. Phénomènes pouvant influencer les mesures rhéologiques .....	43
1.3.1. La migration des particules .....	43
1.3.2. Glissement aux parois .....	44
1.3.3. L'évaporation.....	45
Chapitre 2 : L'amidon .....	46
2.1. Un bio polymère largement utilisé.....	47
2.2. Composition chimique de l'amidon .....	48
2.2.1 L'amylose .....	48
2.2.2 L'amylopectine .....	49
2.3. Structure granulaire de l'amidon .....	51
2.4. Propriétés physiques de l'amidon.....	51
Chapitre 3: La rhéométrie .....	54
3.1. La rhéométrie classique ou macroscopique .....	55

3.1.1. Géométrie de Couette cylindrique .....	56
3.1.2. Géométrie Plan- Plan .....	57
3.1.3. Géométrie Cône-Plan .....	58
3.2. Avantages et Inconvénient des différentes géométries .....	58
3.3. Caractéristiques des géométries et procédures d'essai utilisées dans le cadre de ce travail. .....	60
3.3.1. Géométries utilisées .....	60
3.3.2. Différentes procédures d'essai.....	60
a. Essai de rampe d'écoulement .....	60
b. Essai palier de contrainte .....	60
c. Essai de fluage-recouvrance.....	60
d. Essai Peak Hold.....	61
e. Essai en mode oscillatoire .....	61
Chapitre 4 : Caractéristiques des matières utilisées et essais de rhéologie .....	63
4.1. Caractéristiques des matières utilisées.....	64
4.1.1. Mesure de la viscosité de la solution de CsCl <sub>(aq)</sub> 55 % en masse.....	64
4.1.2 Détermination de la taille et de la distribution volumique de taille des grains d'amidon.....	67
4.1.3. Influence du temps sur les mesures rhéologiques.....	68
a. Etude macroscopique .....	68
b. Absorption du solvant par l'amidon .....	68
c. Gonflement des grains d'amidon .....	71
4.2. Essais de rhéologie des suspensions de maïzena dans un fluide newtonien pour différentes fractions massiques .....	71
4.3. Etude de la rhéologie macroscopique d'une suspension concentrée d'amidon.....	74
4.3.1. Etude de l'effet de la géométrie sur le comportement rhéologique d'une suspension concentrée d'amidon.....	74
4.3.2. Mécanisme de la dilatance de Reynolds .....	76
a. Les contraintes normales $N_1$ et $N_2$ .....	77
b. Influence de la taille de l'entrefer .....	82
c. Nature du contact dans le régime d'épaississement.....	83
4.4 La contrainte de seuil .....	86
4.5. Vérification du modèle de roulement/glisement basé sur les contraintes de Guy et al. (2018) .....	90
4.5.1. Détermination de l'empilement aléatoire compact maximal .....	90
4.5.2 Vérification du modèle de Guy et al.(2018) .....	91
Conclusion générale.....	96
Références Bibliographiques .....	99



## Liste des tableaux

Tableau 2. 1 : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche (Guilbot et al., 1985).....	50
Tableau 3. 1: les avantages et les inconvénients des trois géométries citées (El Kissi et al 2006) .....	59
Tableau 4. 1: Masses des suspensions avant et après dégazage.....	72
Tableau 4. 2: Valeurs du taux de cisaillement critique pour les fractions massiques étudiées.	78
Tableau 4. 3: Valeurs de la déformation et des contraintes de seuil pour les fractions massiques étudiées.....	88
Tableau 4. 4: Valeurs considérées pour les contraintes caractéristiques A et B pour chaque fraction massique.....	92

## Liste des figures

Figure 1. 1: Profil de vitesse pour un écoulement de cisaillement simple d'un liquide newtonien entre deux plans .....	22
Figure 1. 2: (a) Composantes $\sigma_{yx}$ , $\sigma_{yy}$ , $\sigma_{yz}$ de la contrainte exercée sur une surface d'aire $dS$ dont la normale est orientée suivant $O_y$ (b) Détermination de la contrainte sur une surface d'aire $dS$ de normale $n$ d'orientation quelconque (Coussot et al.,1999).....	24
Figure 1. 3: Effet Weissenberg : Remontée d'un liquide polymérique le long d'un cylindre plongé dans un bain et mis en rotation (Ancey, 2018).....	26
Figure 1. 4: Gonflement en sortie de filière. A une vitesse critique $V_c$ en sortie, le gonflement est différé (Joseph, 1990) .....	26
Figure 1. 5: Élongation d'un élément de fluide dans la direction $x$ (Huang, 2006).....	28
Figure 1. 6: Evolution de la viscosité d'un fluide thixotrope en fonction du temps.....	32
Figure 1. 7: Allure de l'écoulement pour un fluide rhéofluidifiant. ....	33
Figure 1. 8: Courbes expérimentales de la viscosité d'une suspension constituée de fécule de maïs dans une solution à 85% de glycérol et 15% d'eau en poids, avec différentes fractions massiques $\phi_m$ , en fonction de la contrainte appliquée (Brown et Jaeger, 2014) .....	34
Figure 1. 9: Image de la configuration, en temps réel, d'une suspension concentrée visualisée par un microscope confocal à grande vitesse. Les différentes couleurs représentent les groupes de particules (Cheng, 2011) .....	35
Figure 1. 10: Schéma du roulement et du glissement des particules dans une suspension soumise sous un cisaillement (Guy et al., 2018). ....	37
Figure 1. 11 : Variation de la viscosité et des paramètres en fonction de $\sigma_A/\sigma_b$ ; (a,b) Classe1 avec $\alpha = \beta = 1$ ; (c, d) classe 3a avec $\alpha = 1, \beta = 1$ ; (e, f) classe 3b, $\alpha = 1, \beta = 1$ à des différentes valeurs de $\sigma_A/\sigma_b$ ; 0,4 (violet) ; 0,45 (vert) ; 0,55 (cyan) ; 0,65 (orange) et 0,8 (jaune)(Guy et al. 2018). ....	39
Figure 1. 12 : (a): Viscosité des argiles A :9 $\mu\text{m}$ et B :0,7 $\mu\text{m}$ à différents rapports de mélange en fonction du taux de cisaillement à une teneur en solides ( 44% en volume). (b): Viscosité des mélanges de carbonate de calcium à 48% en volume en fonction du taux de cisaillement. Argile A: 12 $\mu\text{m}$ ; Argile B 0,65 $\mu\text{m}$ . (Barnes, 1989). ....	40
Figure 1. 13: a) Retarder l'épaississement de cisaillement en augmentant la force répulsive à court terme entre les particules. ; b) Augmentation de l'intensité du cisaillement-épaississement en augmentant le coefficient de frottement inter particulaire (Bergenholtz et al., 2002 ; Chatte, 2017 ).....	41
Figure 1. 14: Allure des écoulements pour des fluides à seuil. ....	42
Figure 1. 15: Glissement aux parois dans un écoulement dans une géométrie de plan parallèle .....	44
Figure 2. 1: Production mondiale d'amidon issu de différentes origines botaniques (Angelier et al.,2004).....	47
Figure 2. 2: Secteurs d'application de l'amidon (exprimé en % par rapport à la réserve totale d'amidon) (Flexnews, Starch, 2008). ....	48
Figure 2. 3: Schéma d'une molécule d'amylose (Buléon et al., 1990). ....	49
Figure 2. 4 : a: Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine (1) régions amorphes, (2) régions cristallines. b: Structure chimique de l'amylopectine (Robin et al., 1974; Buléon et al., 1990).....	50

Figure 2. 5 : Structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation ; grain entier, alternance de zones cristallines et amorphes, structure des unités cristallines « bloklet » (Gallant et al., 1997).....	51
Figure 2. 6: Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon (Buléon et al. (1990).....	52
Figure 3. 1: Schéma du dispositif expérimental utilisé. ....	55
Figure 3. 2: Géométrie Couette à cylindres coaxiaux. ....	56
Figure 3. 3:Géométrie à disques parallèles ou plan-plan. ....	57
Figure 3. 4: Rhéomètre à géométrie cône plan ( Bounoua, 2016). ....	58
Figure 4. 1: Variation de la viscosité du CsCl aqueux à 55 % en masse en fonction du taux de cisaillement en géométrie de couette .....	64
Figure 4. 2: Schéma de l'installation de mesure de la viscosité de la solution de CsCl (55% en masse).....	65
Figure 4. 3: Schéma de l'écoulement dans les micro-canaux.....	65
Figure 4. 4: Photo de l'écoulement des deux fluides (à gauche la silicone et à droite le CsCl (55% en masse)) prise par le microscope optique.....	66
Figure 4. 5: Grains d'amidon de maïs en milieu CsCl aqueux à 55% en masse (grossissement x10).....	67
Figure 4. 6: Distribution granulométrique de l'échantillon d'amidon en milieu CsCl aqueux ( 55% en masse).....	67
Figure 4. 7:Variation de la viscosité de la suspension d'amidon à 40% en milieu CsCl aqueux ( 55% en masse) au cours de temps .....	68
Figure 4. 8: Photos Prises par microscopie optique sous excitation UV (grossissement X10) d'une suspension d'amidon au cours du temps : (a) après 10 minutes ; (b) après 16 heures ; (c) après 24 heures ; (d) après 48 heures ; (e) : après 3 jours ; (f) : après 4 jours. ....	69
Figure 4. 9: Photos Prises par microscopie optique sous excitation UV d'une suspension d'amidon: a) après lavage (grossissement x4); c) après lavage (grossissement x10) (b) après séchage (grossissement x4); et (d) après séchage (grossissement x10). ....	70
Figure 4. 10: Distribution volumique de la taille des grains d'amidon au cours du temps.....	71
Figure 4. 11: Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes fractions massiques dans une géométrie plan plan strié.....	72
Figure 4. 12: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour différentes fractions massiques dans une géométrie plan plan strié.....	73
Figure 4. 13: Variation des paramètres critiques en fonction de la fraction massique. ....	73
Figure 4. 14: Ejection de la matière pour des valeurs de la contrainte (ou du cisaillement) élevées. ....	74
Figure 4. 15: Variation de la viscosité d'une suspension d'amidon à 40% en masse pour différentes géométries : Couette, cône plan, Plan-plan strié et plan-plan acrylique avec un entrefer de 1 mm en fonction de la contrainte.....	75
Figure 4. 16 : Variation de la viscosité d'une suspension d'amidon à 40% en masse pour différentes géométries : Couette, cône plan, Plan-plan strié et plan-plan acrylique avec un entrefer de 1 mm en fonction de la contrainte.....	75
Figure 4. 17: (a) Expérience de la « Poire » (b) Mécanisme de la dilatance de Reynolds : déplacement relatif des grains .....	77

Figure 4. 18: Evolution des contraintes normales en fonction du taux de cisaillement pour différentes fractions massiques de suspensions d'amidon.....	77
Figure 4. 19: Variation des contraintes normales et de l'entrefer en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 1,5 rad.s-1. ....	79
Figure 4. 20: Photo des deux disques en fin de mesure. ....	79
Figure 4. 21: Variation du couple et de l'entrefer en fonction du temps. ....	80
Figure 4. 22: Evolution temporelle de l'entrefer en fonction de la vitesse de rotation.....	80
Figure 4. 23: Schéma de la suspension avec et sans matière en dehors pour une géométrie plan-plan. ....	81
Figure 4. 24 : Influence du surplus de la matière sur le phénomène de la dilatance.....	81
Figure 4. 25: Evolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement et de la taille de l'entrefer.....	82
Figure 4. 26: Evolution de la contrainte critique et du taux de cisaillement en fonction de la taille de l'entrefer.....	83
Figure 4. 27: Variation des contraintes normales et tangentielles en fonction du taux de cisaillement.....	84
Figure 4. 28: Evolution de la contrainte tangentielle en fonction de la contrainte normale de la suspension d'amidon à 40%.....	85
Figure 4. 29: Variation des forces tangentielles en fonction des forces normales de la suspension d'amidon à 40%. ....	86
Figure 4. 30: Variation de la viscosité en fonction de taux de cisaillement pour une suspension d'amidon à 35% en masse.....	87
Figure 4. 31: Variation des modules de stockage et de perte en fonction de la déformation... ..	87
Figure 4. 32: Variation de la contrainte en fonction de la déformation pour une fraction massique allant de 30 % à 41% .....	89
Figure 4. 33: Détermination de la fraction de RCP par la méthode de fit de Krieger Dougherty .....	91
Figure 4. 34: Evolution de $\eta$ et $\tau$ en fonction des contraintes.....	93
Figure 4. 35: Comparaison entre le modèle théorique de Guy et al. (2018) et les valeurs expérimentales obtenues avec une géométrie de plan-plan strié pour différentes fractions massiques. ....	94
Figure 4. 36: Fractions volumiques utilisées dans le calcul pour le modèle de Guy et al. (2018). ....	95
Figure 4. 37: : Comparaison entre le modèle théorique de Guy et al. (2018) et les valeurs expérimentales mesurées dans une géométrie de plan-plan strié pour différentes fractions massiques avec les fractions de jamming suivantes : $\phi_{AB} = 0,45$ ; $\phi_{AB} = 0,48$ , $\phi_{AB} = 0,515$ ; $\phi_{AB} = 0,35$ . $\phi_{AB} = 0,48$ , $\phi_{AB} = 0,515$ ; $\phi_{AB} = 0,35$ .Figure .....	95

## Liste des nomenclatures

Symbole	Signification	Unité
A	le rayon typique de la particule	m
C	La concentration	$\text{g.cm}^{-3}$
e	Entrefer	m
E	Module de Young	Pa
$F, F_N$	Force Normale	N
$\Delta F_t$	Force tangentielle	N
f	Forces extérieures	N
G'	Le module de	Pa
G''	Le module de perte	Pa
H	Hauteur	mm
$k_b$	la constante de Boltzmann	$\text{J.K}^{-1}$
M	Le couple	N.m
m	Masse de la suspension	g
$m_m$	Masse de la maïzena	g
$m_s$	Masse du solvant	g
$N_1$	La première contrainte normale	Pa
$N_2$	La deuxième contrainte normale	Pa
R,r	Rayon	mm
P	La pression	Pa
$Q_v$	Débit volumique	$\mu\text{L.min}^{-1}$
$v$	La vitesse d'écoulement	$\text{m.s}^{-1}$
$v_{app}$	la vitesse apparente mesurée par le rhéomètre	$\text{m.s}^{-1}$
$v_s$	La vitesse de glissement aux parois	$\text{m.s}^{-1}$
T	la température	K
t	Temps	s
$\mu$	Viscosité cinématique	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$\mu_{eff}$	Coefficient de frottement effectif	Sans unité

$\varepsilon$	La déformation	%
$\dot{\varepsilon}$	le taux d'élongation	s <sup>-1</sup>
$\rho$	La masse volumique	g.cm <sup>-3</sup>
$\sigma$	La contrainte de cisaillement	Pa
$\sigma_A$	La contrainte de début de glissement	Pa
$\sigma_B$	La contrainte de début de roulement	Pa
$\sigma_C$	La contrainte de cisaillement critique	Pa
$\gamma$	La déformation	%
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	s <sup>-1</sup>
$\gamma_c$	Taux de cisaillement critique	s <sup>-1</sup>
$\phi$	Fraction massique	%
$\phi_v$	Fraction volumique	%
$\phi_J$	Fraction volumique du blocage (jamming)	%
$\eta$	La viscosité de cisaillement	Pa.s
$\eta_s$	La viscosité du solvant	Pa.s
$\eta_{ext}$	La viscosité élongationnelle	Pa.s
$\Omega$	La vitesse de rotation	Rad.s <sup>-1</sup>
$f_{\bar{A}}$	La fraction de contact de glissement	Sans unité
$f_{\bar{B}}$	La fraction de contact de roulement	Sans unité

### Liste des abréviations

Abréviations	Significations
CST	Continuous shear thickening ( rhéoépaississement continue )
DST	Discontinuous shear thickening( rhéoépaississement discontinue )
J	Le jamming( blocage)
RCP	Random close packing (L'empilement aléatoire compact maximal)
RLP	Random loose packing (l'empilement aleatoire1 le plus lâche)
UV	Ultra violet

# **Introduction**

## **générale**



### Introduction

La nécessité de mieux comprendre les mécanismes qui régissent les écoulements de particules est d'autant plus grande qu'on rencontre les milieux dispersés dans de nombreuses applications industrielles et géophysiques. Alors que les fluides classiques sont bien modélisés par des équations de type Navier – Stokes, aucune description complète n'est à ce jour disponible pour modéliser correctement le comportement de milieux formés d'un mélange fluide – particules (Fall,2008).

Les suspensions, les émulsions et les matières pâteuses sont des matières que nous rencontrons dans la vie quotidienne. Elles sont utilisées dans les produits laitiers, les produits industriels agroalimentaires comme la mayonnaise et le ketchup mais aussi dans le domaine industriel où elles sont utilisées dans les boues de forage, les peintures et les produits cosmétiques. La plupart des produits de la consommation courante (peintures, cosmétiques, béton...) sont formés de constituants interagissant au niveau moléculaire. Du fait des couplages trans-échelles entre la physico-chimie des constituants, les microstructures qu'ils forment et les écoulements macroscopiques, la Rhéologie est un outil central dans le contexte de la compréhension des mécanismes d'écoulement de ces systèmes complexes.

La plupart de ces suspensions sont visqueuses et ont un comportement fluidifiant : leur viscosité diminue avec l'application d'un cisaillement. Si ce type de comportement est courant, il n'en est pas de même pour le caractère rhéoépaississant qui veut dire augmentation de la viscosité avec le taux de cisaillement. Cet épaississement peut, par exemple, causer des dégâts catastrophiques sur les machines industrielles tels que la détérioration des mixeurs. Lorsque la transformation vers une phase solide a lieu pendant le transport, des phénomènes de bouchage apparaissent. Ceci peut endommager les pompes. Ce phénomène est mal connu et son apparition continue à faire débat.

L'objectif principal de ce travail est de caractériser, par des essais expérimentaux, le comportement rhéologique de suspensions concentrées en fécule de maïs dont le caractère rhéoépaississant, bien marqué, est très connu et ce, afin d'émettre des hypothèses sur le comportement des particules d'amidon permettant d'expliquer l'ensemble des phénomènes rhéologiques se produisant dans ce genre de milieu.

Ce document est constitué de quatre chapitres.

- Le premier chapitre introduit quelques notions fondamentales sur la rhéologie des fluides complexes et notamment sur les suspensions concentrées,
- Le deuxième chapitre a trait à la description, en terme notamment de composition, de l'amidon utilise dans le cadre de cette étude,

- Le troisième chapitre de ce document porte sur la méthodologie utilisée pour réaliser la partie expérimentale,
- Le quatrième chapitre relate l'étude rhéologique du comportement de suspensions de fécule de maïs.

**Partie 1 :**

**Revue  
Bibliographique**

**Chapitre 1 :**  
**La rhéologie des**  
**fluides**  
**complexes**

## 1. Rhéologie des fluides complexes

La plupart des produits de grande consommation sont aujourd'hui des produits formulés, c'est à dire des mélanges complexes de constituants tels que macromolécules, lipides, minéraux, vitamines, arômes, épaississants... , avec des applications qui se situent dans des domaines très variés tels que l'agro-alimentaire, la cosmétique, la pharmacie, la détergence,... La diversité des propriétés fonctionnelles de ces constituants, les propriétés physico-chimiques des mélanges et les procédés industriels mis en œuvre pour leur préparation permettent de préparer une gamme de produits formulés dont les propriétés d'usage répondent à la demande des consommateurs. En plus, la plupart de ces produits sont formés de constituants qui interagissent au niveau moléculaire , interactions pouvant produire la formation de structures particulières dont le mécanisme dynamique d'agrégation ou de séparation représente des enjeux considérables quant à la compréhension de leur comportement sous écoulement. En conséquence, du fait de ces couplages trans-échelles entre la physico-chimie des constituants, les microstructures qu'ils forment et les écoulements macroscopiques, la rhéologie est un outil central dans le contexte de l'élaboration de ces produits complexes (Fall,2008).

### 1.1. La rhéologie

#### 1.1.1. Définition

Le terme rhéologie fut utilisé pour la première fois en 1928 par Eugene C. Bingham, un pionnier de la rhéologie (Steffe, 1996).

La rhéologie est la science qui étudie la déformation des matériaux lorsqu'ils subissent une contrainte mécanique. De façon plus générale, on pourrait dire qu'elle étudie les lois de l'écoulement des matériaux et la façon dont ils répondent à des contraintes mécaniques ( Lessard, 2005 ).

### 1.2. Les fluides complexes

Un fluide peut être dit complexe lorsqu'il possède une structure interne de taille caractéristique comprise entre l'échelle moléculaire et celle de l'échantillon. Ces tailles mésoscopiques confèrent aux fluides une microstructure qui va leur donner des propriétés très particulières et parfois très surprenantes. Ces propriétés sont intermédiaires entre celles d'un fluide simple et du solide purement élastique. Du fait de leurs propriétés particulières, ces produits interviennent dans la vie quotidienne, mais également comme produits finis ou intermédiaires dans la plupart des industries de procédés. Citer tous les secteurs industriels dans lesquels des fluides complexes sont mis en œuvre est un défi. Cependant, des industries lourdes aux industries les plus fines, les domaines les plus particulièrement concernés sont : les boues de forage dans

l'exploitation de gisements pétroliers, les ciments et mortiers, le traitement de minerais en métallurgie extractive, les polymères fondus, les pâtes à papier, les mastics, les peintures et vernis, les industries alimentaires (ketchup, mayonnaise...), cosmétiques et pharmaceutiques. En fait, les fluides complexes appartiennent à deux grandes familles. Celle des systèmes macromoléculaires complexes et celle des suspensions de particules concentrées dont les émulsions et les mousses. Les systèmes moléculaires sont des systèmes de taille microscopique construits à partir d'interactions moléculaires fortes (cristaux liquides, micelles) ou de véritables liaisons chimiques (polymères). Les suspensions ou dispersions concentrées de particules sont constituées d'une phase généralement solide (les particules) dispersée dans une autre, qui elle est liquide. Les émulsions sont un cas particulier où les deux phases, de consistance différente, sont liquides (Fall, 2008).

### **1.2.1. Viscosité de cisaillement**

Notre vie de tous les jours nous amène à manipuler des fluides de toutes sortes tels que les mousses, les crèmes, les savons, les vernis, les peintures, les sauces, les soupes, les compotes, les gelées, etc. Leur fluidité ou à l'inverse leur viscosité varie d'un matériau à un autre et conditionne leur réponse aux sollicitations qu'on leur impose. D'autres facteurs conditionnent la façon dont un fluide s'écoule. il y a d'abord les efforts appliqués par l'extérieur au fluide. Ils sont de deux types : les forces exercées par le biais d'un contact direct avec le fluide, c'est par exemple le cas lorsqu'on malaxe une pâte ; les forces exercées à distance sans contact direct telles que la gravité qui est à l'origine des écoulements à surface libre de fluides naturels sur des terrains pentus. Ensuite, pour déterminer précisément la manière dont le fluide s'écoule, il faut aussi prendre en compte l'état du fluide en termes de vitesse et de position au moment où l'on commence à appliquer ces efforts. On pourrait s'attendre alors à ce que les caractéristiques des écoulements de fluides différents, soumis à des actions extérieures et dans des conditions initiales identiques, soient les mêmes. Il n'en est rien car la viscosité du fluide module ses réactions vis-à-vis des actions extérieures. Cette viscosité est donc une propriété intrinsèque du fluide (Lessard, 2005). La viscosité est une mesure des frictions internes d'un fluide. Cette friction apparaît lorsqu'une tranche de fluide doit se déplacer par rapport à une autre tranche. Plus importante est la friction, plus importante est la force nécessaire pour provoquer ce mouvement, qui est appelé cisaillement. Le cisaillement apparaît dès qu'un fluide est physiquement déplacé, comme en versant, pulvérisant, mélangeant, etc. Les fluides fortement visqueux nécessitent donc plus de force pour se déplacer que les substances moins visqueuses.

Les expériences de Robert Hooke en 1678 ont mené à la loi qui porte son nom et qui constitue une équation constitutive pour un solide élastique, pour de petites déformations. Cette loi exprime que la force de traction est proportionnelle à la déformation (équation 1.1).

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (1.1)$$

Avec

$\sigma$ : La contrainte de traction appliquée (Pa),

$\varepsilon$ : La déformation relative, définie comme étant l'allongement du solide divisée par sa longueur initiale (%),

E: Le module de Young ou module élastique longitudinal (Pa). C'est une propriété intrinsèque au solide.

Isaac Newton (1687), dans ses *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, exprime la viscosité, pour le cas des fluides visqueux, par le biais de l'équation 1.2.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.2)$$

La contrainte appliquée est proportionnelle au gradient de vitesse et le coefficient de proportionnalité est la viscosité.

Avec

$\sigma$ : La contrainte de cisaillement (Pa),

$\dot{\gamma}$ : Le gradient de vitesse dans l'épaisseur du fluide ( $s^{-1}$ ),

$\eta$ : La viscosité dynamique (Pa.s).

L'unité de la viscosité dynamique est parfois appelée Poiseuille (1 Poiseuille = 1 Pa.s = 1 kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). Dans le système CGS (centimètre, gramme, seconde), la viscosité dynamique s'exprime en Poise (1 Poise = 0,1 Poiseuille = 0,1 Pa.s).

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

La viscosité cinématique est définie comme le rapport entre la viscosité dynamique et la masse volumique du fluide (équation 1.3).  $\mu$  joue le rôle d'un coefficient de diffusion de la quantité de mouvement à travers les différentes couches de fluides qui glissent imparfaitement les unes par rapport aux autres lors de l'écoulement.

$$\mu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1.3)$$

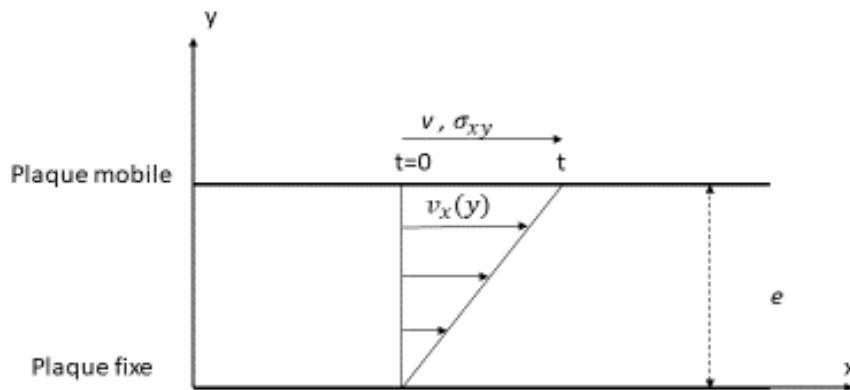
Avec

$\mu$ : La viscosité cinématique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$\eta$ : La viscosité dynamique ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ),

$\rho$ : La masse volumique du fluide ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Pour mieux cerner la signification physique de l'équation 1.2, prenons le cas d'un liquide entre deux plans parallèles, le plan inférieur étant fixe (figure 1.1). Si l'on exerce une contrainte  $\sigma$  sur le plan supérieur, ce dernier se déplacera à une vitesse  $V$  selon une direction perpendiculaire à l'axe OY. On parle, pour une telle configuration, de géométrie plan-plan ou de Couette plan.



**Figure 1. 1: Profil de vitesse pour un écoulement de cisaillement simple d'un liquide newtonien entre deux plans .**

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

La déformation  $\gamma$  (équation 1.4) est le rapport entre la longueur parcourue  $l(t)$  par un élément de liquide du plan supérieur et l'épaisseur  $e$  entre les deux plaques (épaisseur appelée entrefer) (Huang, 2007).

$$\gamma = \frac{l(t)}{e} \quad (1.4)$$



Une autre grandeur physique plus pertinente est la déformation par unité de temps que l'on appelle taux de déformation ou taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  donné par l'équation 1.5.

$$\dot{\gamma} = \frac{V}{e} \quad (1.5)$$

Avec

V: La vitesse du plan supérieur (cm.s<sup>-1</sup>),

e: L'épaisseur entre les deux plaques (cm).

Pour un liquide composé d'une couche infiniment mince, le taux de cisaillement est défini par la relation 1.6.

$$\sigma_{xy} = \eta(\dot{\gamma}) \frac{\partial v_x}{\partial y}(y) \quad (1.6)$$

Pour un fluide quelconque, la structure interne du fluide peut être responsable d'une dépendance de la viscosité vis-à-vis taux de cisaillement. Dans ce cas, nous avons (équation 1.7):

$$\sigma_{xy} = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (1.7)$$

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

## 1.2.2. Contraintes et déformations dans un fluide

### a. Tenseur de contraintes

Il est possible de classer les forces qui s'exercent sur un élément de fluide de volume dV en deux catégories selon leurs portées:

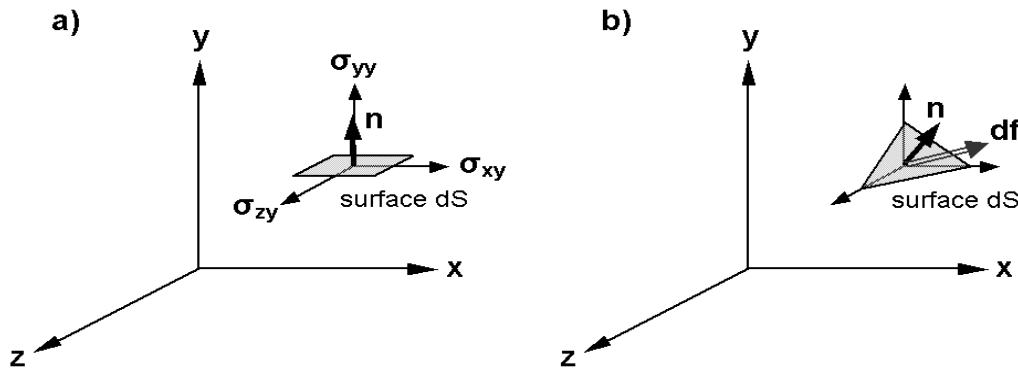
- Les forces en volume qui sont des forces à longues portées (gravité, forces électriques, magnétiques). Par exemple, la gravité s'exerce sur des distances très grandes devant les dimensions moléculaires et de fait la force de gravité sur un élément de volume est proportionnelle à son volume,
- Les forces de surfaces à courtes portées dont l'origine est dans les interactions moléculaires qui assurent la cohésion du liquide. Ces interactions à courtes portées ne vont concerner qu'une mince couche externe sur un élément de volume donné. La force globale exercée par ces interactions est proportionnelle à l'aire de la surface limitant l'élément de fluide et est indépendante de son volume.

Soit un élément de surface dS placé à l'horizontale de normale unité\*  $\mathbf{n}^*$  ( figure 1.2.a).

Une contrainte  $\sigma$  appliquée à cette surface peut être décomposée en trois composantes suivant les axes x, y et z : ce sont respectivement  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{yy}$  et  $\sigma_{zy}$ .

Pour une force  $df$  de direction quelconque appliquée à la surface  $dS$  de normale  $n$  (figure 1.2.b), la contrainte  $\sigma_n$  appliquée à  $dS$  s'écrira (équation 1.8):

$$\sigma = \sigma \cdot n = \frac{df}{dS} \quad (1.8)$$



**Figure 1. 2: (a) Composantes  $\sigma_{yx}$ ,  $\sigma_{yy}$ ,  $\sigma_{yz}$  de la contrainte exercée sur une surface d'aire  $dS$  dont la normale est orientée suivant  $O_y$  (b) Détermination de la contrainte sur une surface d'aire  $dS$  de normale  $n$  d'orientation quelconque (Coussot et al.,1999)**

En utilisant la notation matricielle, nous avons (équation 1.9) :

$$\sigma_n = \begin{pmatrix} \sigma_{xn} \\ \sigma_{yn} \\ \sigma_{zn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} = \frac{1}{dS} \begin{pmatrix} df_x \\ df_y \\ df_z \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

$\sigma$  est le tenseur total des contraintes ; il peut se décomposer sous la forme suivante (équation 1.10):

$$\sigma_{ij} = \tau_{ij} - p\delta_{ij} \quad (1.10)$$

$\tau$  est le tenseur des contraintes de viscosité lors du mouvement du fluide,  $p$  la pression hydrostatique et  $\delta$  le delta de Kronecker ( $\delta = \delta_{ij}$ , avec  $\delta_{ij} = 1$  si  $i = j$ , 0 si  $i \neq j$ ).

Le signe négatif de la pression traduit le fait que le fluide est en compression. Pour un fluide au repos, toutes les contraintes du tenseur sont nulles sauf les termes diagonaux. Nous aurons alors:  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = -p$ , le fluide étant uniquement soumis à la pression hydrostatique.

### **b. Contraintes normales**

Pour les contraintes de cisaillement, nous avons:  $\sigma_{ij}=\tau_{ij}$ ,  $i \neq j$ . Seules les composantes du tenseur total des contraintes sont mesurables expérimentalement (Huang, 2006).

Les différences de contraintes normales pour un écoulement de cisaillement simple (figure 1.1) s'écrivent (équations 1.11 et 1.12).

✓ *Première différence de contraintes normales*

$$N_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy} \quad (1.11)$$

✓ *Deuxième différence de contraintes normales.*

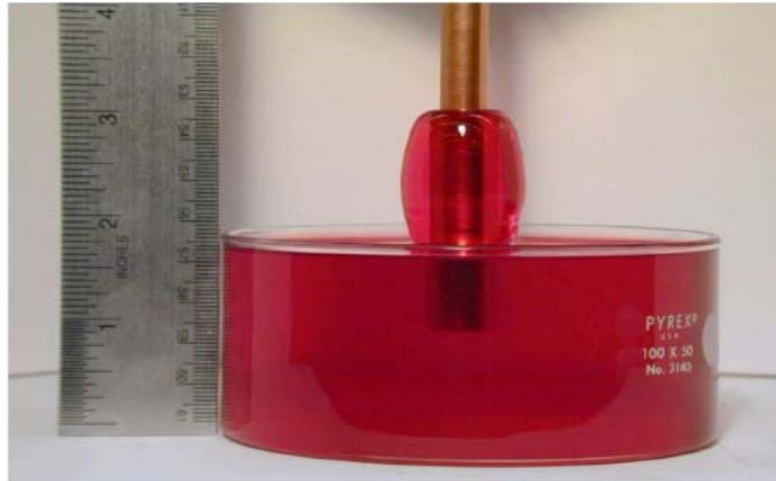
$$N_2 = \sigma_{yy} - \sigma_{zz} \quad (1.12)$$

Pour un fluide newtonien seule la contrainte tangentielle  $\sigma_{xy}$  est modifiée par l'écoulement, les contraintes normales restent isotropes. Cela se traduit par des différences de contraintes normales nulles.

Pour des fluides non newtoniens présentant des différences de contraintes normales, généralement,  $N_1$  est positif tandis que  $N_2$  est négatif.  $N_1$  est au moins une fois plus grand en ordre de grandeur que  $N_2$  (Bird et al, 1987; Larson, 1999).

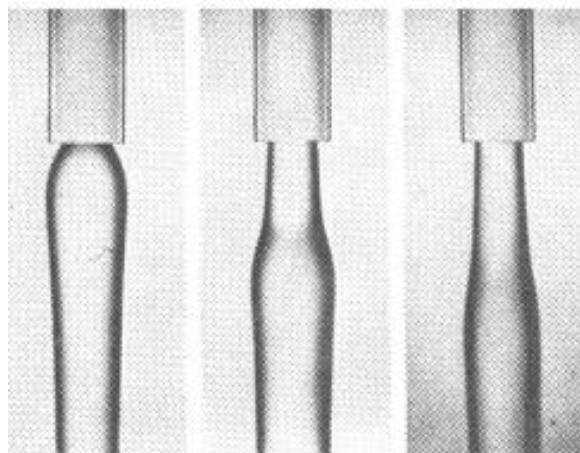
Cette différence de contraintes normales dans certains liquides non newtoniens est à l'origine de phénomènes tels que l'effet Weissenberg ou le gonflement de jets.

Un fluide newtonien mis en rotation a tendance à se creuser sous l'effet des forces centrifuges (Barnes et al., 1989), mais un liquide polymérique (constitué de longues chaînes de macromolécules) s'enroule autour du cylindre ( figure 1.3 ) comme s'il était aspiré (Lodge, 1964; Guyon et al., 2001; Ancy, 2018).



**Figure 1. 3: Effet Weissenberg : Remontée d'un liquide polymérique le long d'un cylindre plongé dans un bain et mis en rotation (Ancy, 2018).**

Autre phénomène observé : le gonflement en sortie de filière (figure 1.4). Celui-ci est attribué aux effets de contraintes normales développées par le cisaillement en amont.



**Figure 1. 4: Gonflement en sortie de filière. A une vitesse critique  $V_c$  en sortie, le gonflement est différé (Joseph, 1990).**

### c. Tenseur de déformations

L'étude d'un écoulement d'un fluide nécessite de déterminer la relation qui existe entre les contraintes, explicitées par le tenseur  $\tau$ , et les taux de déformation qui en résultent. Les déformations sont données par les coefficients du tenseur  $G$  des gradients de vitesse (équation 1.13) .

$$\mathbf{G} = G_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad (1.13)$$

Le tenseur  $\mathbf{G}$  peut être décomposé en une partie symétrique  $D_{ij}$  et en une partie antisymétrique  $W_{ij}$  (Guyon et al. 2001; Huang, 2006) (équation 1.14).  $D_{ij}$  est la somme de deux tenseurs : le tenseur diagonal  $t_{ij}$ , représentant la variation du volume des éléments du fluide (variation nulle pour un fluide incompressible) et le tenseur symétrique de trace nulle  $d_{ij}$ , traduisant les déformations des éléments du fluide, sans variation de volume .

$W_{ij}$  traduit la rotation en bloc des éléments du fluide (rotation dite pure ou solide).

$$G_{ij} = D_{ij} + w_{ij} \quad (1.14)$$

Mathématiquement  $D_{ij}$  et  $W_{ij}$  sont définis comme suit (équations 1.15 et 1.16):

$$D_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.15)$$

$$W_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad (1.16)$$

La rotation solide ne faisant pas intervenir d'interactions entre éléments voisins, elle n'est pas liée aux contraintes appliquées au fluide. On ne s'intéressera donc qu'à la partie symétrique de  $\mathbf{G}$  : le tenseur des déformations  $\mathbf{D} = D_{ij}$ , qui caractérise la déformation du fluide.

#### d. Loi constitutive

Pour résoudre complètement un problème d'écoulement, il est nécessaire de connaître :

- l'équation constitutive du fluide qui relie les contraintes et les déformations du fluide. C'est une équation qui relie donc les tenseurs  $\boldsymbol{\tau}$  et  $\mathbf{D}$ . Pour un fluide newtonien , cette équation est donnée par la relation 1.17 (Larson, 1999):

$$\boldsymbol{\tau} = 2\eta\mathbf{D} \quad (1.17)$$

- l'équation du mouvement pour un fluide compressible ou non (relation 1.18),

$$\rho \left( \frac{\delta \mathbf{v}}{\delta t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad } \mathbf{v} \right) = \text{div } \boldsymbol{\sigma} + \rho \cdot \mathbf{f} \quad (1.18)$$

Comme  $\text{div } \boldsymbol{\sigma} = \text{div } (\boldsymbol{\tau} - p \boldsymbol{\delta}) = \text{div } \boldsymbol{\tau} - \text{grad } p$ , l'équation 1.18 s'écrira sous la forme de la relation 1.19.

$$\rho \left( \frac{\delta \mathbf{v}}{\delta t} + \mathbf{v} \cdot \text{grad } \mathbf{v} \right) = - \text{grad } p + \text{div } \boldsymbol{\tau} + \rho \cdot \mathbf{f} \quad (1.19)$$

$\rho$  étant la masse volumique du fluide et  $\mathbf{f}$  les forces extérieures (gravitation, etc.) (Guyon et al., 2001).

- l'équation de continuité (relation 1.20):

$$\frac{\delta \rho}{\delta t} + \text{div}(\rho v) = 0 \quad (1.20)$$

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

- les conditions aux limites,

Dans le cas d'un fluide newtonien  $\text{div} \tau$  prend la forme suivante (équation 1.21) (Morrison, 2001):

$$\text{div} \tau = \eta \Delta v + \left( \zeta + \frac{\eta}{3} \right) \text{grad}(\text{div} v) \quad (1.21)$$

où  $\zeta$  est la viscosité de volume, dont les contraintes associées (termes diagonaux du tenseur  $\tau$ ) correspondent aux variations de volume par compression. Si de plus le fluide est incompressible ( $\text{div} v = 0$ ), nous obtenons :  $\text{div} \tau = \eta \Delta v$ . L'équation du mouvement pour un fluide newtonien incompressible, appelée équation de Navier-Stokes, prendra la forme suivante (équation 1.22).

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \text{grad})v \right) = -\text{grad} p + \eta \Delta v + \rho f \quad (1.22)$$

#### e. Viscosité élongationnelle d'un liquide newtonien

Un écoulement élongationnel est un écoulement dans lequel les éléments du fluide sont étirés sans rotation ni cisaillement. La figure 1.5 montre l'élongation simple d'un matériau dans la direction  $z$ .

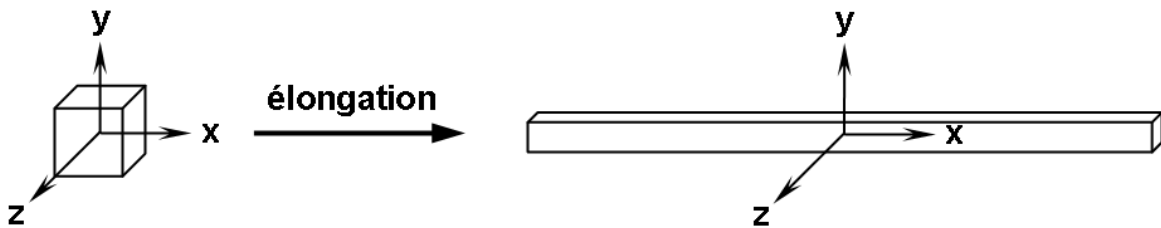


Figure 1. 5: Élongation d'un élément de fluide dans la direction  $x$  (Huang, 2006).

Pour ce type d'écoulement, de nouveaux termes ont été définis. Il s'agit notamment de l'élongation  $\varepsilon(t)$  qui représente la déformation temporaire de fluide dans une direction donnée et le taux d'élongation  $\dot{\varepsilon}(t)$  qui est l'équivalent du taux de cisaillement pour un écoulement cisailé.

L'élongation  $\varepsilon(t)$  et le taux d'élongation  $\dot{\varepsilon}(t)$  s'écrivent comme suit (équations 1.23 et 1.24):

$$\varepsilon(t) = \frac{x(t+dt) - x(t)}{x(t)} = \frac{dx}{x(t)} \quad (1.23)$$

$$\dot{\varepsilon}(t) = \frac{1}{dt} \left( \frac{dx}{x(t)} \right) \quad (1.24)$$

Comme  $v_x = \frac{dx}{dt}$  alors  $v_x = \dot{\epsilon}x$

Par symétrie,  $v_y = v_z$ . En tenant compte de l'équation de conservation pour un fluide incompressible ( $\text{div } \mathbf{v} = 0$ ), nous obtenons alors :

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

Le tenseur des déformations D (équation 1.15) peut s'écrire sous la forme matricielle suivante (relation 1.25)

$$D = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} \dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

Pour un fluide newtonien dont la loi constitutive est  $\tau = 2\eta D$ , le tenseur total des contraintes s'écrira sous la forme suivante (équation 1.26):

$$\tau = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2\eta\dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\eta\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\eta\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

La viscosité élongationnelle  $\eta_e$  est définie selon la relation 1.27.

$$\eta_e = \frac{\tau_{xx} - \tau_{zz}}{\dot{\epsilon}} \quad (1.27)$$

Pour un fluide newtonien,  $\eta_e$  est égale à (relation 1.28):

$$\eta_e = 3 \eta \quad (1.28)$$

Le coefficient de proportionnalité est appelé \*Rapport de Trouton\* ( $Tr$ ).

Pour un fluide non-newtonien, la viscosité élongationnelle dépend du taux d'élongation  $\dot{\epsilon}$ .

### 1.2.3. Les suspensions browniennes

On distingue deux types d'écoulement de suspensions suivant la taille des particules utilisées : les suspensions browniennes, où le mouvement brownien des particules est important, et les autres, où il peut être négligé devant les effets hydrodynamiques, le mouvement brownien, ou processus de Wiener, étant une description mathématique du mouvement aléatoire d'une « grosse » particule immergée dans un fluide et qui n'est soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les « petites » molécules du fluide environnant. Il en résulte un mouvement très irrégulier de la grosse particule, qui a été décrit pour la première fois en 1827 par le botaniste Robert Brown en observant des mouvements de particules à l'intérieur de grains de

pollen de *Clarkia pulchella* (une espèce de fleur sauvage nord-américaine), puis de diverses autres plantes.

Le nombre de Péclet ( $Pe$ ), défini comme le rapport entre la convection hydrodynamique et la diffusion brownienne, mesure l'importance relative de ces deux effets, et joue un rôle essentiel en rhéologie des suspensions. Il s'exprime de manière générale pour les sphères dures par la relation 1.29.

$$Pe = \frac{6\pi\eta\dot{\gamma}a^3}{k_bT} \quad (1.29)$$

Avec

$a$  : Le rayon typique de la particule (m),

$\eta$  : La viscosité du solvant ( $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ),

$\dot{\gamma}$  : Le taux de cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ ),

$k_b$  : La constante de Boltzmann ( $1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ),

$T$  : La température (K).

Cette expression (1.29) montre que le passage entre un comportement brownien ( $Pe \ll 1$ ) et non brownien ( $Pe \gg 1$ ) dépend à la fois du taux de cisaillement et de la taille des particules. Lorsque les particules sont browniennes, elles sont généralement soumises à des forces colloïdales (forces électrostatiques, de Van der Waals ou stériques) qui peuvent influencer la rhéologie.

## 1.2.4. Les types de fluide selon la rhéologie

### a. Fluides Newtoniens

D'après Barnes et al. (1989), un comportement newtonien est synonyme:

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



## **b. Les fluides non newtoniens**

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

Différentes catégories de fluides non-newtoniens existent et cela, suivant les caractéristiques qu'ils présentent.

### **b.1. Fluides non-newtoniens dont la viscosité dépend du temps**

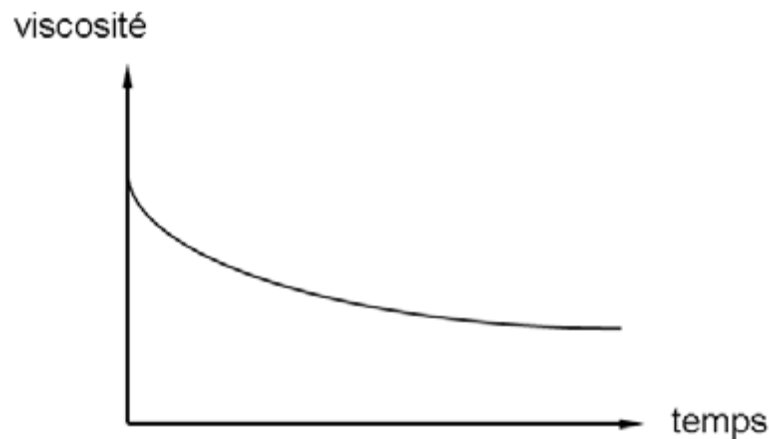
#### **b.1.1. Les fluides thixotropes et anti- thixotropes**

Les fluides thixotropes ont une viscosité qui diminue lorsqu'on applique un cisaillement constant ou une contrainte constante sur une durée de temps assez suffisante.

Ce phénomène est réversible i.e. lorsqu'on arrête l'application du cisaillement ou de la contrainte, la viscosité augmente au cours du temps.

Dans la suspension, plusieurs forces sont appliquées sur les molécules (collision, mouvement brownien, contrainte due à l'écoulement). La compétition entre ces forces-là crée des modifications dans les structures microscopiques. Lorsque la microstructure est détruite, la viscosité du fluide diminue. On parle alors de « rajeunissement ». Lorsque la microstructure se reforme, la viscosité augmente, on parle alors de « vieillissement ». Si le rajeunissement l'emporte sur le vieillissement, il y aura phénomène de thixotropie (Huang, 2006).

Une évolution typique de la viscosité en fonction du temps, pour un fluide thixotrope sous cisaillement, est représentée sur la figure 1.6.



**Figure 1. 6: Evolution de la viscosité d'un fluide thixotrope en fonction du temps.**

Les fluides thixotropes sont nombreux. Nous citerons, par exemple, les suspensions d'argiles, les peintures, les encres, les boues de forage, les crèmes cosmétiques ou pharmaceutiques, les produits alimentaires (yaourts, sauce tomate concentrée par exemple), le sang, les solutions concentrées de polymères, etc.

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

### **b.1.2. Les fluides viscoélastiques**

La viscoélasticité est un comportement non newtonien important (Christensen, 2003). Un fluide viscoélastique présente des caractéristiques tantôt d'un solide, tantôt d'un liquide, selon le temps de sollicitation auquel le matériau est soumis (Huang, 2006). Un exemple de fluide viscoélastique est la pâte de silicone (ou silly putty, conçu par James Wright en 1943) qui rebondit instantanément comme une balle élastique mais finit par s'étaler au bout de quelques minutes comme un fluide visqueux. Pour caractériser la nature d'un matériau et savoir si les effets élastiques vont apparaître, le nombre de Deborah  $D_e$  (équation 1.30) a été introduit par Marcus Reiner en 1964.

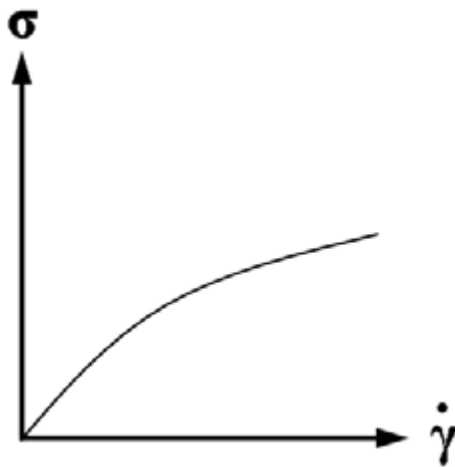
$$D_e = \frac{t_{relaxation}}{t_{sollicitation}} \quad (1.30)$$

Pour  $D_e \ll 1$ , le matériau se comporte comme un liquide. Pour  $D_e \gg 1$ , le matériau se comporte comme un solide.

## **b.2. Les fluides dont la viscosité dépend du taux de cisaillement**

### **b.2.1. Les fluides rhéofluidifiants**

Ces fluides ont une viscosité qui diminue lorsque le taux de cisaillement augmente. C'est le cas des fluides comme le sang, les shampooings, les jus de fruits concentrés, les encres d'imprimerie, les solutions de polymères de masse moléculaire élevée, les suspensions de particules solides, etc. Dans les solutions de polymères, cette diminution de viscosité est expliquée par la séparation puis l'alignement progressif de macromolécules enchevêtrées pendant l'écoulement. Dans les suspensions, la diminution de viscosité proviendrait de la destruction des structures de particules solides qui se sont formées (comme dans les peintures), et également, si les particules ne sont pas sphériques, de l'orientation de ces particules dans le sens de l'écoulement. Dans les émulsions, ce sont les gouttelettes sphériques qui se déforment et deviennent elliptiques (par exemple lors de la production industrielle de margarine). La figure 1.7 donne l'allure de l'écoulement pour un fluide rhéofluidifiant (Huang, 2006).



**Figure 1. 7: Allure de l'écoulement pour un fluide rhéofluidifiant.**

### **b.2.2. Les fluides rhéoépaississants**

Ces fluides voient leurs viscosités augmenter avec le taux de cisaillement. Le rhéoépaississement est beaucoup plus rarement observé que la rhéofluidification. Certaines suspensions concentrées (amidon de maïs par exemple) et le sable mouillé ont un comportement rhéoépaississant. Notons qu'un fluide peut être rhéoépaississant pour une certaine gamme de taux de cisaillement et rhéofluidifiant voire newtonien pour d'autres gammes (Barnes, 1989: Larson, 1999: Fermigier, 2004). Actuellement, on pense que le rhéoépaississement est dû à la

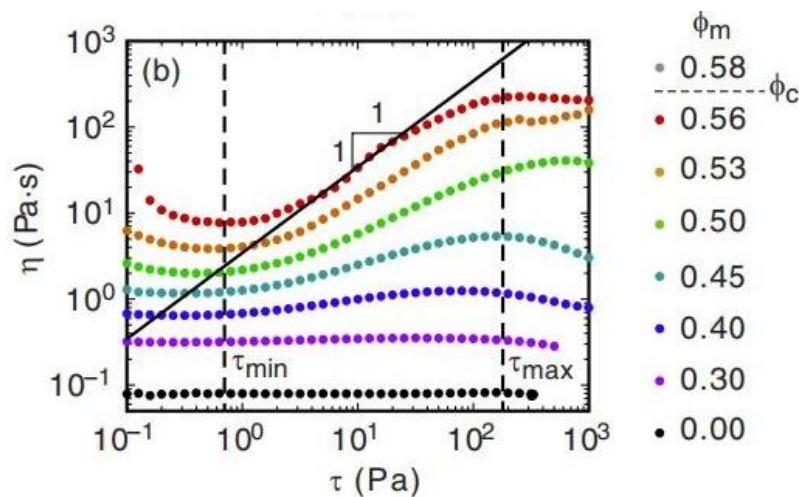
formation temporaire d'agrégats de particules sous cisaillement dont les conditions d'apparition peuvent différer suivant le type de suspensions (Larson, 1999).

Le rhéoépaississement a été observé pour la première fois par le phénomène de dilatance mis en évidence par l'expérience de Reynolds en 1885. Depuis, différentes théories ont été développées pour expliquer le phénomène de rhéoépaississement (Hoffmann, 1972; Maranzano, 2002; Mewis, 1979).

Il existe deux types de comportement rhéoépaississant :

- **Le rhéoépaississement continu (CST)**: La viscosité dépend de la concentration pour des fractions volumiques intermédiaires  $\phi < 0,4$ , l'augmentation de viscosité avec le cisaillement n'est pas grande, et elle devient de plus en plus grande lorsque la fraction augmente, et généralement cette augmentation commence à une contrainte minimale  $\tau_{\min}$  qui est légèrement indépendante de la fraction.

- **Le rhéoépaississement discontinu (DST)** : Ce type de rhéoépaississement commence après la zone de CST lorsque la fraction volumique est suffisamment grande. A une contrainte critique  $\tau_{\max}$ , la valeur de viscosité va subir une augmentation significative en faisant un saut discontinu. Un exemple de l'évolution de l'épaississement de la zone continue à la zone discontinue avec la fraction volumique est mis en évidence par la figure la figure 1.8.



**Figure 1. 8: Courbes expérimentales de la viscosité d'une suspension constituée de féculé de maïs dans une solution à 85% de glycérol et 15% d'eau en poids, avec différentes fractions massiques  $\phi_m$ , en fonction de la contrainte appliquée (Brown et Jaeger, 2014)**

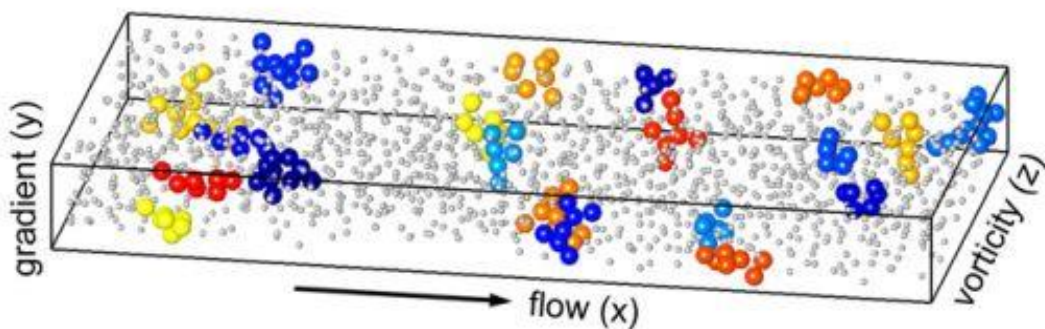
Les différents mécanismes d'épaississement proposés sont:

### - Ordre -désordre

Hoffman a suggéré que le rhéoépaississement résultait d'une transition d'un état ordonné à un état désordonné (transition ordre-désordre) dans lequel les interactions chaotiques entre particules étaient responsables d'une dissipation supplémentaire d'énergie (Hoffmann, 1972; Hoffmann, 1982). Depuis, plusieurs études (Chow and Zobowski, 1995, Bender and Wagner, 1996, Maranzano and Wagner, 2002) ont montré qu'un état ordonné n'était pas forcément observé avant le début du rhéoépaississement, et donc qu'un tel état n'était pas nécessaire au rhéoépaississement.

### -Hydro-cluster

On pense actuellement que le rhéoépaississement est dû à la formation temporaire d'agrégats de particules sous cisaillement (cluster, c'est-à-dire amas, en anglais). Plusieurs études expérimentales suggèrent la formation de telles structures, études utilisant des techniques différentes comme le dichroïsme, la diffusion de neutrons aux petits angles (Bender and Wagner, 1996; Maranzano and Wagner, 2002; Laun et al., 1997), ou la relaxation de contrainte à un échelon de cisaillement (Brien and Mackay, 2000). S'il semble que le rhéoépaississement implique toujours la formation d'amas de particules (figure 1.9), les conditions d'apparition de ces amas peuvent différer grandement suivant le type de suspensions, ceci en fonction de la nature des potentiels d'interactions répulsives entre particules (Larson, 1999; Cheng, 2011).



**Figure 1. 9: Image de la configuration, en temps réel, d'une suspension concentrée visualisée par un microscope confocal à grande vitesse. Les différentes couleurs représentent les groupes de particules (Cheng, 2011)**

Bien que ce point de vue purement hydrodynamique soit capable de décrire le flux et la rhéologie des suspensions modérément concentrées, il semble incapable d'expliquer le rhéoépaississement brutal observé dans des suspensions très concentrées soulevant ainsi la question de la validité de cette approche à des fractions de volume élevées. De plus, le DST est également observé dans des systèmes où la dépendance de la vitesse de cisaillement introduite

par l'échelle de force brownienne disparaît. Dans ce régime, une perspective purement hydrodynamique prédirait un taux de cisaillement et une rhéologie indépendante (Phung et al., 1996; Melrose et al., 2004; Brady et al., 1988). Plusieurs études confirment un impact des interactions et des frottements, sur les transitions du rhéoépaississement.

#### - **Modèle basé sur la friction**

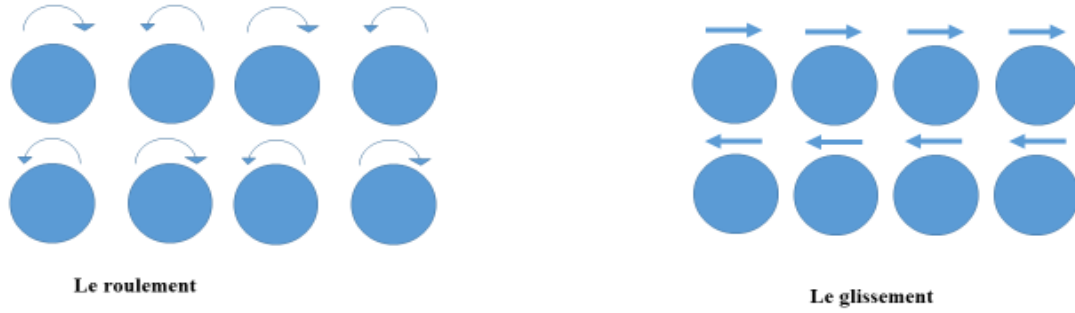
Actuellement plusieurs modèles proposent différentes fractions volumiques critiques permettant de décrire les différentes phases de l'écoulement d'une suspension (Cates et al., 2014; Mari et al. 2014; Wyart et al., 2014). C'est le cas du modèle de Cates et Wyart (2014) où les fractions volumiques sont régies par la nature des contacts entre les particules. Dans ce modèle les auteurs mettent en avant que le paramètre pertinent d'un écoulement est la force de répulsion  $P_{rep}$  à courte portée entre les grains soit la force qui permet aux particules de rester en contact lubrifié. Il faut alors comparer la pression que l'écoulement exerce sur les particules avec cette force de répulsion. On peut alors déterminer deux cas limites :

- $P < P_{rep}$  les contacts entre particules sont lubrifiés,
- $P > P_{rep}$  la pression subie par le système est plus importante que la pression de répulsion des particules. Les particules entrent alors en contact au-delà de leurs couches de lubrification, les contacts sont régis par les frottements.

#### - **Modèle basé sur les contraintes**

C'est un modèle numérique proposé tout récemment par Guy et al. en 2018 , dans lequel, les chercheurs proposent des équations numériques dans le but de prédire l'allure des courbes rhéologiques et ce, en tenant compte de certains paramètres intrinsèques à la suspension.

Dans ce modèle, les auteurs ont considéré deux types de contact qui peuvent être présents lors du cisaillement à l'échelle moléculaire : le glissement et le roulement (figure 1.10). Ces types de contacts seraient responsables du comportement de la suspension.



**Figure 1. 10: Schéma du roulement et du glissement des particules dans une suspension soumise sous un cisaillement (Guy et al., 2018).**

Pour établir ces équations, ils ont considéré deux cas de figures du contact interparticulaire,  $A$  : le glissement et  $B$  le roulement ; Dans chaque cas, il existe deux autres cas :

Pour le type  $A$ , nous avons:

- $\bar{A}$ : le glissement est absent et  $A$  : le glissement est présent

Pour le type  $B$ , nous avons:

- $\bar{B}$  : le roulement est absent ;  $B$  : le roulement est présent ;

Ce qui nous donne quatre types de contact  $\bar{A}\bar{B}$  ;  $\bar{A}B$ ,  $A\bar{B}$ ,  $AB$

Dans chaque cas, Guy et al. ont associé des paramètres relatifs à la suspension. Ces paramètres sont les fractions dans lesquelles la suspension se bloque (jamming en anglais) ( $\eta \rightarrow \infty$ ) à savoir:  $\phi_{\bar{A}\bar{B}}$ ,  $\phi_{\bar{A}B}$ ,  $\phi_{A\bar{B}}$ ,  $\phi_{AB}$  et ils ont supposé  $\phi_{\bar{A}\bar{B}} < \phi_{\bar{A}B}$  et  $\phi_{A\bar{B}} < \phi_{AB}$  avec

$$\phi_{AB} = \phi_{RCP} = 0,64 \text{ et } \phi_{\bar{A}\bar{B}} = \phi_{RLP} = 0,55 .$$

De plus, lors de l'application de cisaillement, le contact entre les particules change. Pour y pallier, ils ont alors proposé des paramètres qui identifient la fraction de contact. Soient :

- $f_{\bar{A}}$  : la fraction de contact de glissement dont  $0 \leq f_{\bar{A}} \leq 1$  avec  $f_{\bar{A}} = 1$  lorsque le glissement est absent et égale à 0 lorsqu'il est présent.
- $f_{\bar{B}}$  : la fraction de contact de roulement dont  $0 \leq f_{\bar{B}} \leq 1$  avec  $f_{\bar{B}} = 1$  lorsque le glissement est absent et égale à 0 lorsqu'il est présent,

Pour les fractions intermédiaires  $\phi_j$ , on a  $f_{\bar{B}}$  et  $f_{\bar{A}}$  entre 0 et 1.

L'équation 1.31 relie tous ces paramètres entre eux.

$$\phi_j(f_{\bar{A}}, f_{\bar{B}}) = (1 - f_{\bar{A}})(1 - f_{\bar{B}})\phi_{AB} + (1 - f_{\bar{A}})f_{\bar{B}}\phi_{A\bar{B}} + f_{\bar{A}}(1 - f_{\bar{B}})\phi_{\bar{A}\bar{B}} + f_{\bar{A}}f_{\bar{B}}\phi_{\bar{A}B} \quad (1.31)$$

Les équations 1.32 et 1.33 définissent  $f_{\bar{A}}(\sigma)$  et  $f_{\bar{B}}(\sigma)$ .

$$\text{Avec} \quad f_{\bar{A}}(\sigma) = \exp(-(\sigma_A/\sigma)^\alpha) \quad (1.32)$$

$$f_{\bar{B}}(\sigma) = 1 - \exp(-(\sigma_B/\sigma)^\beta) \quad (1.33)$$

$\sigma_A$  est la contrainte caractéristique de début de formation des contraintes de glissement (type-  $A$  ). On l'a prend par défaut comme étant la contrainte critique de début de l'épaississement ( $\sigma_c$ ),  $\sigma_B$  est la contrainte caractéristique du début de roulement (type-  $B$  ),  $\sigma$  est la contrainte de cisaillement,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres qui contrôlent la vitesse de montée des deux fractions de contact. Tenant compte de toutes ces remarques, la viscosité est alors exprimée par Guy et al. (2018) sous la forme de l'équation 1.34 .

$$\eta(\phi_v, \phi_j) = \eta_s \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_j}\right)^{-2} \quad (1.34)$$

Ces mêmes auteurs ont pu alors tracer les courbes rhéologiques sans faire d'essais pratiques. Ils ont pu dégager un classement en terme de nature de fluide (figure 1.11).

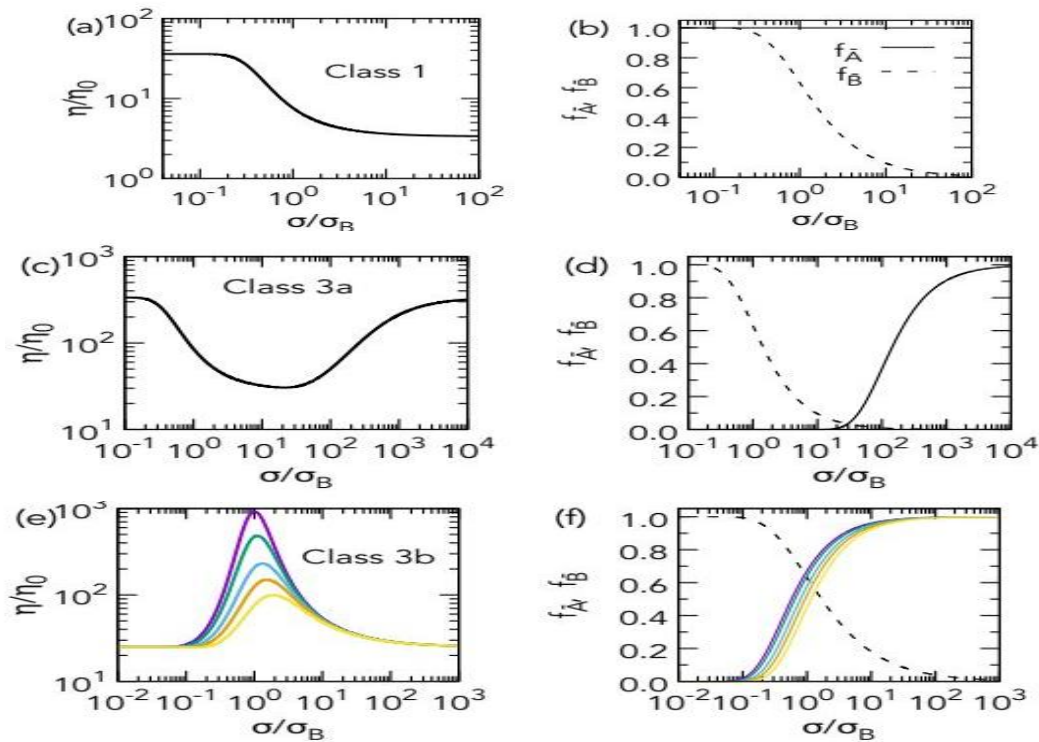
Classe 1 : Fluide rhéofluidifiant,

Classe 2 : Fluide rhéoépaississant,

Classe 3 : Fluide dont le comportement est une combinaison entre le rhéofluidifiant rhéoépaississant, classe qui elle même peut être subdivisée en trois sous groupes:

Classe 3a) : fluide rhéofluidifiant puis rhéoépaississant, Classe 3b) : fluide rhéoépaississant puis rhéofluidifiant, Classe 3c) : fluide complexe





**Figure 1. 11 : Variation de la viscosité et des paramètres en fonction de  $\sigma_A/\sigma_b$  ; (a,b) Classe 1 avec  $\alpha = \beta = 1$  ; (c, d) classe 3a avec  $\alpha = 1, \beta = 1$  ; (e, f) classe 3b ,  $\alpha = 1, \beta = 1$  à des différentes valeurs de  $\sigma_A/\sigma_b$  ; 0,4 (violet) ; 0,45 (vert) ; 0,55 (cyan) ; 0,65 (orange) et 0,8 (jaune)(Guy et al. 2018).**

Les paramètres pouvant influencer le rhéoépaississement sont nombreux. Nous citerons les paramètres qui dépendent de la particule, les paramètres qui dépendent de la phase continue et les paramètres qui dépendent de l'écoulement.

#### **- Paramètres dépendant de la particule**

##### **✓ La fraction volumique**

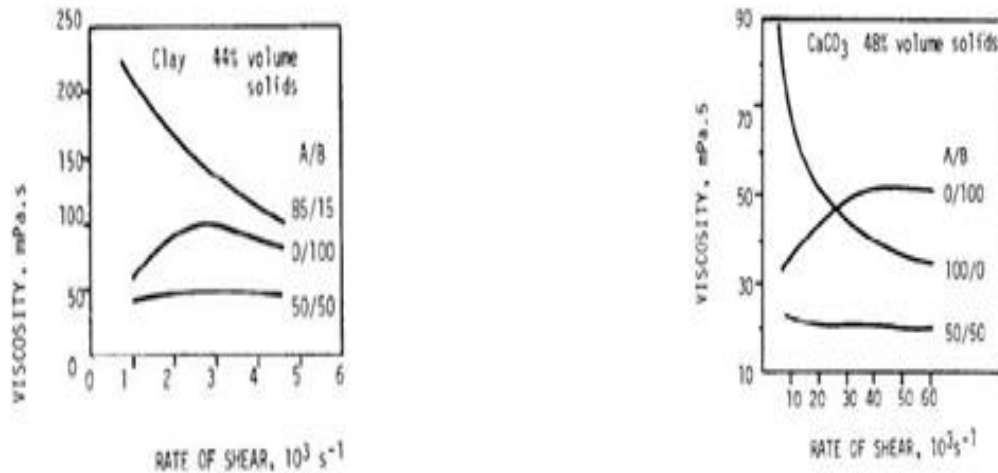
Le rhéoépaississement dépend de la fraction de particules présente dans la suspension. Quand la fraction volumique augmente, l'épaississement apparaît à des cisaillements plus faibles.

##### **✓ La taille des particules**

Une réduction de la taille des particules ferait passer l'épaississement par cisaillement à des taux de cisaillement beaucoup plus élevés. De telles réductions peuvent être induites dans certaines situations en continuant à broyer et en mélangeant énergiquement un produit, ce qui est bénéfique pour réduire l'épaississement par cisaillement (Beazley ,1980 ).

✓ *La distribution des particules*

Dans leurs travaux, Alince et Lepoutre (1983) ont montré, en étudiant différents types de suspension de latex, de carbonate de calcium et d'argiles, que l'utilisation de mélanges de particules peut augmenter le taux de cisaillement critique  $\gamma_c$  comme le montre la figure 1.12.



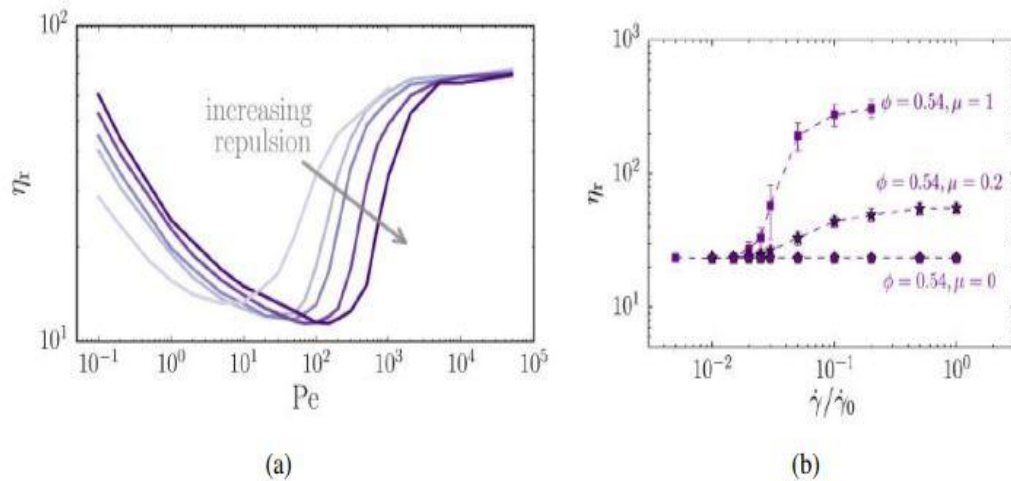
**Figure 1. 12 : (a): Viscosité des argiles A :9  $\mu\text{m}$  et B :0,7  $\mu\text{m}$  à différents rapports de mélange en fonction du taux de cisaillement à une teneur en solides ( 44% en volume). (b): Viscosité des mélanges de carbonate de calcium à 48% en volume en fonction du taux de cisaillement. Argile A: 12  $\mu\text{m}$ ; Argile B 0,65  $\mu\text{m}$ . (Barnes, 1989).**

En plus de la forme, la rugosité de la particule solide joue un rôle important dans l'épaississement. Dans leurs études sur les particules de silice de rugosité élevée, Lootens et al.(2005) ont trouvé qu'une rugosité plus élevée implique directement une contrainte plus faible nécessaire pour le contact frictionnel entre les particules. L'augmentation de cette friction amplifie d'une façon significative l'épaississement.

✓ *L'interaction entre les particules*

Freundlich a défini l'épaississement comme un résultat direct de l'absence d'attraction globale entre les particules d'une suspension. Ainsi le rhéoépaississement ne se produit que pour des systèmes de particules neutres ou qui se repoussent en raison d'un effet électrostatique, entropique, ou interaction stérique.

Bergenholtz et al. (2002) ont rapporté que l'ajout d'une force supplémentaire de répulsion à courte portée, qui empêche les particules d'être proches, a un effet majeur sur l'épaississement d'une suspension concentrée (figure 1.13).



**Figure 1. 13: a) Retarder l'épaississement de cisaillement en augmentant la force répulsive à court terme entre les particules. ; b) Augmentation de l'intensité du cisaillement-épaississement en augmentant le coefficient de frottement inter particulaire (Bergenholtz et al., 2002 ; Chatte, 2017 ).**

**- Paramètres dépendant de la phase continue**

La viscosité de la suspension dépend essentiellement de la viscosité du milieu de dispersion. Un changement dans la viscosité de la phase continue influence la viscosité de la suspension. Cette dépendance est plus claire lors de la variation de la température. Si on fait varier la température, la viscosité de la phase continue va changer d'où un changement de la viscosité totale.

Boyer et al (2011) ont montré que le système peut être entièrement décrit par un nombre adimensionnel de viscosité qui est  $I_v$  (équation 1.35).

$$I_v = \eta_f \dot{\gamma} / P^p \tag{1.35}$$

Où  $\eta_f$  est la viscosité du fluide,  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement et  $P^p$  la pression de confinement appliquée sur la suspension.

**- Paramètres dépendant de l'écoulement**

Lors de l'application d'un cisaillement, certains fluides prennent du temps pour s'adapter à l'augmentation de celui-ci. Ce temps est nécessaire pour que la suspension dépasse la thixotropie et que des arrangements des particules se fassent.

Pour le même le type d'écoulement, Patzold (1980) a montré que le comportement des suspensions peut être très différent suivant le type d'écoulement. Il rapporte une situation où une suspension de particules relativement grandes présente un comportement épaississant dans un écoulement de cisaillement, mais assez newtonien dans un écoulement extensif.

### b.2.3. Les fluides à seuil

Ces fluides ne s'écoulent qu'à partir d'une certaine contrainte, dite contrainte seuil que l'on appelle contrainte critique  $\sigma_c$ .

- Pour  $\sigma < \sigma_c$ , le fluide ne s'écoule pas et sa viscosité est infinie,
- Pour  $\sigma \geq \sigma_c$ , le fluide s'écoule et sa viscosité est finie (Mewis, 1979; Moller et al., 2006).

Il existe plusieurs modèles décrivant le comportement rhéologique d'un fluide à seuil. Le plus simple est le modèle de Bingham (Guyon et al., 2001) exprimé par l'équation 1.36.

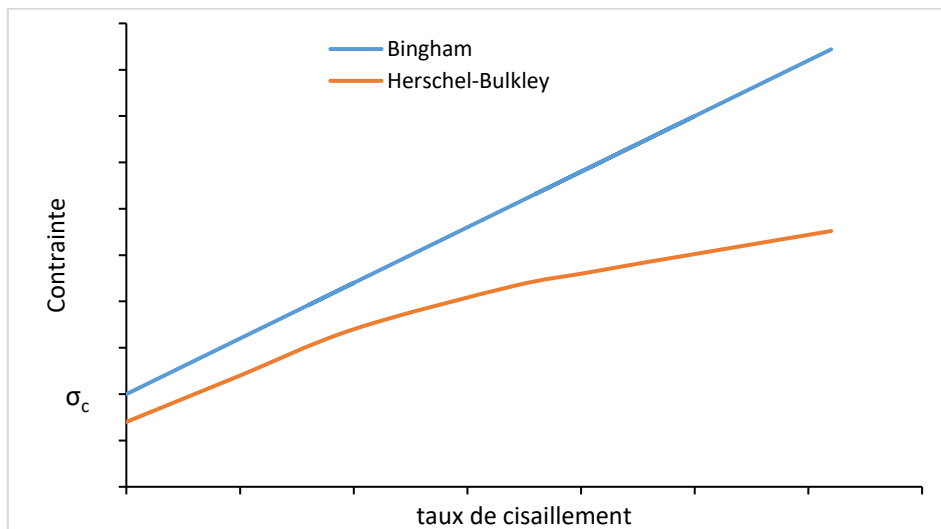
$$\sigma - \sigma_c = k \dot{\gamma} \quad (1.36)$$

$\sigma_c$  étant la contrainte critique, et  $k$  une constante.

Un fluide satisfaisant à cette relation constitutive présente ainsi une évolution linéaire de la contrainte en fonction du taux de cisaillement une fois la contrainte critique dépassée. Pour un fluide à seuil rhéofluidifiant, le modèle appliqué est un modèle de loi de puissance (équation 1.37) appelé modèle de Herschel-Bulkley (Guyon et al., 2001).

$$\left. \begin{array}{l} \sigma - \sigma_c = k \dot{\gamma}^n \text{ si } \sigma > \sigma_c \\ \dot{\gamma} = 0 \quad \text{si } \sigma < \sigma_c \end{array} \right\} \quad (1.37)$$

Un fluide dont la relation constitutive vérifie cette loi est parfois appelé **fluide de Casson**. Les argiles tels que la bentonite ou la laponite sont de bons exemples de fluides à seuil rhéofluidifiant. La figure 1.14 donne un aperçu sur l'allure des écoulements des fluides à seuil.



**Figure 1. 14: Allure des écoulements pour des fluides à seuil.**

Malgré une définition simple de la contrainte critique – contrainte à partir de laquelle un fluide s'écoule –, sa mesure expérimentale est délicate. En effet, mesurer une viscosité infinie

demanderait un temps d'expérience infini, ce qui est inenvisageable. On prend donc en pratique un temps d'expérience suffisamment long et significatif, et c'est sur ce temps que l'on regarde s'il y a écoulement ou pas.

Les exemples pratiques de fluides à seuil sont nombreux. Le dentifrice ou la mousse à raser, le ciment frais, les peintures, les boues de forage, etc., correspondent à ce type de fluides

### **1.3. Phénomènes pouvant influencer les mesures rhéologiques**

Plusieurs phénomènes peuvent être apparaitre lors des essais rhéologiques, phénomènes pouvant impacter sur les résultats expérimentaux.

#### **1.3.1. La migration des particules**

Dans toutes les mesures rhéologiques, le flux et le comportement des particules sont supposés homogènes dans toutes les directions de l'appareil de mesure, mais en pratique, une sorte de flux non-homogène apparait et différentes viscosités apparentes peuvent coexister, séparées le long du flux malgré l'application du même taux cisaillement.

Ce phénomène a été bien étudié en utilisant des différentes techniques comme l'IRM, les Rayon X et la diffusion de neutrons etc..., techniques ayant servi à observer le profil de vitesse et le profil de concentration le long du flux.

Leighton et Acrivos, (1987) ont été les premiers à étudier ce phénomène après qu'il ait été observé par Gadala-Maria et Acrivos en 1980. Lorsqu'on applique un cisaillement, un gradient de cisaillement apparait conduisant à une diffusion des particules induite par ce cisaillement.

Deux modèles ont été proposés, le premier celui de Leighton et Acrivos (1987) est un modèle cinématique. En effet, les interactions entre les particules proches du cylindre tournant sont beaucoup plus nombreuses que celles du cylindre fixe. Plus le cisaillement est grand, plus les interactions sont plus grandes et en conséquence, les particules vont migrer de régions où le cisaillement est grand vers des régions où les interactions sont beaucoup moins importantes.

Cette migration conduit à un gradient de concentration de particules qui lui-même provoquera le gradient de viscosité.

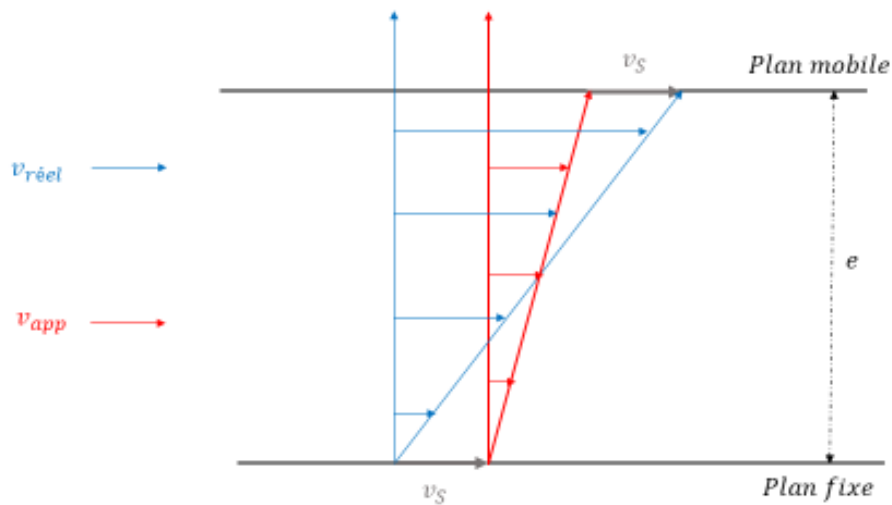
Ce modèle explique la plupart des résultats obtenus spécialement pour une géométrie de Couette, mais il est incapable d'expliquer les résultats que Chow et al. (1994) ont obtenu pour une géométrie de cône plan où il a été trouvé que le cisaillement est constant. Mirhi (2005), dans la géométrie plan-plan, a observé que la migration se fait en sens opposé i.e. dans le sens d'u cisaillement élevé.

Le deuxième modèle, plus récent, est appelé modèle d'équilibre de suspension proposé par Lagrée et Lhuillier (2006). Ce modèle est basé sur les contraintes normales et vise à lier les propriétés rhéologiques avec les caractéristiques de migration.

### 1.3.2. Glissement aux parois

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

Lorsqu'il y a glissement aux parois (wall slip en anglais), le profil de vitesse présente une discontinuité près des parois des plaques entre lesquelles le fluide est cisailé. La figure 1.15 illustre ce phénomène.



**Figure 1. 15: Glissement aux parois dans un écoulement dans une géométrie de plan parallèle**

La vitesse apparente  $v_{app}$  mesurée par le rhéomètre est égale à (équation 1.38) .

$$v_{app} = 2v_s + v_{réel} = 2v_s + \dot{\gamma}_{réel}e \quad (1.38)$$

Le taux de cisaillement apparent  $\dot{\gamma}_{app}$  et réel  $\dot{\gamma}_{réel}$ , s'écrivent (équations 1.39 et 1.40):

$$\dot{\gamma}_{réel} = \frac{v_{app} - 2v_s}{e} \quad (1.39)$$

$$\dot{\gamma}_{app} = \dot{\gamma}_{réel} + \frac{2v_s}{e} \quad (1.40)$$

Pour limiter le problème du glissement, on peut coller sur les surfaces un papier de verre rugueux. On peut aussi utiliser des corps de mesure striés comme la couette sablée. Il faut noter aussi qu'il existe des modèles pour corriger les mesures comme le modèle de Mooney, de Geiger...(Mnekbi Djebali, 2012).

### **1.3.3. L'évaporation**

L'évaporation est l'un des phénomènes qui affecte les mesures rhéologiques et qui est présente pour les fluides à base d'eau ou de substances volatiles, lorsque la surface libre de l'échantillon est en contact direct avec de l'air. Plus l'interface fluide/air est grande, plus l'effet de l'évaporation est important, ce qui change la fraction volumique de la suspension. Un tel phénomène conduit à une erreur d'estimation de la viscosité du fluide, notamment pour les procédures expérimentales qui nécessitent des temps de mesure longs.

Afin de réduire les effets de l'évaporation, il faut:

- Effectuer des expériences à des températures pas trop élevées de l'ordre 20°~ 25°C,
- Réaliser des expériences en milieu saturé en vapeur d'eau : par exemple en plaçant un couvercle isotherme sur l'échantillon cisailé,
- Placer un film liquide non volatil et non miscible avec l'échantillon, de faible viscosité autour de l'interface. Ainsi la surface libre du matériau volatil ne sera pas en contact direct avec l'atmosphère (Bounoua, 2016).

**Chapitre 2 :**

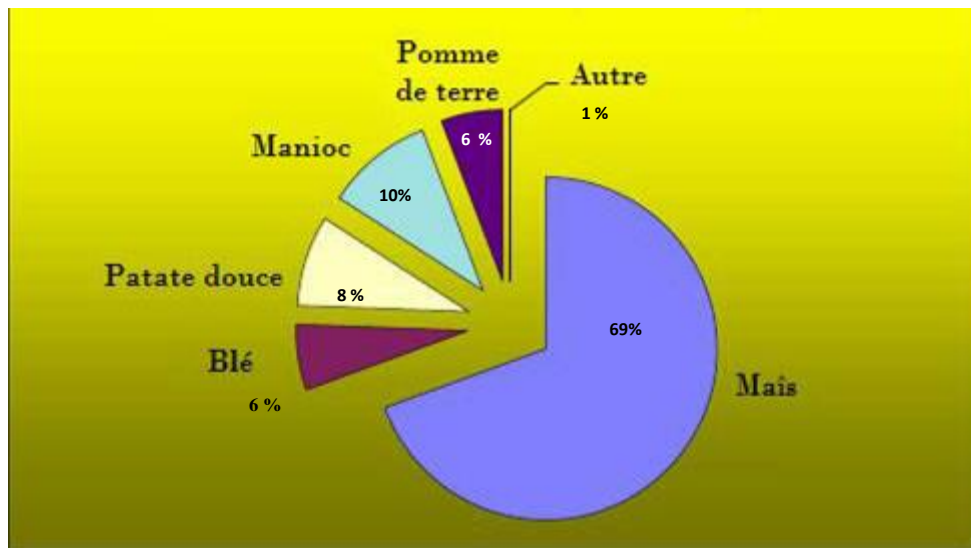
**L'amidon**



## 2. L'amidon

### 2.1. Un bio polymère largement utilisé

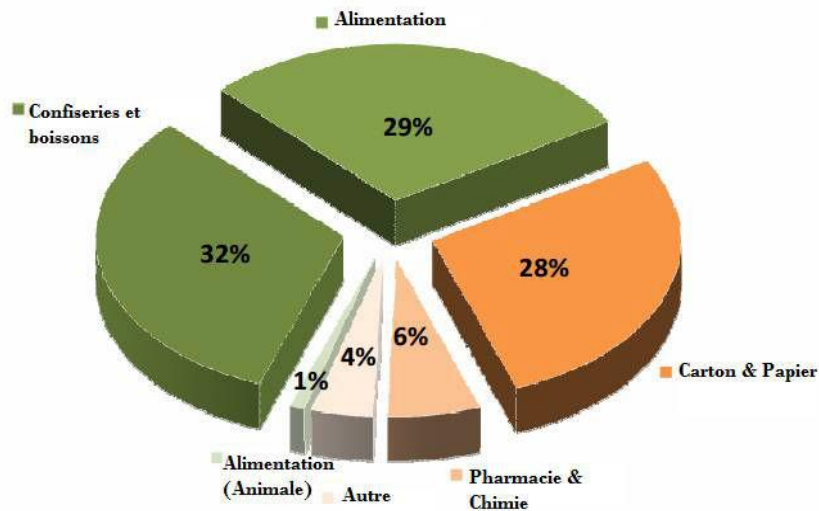
L'amidon est un polymère naturel, renouvelable et biodégradable synthétisé par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Il est l'un des matériaux de biomasse les plus abondants dans la nature et il constitue une source énergétique indispensable à l'alimentation des êtres vivants et de l'homme en particulier. On le trouve dans les organes de réserves des plantes tels que les céréales (30-80% de la matière sèche), les tubercules (60-90% de la matière sèche) et les légumineuses (25-50 de la matière sèche) ( figure 2.1). Dans le monde entier, les principales sources d'amidon sont le maïs (82%), le blé (8%), les pommes de terre (5%) et le manioc (5%) à partir duquel l'amidon de tapioca est dérivé. En 2010, le marché de l'amidon du monde a été estimé à 68 millions de tonnes (Morel, 2016)



**Figure 2. 1: Production mondiale d'amidon issu de différentes origines botaniques (Angelier et al.,2004).**

L'amidon est utilisé comme agent épaississant, gélifiant, liant et matière sucrante. Il sert d'ailleurs dans la cuisine traditionnelle depuis bien longtemps. Des quantités considérables d'amidon sont aussi utilisées pour des produits non alimentaires. En effet, les diverses caractéristiques de l'amidon lui confèrent de nombreuses applications, plus au moins développées, ces dernières années, dans les secteurs suivants : adhésifs et colles (fabrication des cartons ondulés, ...), textiles (préparation des chaînes de tissage et d'impression des tissus), industrie chimique (substrat de fermentation, liant...) et quelques applications pharmaceutiques et cosmétiques. Il est devenu une matière première intéressante pour la production de matières

plastiques renouvelables et biodégradables (Ben Haj, 2015). La figure 2.2 donne un aperçu sur les différentes utilisations actuelles de l'amidon.



**Figure 2. 2: Secteurs d'application de l'amidon (exprimé en % par rapport à la réserve totale d'amidon) (Flexnews, Starch, 2008).**

## 2.2. Composition chimique de l'amidon

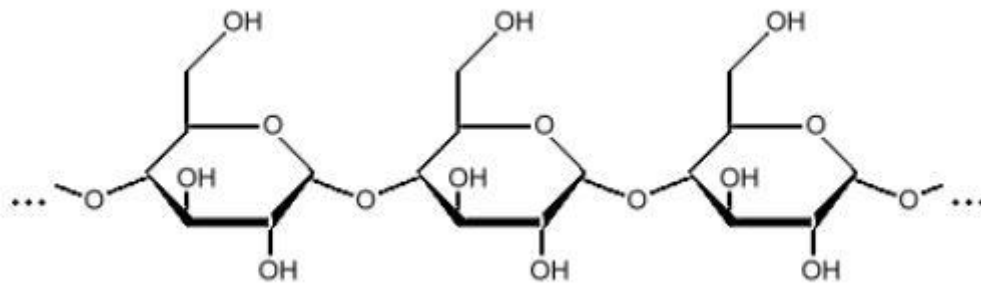
L'amidon est constitué majoritairement d'une fraction glucidique (98 à 99%) et d'une fraction non glucidique mineure (1 à 2%). Cette dernière, malgré sa présence en faible quantité, ne doit pas être négligée car elle modifie les propriétés fonctionnelles, en particulier la présence des lipides (Eliasson, 1983 ; Melvin, 1979).

L'amidon est un homopolymère de D-glucose. Les unités D-glucose sont composées de deux macromolécules d'amylose et de l'amylopectine (Schoch, 1945).

Selon l'origine botanique, les teneurs en amylose et en amylopectine varient respectivement de 20 à 30% et de 70 à 80% pour les amidons standards. Cependant, quelques espèces d'amidon peuvent contenir moins de 1% d'amylose (maïs cireux ou waxy) ou entre 45 à 80% d'amylose (amylomais) (Zobel, 1984).

### 2.2.1 L'amylose

L'amylose est une macromolécule de structure essentiellement linéaire constituée d'unités D-glucose liées par des liaisons de type  $\alpha$ -(1-4) (figure 2.3). L'amylose se compose de plusieurs chaînes présentant des degrés de polymérisation variables, entre 500 et 6000 unités glucose (Buléon et al., 1990).

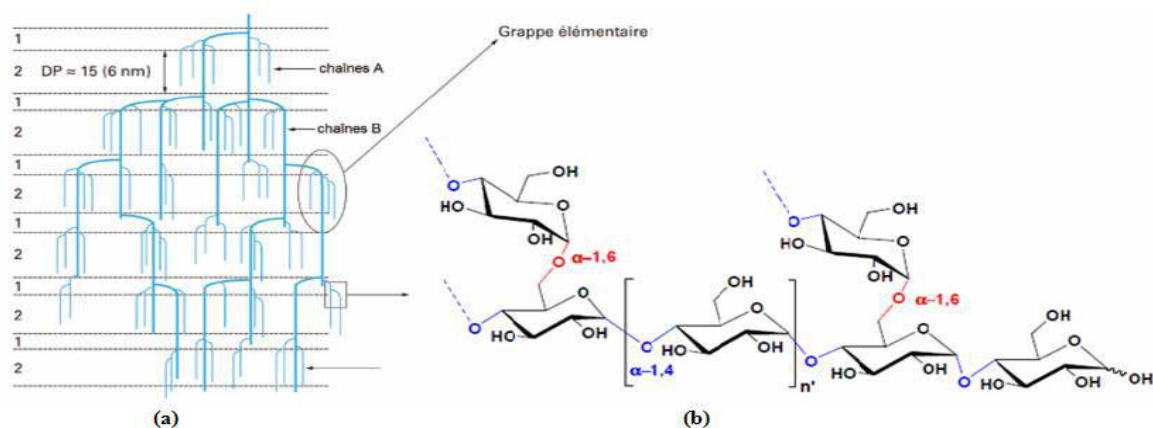


**Figure 2. 3: Schéma d'une molécule d'amylose (Buléon et al., 1990).**

Sa masse molaire moyenne est de  $10^5$  à  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup>. Du fait de son caractère essentiellement linéaire, lié à la présence quasi-exclusive de liaisons  $\alpha$ -(1-4), l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées). En particulier, la complexation de l'iode est à la base de sa caractérisation analytique (John et al., 1983). L'étude du comportement hydrodynamique de l'amylose en solution diluée montre que la molécule adopte une conformation en pelote statistique et ne présente pas de conformation hélicoïdale en milieu aqueux neutre (Banks et al., 1971).

### 2.2.2 L'amylopectine

L'amylopectine représente 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire, de l'ordre  $10^7$  à  $10^8$ g.mol<sup>-1</sup>, dépend de l'origine botanique, de la variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse (Banks et Greenwood al., 1975). Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses (figure 2.4.a) principalement reliés entre eux par des liaisons  $\alpha$ -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons  $\alpha$ -(1-6) qui lui donnent sa structure ramifiée (Whistler et al., 1984). Les ramifications constituant la macromolécule d'amylopectine (figure 2.4b) se répartissent en chaînes A, internes ou externes, avec un degré de polymérisation moyen (DP = 15-20) et en chaînes B internes avec un degré de polymérisation d'environ 45 (figure 2.4.b). Ces chaînes ne sont pas greffées au hasard les unes sur les autres. Les chaînes B forment l'ossature de la molécule d'amylopectine et supportent des «grappes», 2 en moyenne, constituées par des chaînes A (Robin et al., 1974). L'amylopectine se complexe également avec l'iode pour donner une couleur variant du rouge au violet (et non pas bleue comme dans le cas de l'amylose) car la complexation de l'iode se fait seulement sur les chaînes externes de l'amylopectine. Le haut degré de ramification de l'amylopectine ne lui permet pas de rétrograder rapidement comme dans le cas de l'amylose. On attribue à l'amylopectine la propriété de pouvoir gélifier très lentement (Ben Haj, 2015).



**Figure 2. 4 : a: Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine (1) régions amorphes, (2) régions cristallines. b: Structure chimique de l'amylopectine (Robin et al., 1974; Buléon et al., 1990)**

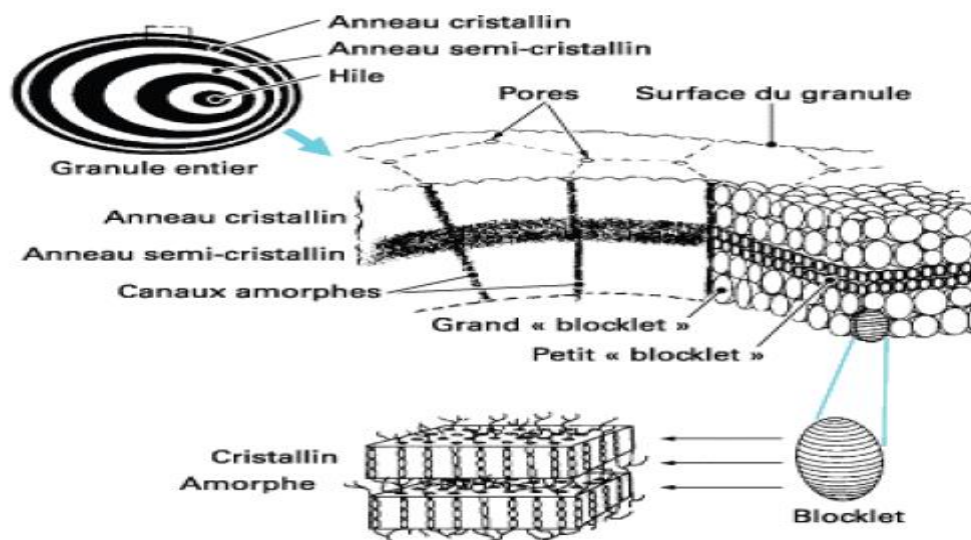
L'amidon, selon son origine botanique, contient également un troisième homopolymère de glucose et des composants non glucidiques représentant 0,1 à 2 %, et qui sont susceptibles de modifier ses propriétés physico-chimiques. Ces constituants mineurs sont principalement des lipides, protéines et minéraux localisés aussi bien à la surface qu'à l'intérieur (tableau 2.1).

**Tableau 2. 1 : Composition de différents amidons exprimée en % de matière sèche (Guilbot et al., 1985).**

Amidon	Amylose	Lipides	Proteines	Minéraux	Phosphore
Maïs standard	26-28	0,63	0,30	0,10	0,015
Maïs cireux	<1	0,23	0,10	0,10	0,003
Amylomaïs	52-80	1,11	0,50	0,20	0,030
Blé	26-27	0,24	0,33	0,30	0,050
Pomme de terre	19-23	0,09	0,05	0,30	0,040
Manioc	14-24	0,10	0,10	0,20	0,010
Pois lisse	33-35	0,19	0,18	0,05-0,22	0,040

### 2.3. Structure granulaire de l'amidon

Les granules d'amidon sont des particules blanches semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 2 et 100  $\mu\text{m}$ . L'organisation du grain d'amidon résulte de l'agencement de l'amylose et de l'amylopectine en zones amorphes et cristallines disposées de manière concentrique à partir du hile. La cristallinité des amidons serait due essentiellement aux chaînes en doubles hélices de l'amylopectine; la cohésion des zones cristallines est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires. Gallant et al. (1997) définissent un niveau d'organisation primaire, basé sur des unités cristallines dénommées «blocklets» (ou microcristallites) et présentes de façon plus dense dans les couches cristallines (figure 2.5).



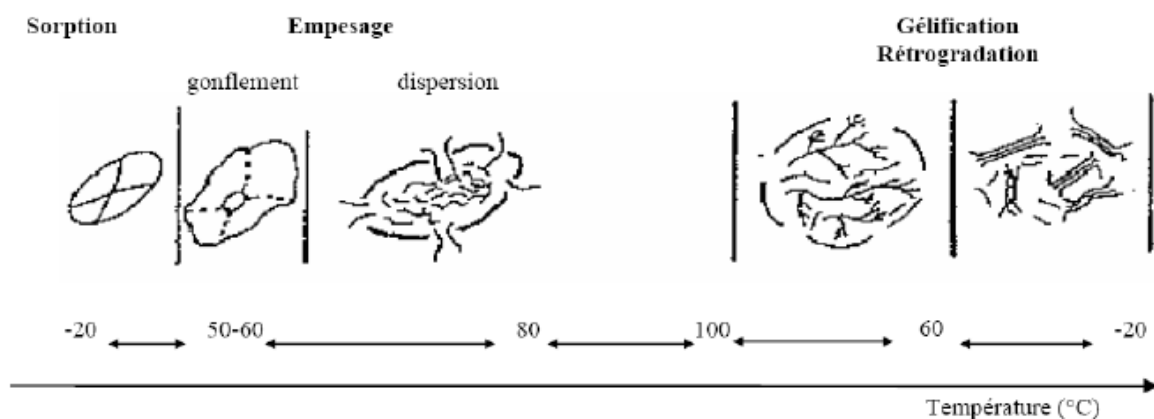
**Figure 2. 5 : Structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation ; grain entier, alternance de zones cristallines et amorphes, structure des unités cristallines « bloklet » (Gallant et al., 1997).**

### 2.4. Propriétés physiques de l'amidon

Les propriétés physiques et chimiques particulières de chaque amidon sont la clé de leur succès commercial. La performance d'un produit dépend des caractéristiques fonctionnelles. Ces caractéristiques découlent des propriétés physico-chimiques des grains d'amidon. La dimension et la répartition des grains d'amidon sont importantes pour des applications bien précises. Par exemple, la petite dimension des grains d'amidon de riz les rend très adaptés à l'encollage du linge fin et aux produits cosmétiques pour la peau. On ne pouvait utiliser de l'amidon de blé, par exemple, (du moins pas sans le modifier) en raison de la répartition bimodale de ses grains,

dont la dimension moyenne va de 6,5 à 19,5  $\mu\text{m}$  (Fall, 2008) . D'autres caractéristiques physiques simples importantes relatives à la fonctionnalité sont la forme et la surface des grains d'amidon, facteurs critiques lorsque celui-ci sert à véhiculer colorants, saveurs et assaisonnements. Ces qualités sont des fonctions du ratio amylose/amylopectine de l'amidon. Les deux polymères ont des structures très différentes (l'amylose étant linéaire et l'amylopectine très ramifiée) et chacun joue un rôle déterminant dans la fonctionnalité finale de l'amidon naturel et de ses dérivés: viscosité, gélatinisation, texture, solubilité, pouvoir adhésif, stabilité du gel, gonflement à froid et rétrogradation.

En excès d'eau et à une température supérieure à 60°C, le grain d'amidon natif, insoluble dans l'eau ( $3 \leq \text{pH} \leq 10$ ), subit plusieurs transformations illustrées sur la figure 2.6. Il passe successivement par trois états : le grain gonflé, le grain gélatinisé et le grain solubilisé (aussi appelé empois). Lors du refroidissement, le système se gélifie. Le système rétrograde par formation de liaisons hydrogène intermoléculaires qui aboutissent à une recristallisation partielle du réseau macromoléculaire.



**Figure 2. 6: Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon (Buléon et al. (1990)).**

Lorsque l'amidon est agité dans de l'eau à froid, il forme une suspension, c'est à dire qu'il est insoluble et, dès que l'on arrête l'agitation, il se dépose. Par contre, lorsqu'on chauffe cette suspension d'amidon et que l'on atteint une température dite de gélatinisation, l'eau va pénétrer dans les grains d'amidon et ceux-ci vont gonfler, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité. On obtient ainsi un empois d'amidon plus ou moins translucide. C'est pour ces propriétés épaississantes (augmentation de viscosité) que les amidons sont utilisés dans les sauces en tant que liants. En continuant à chauffer l'empois d'amidon, on va atteindre un pic de viscosité puis celle-ci va diminuer. Cette diminution s'explique par la perte de la structure granulaire : les macromolécules (essentiellement l'amylose) sortent du grain pour se solubiliser à l'extérieur de ce dernier. Si l'on continue le chauffage, on va aboutir à une dispersion complète

de toutes les macromolécules du grain. Par la suite, lorsque l'on refroidit la solution, on observe une reprise de viscosité. Celle-ci est due à une réassociation des macromolécules (essentiellement d'amylose) qui vont former un gel. On appelle ce phénomène la rétrogradation. Ce gel va avoir tendance à être de plus en plus ferme et à expulser l'eau incluse entre les chaînes de macromolécules. On assiste alors un relargage d'eau qui est appelé synérèse. Contrairement à l'épaississement observé au chauffage, la rétrogradation est totalement indésirable (Leveque, 2000).

# **Chapitre 3:**

# **La rhéométrie**



### 3. La rhéométrie

#### 3.1. La rhéométrie classique ou macroscopique

Pour caractériser les propriétés rhéologiques des matériaux fluides, l'un des moyens qu'il faut pouvoir mettre en œuvre est la rhéométrie. Un rhéomètre permet de placer le fluide dans un état d'écoulement contrôlé et, dès lors qu'un certain nombre de précautions sont prises, d'accéder aux grandeurs physiques pertinentes qui permettent de décrire le comportement du matériau dans la gamme de sollicitation intéressante pour les propriétés de mise en forme du fluide, pour les propriétés d'usage, pour les propriétés en fin de vie...

La caractérisation de l'écoulement dans les fluides complexes, par la mesure du taux de cisaillement, de contrainte et de la viscosité, se fait généralement avec des rhéomètres rotatifs. En rhéométrie rotative, le fluide est soumis à un cisaillement entre deux surfaces, l'une fixe (stator) et l'autre en rotation (rotor) par rapport à son axe. En pratique, ces deux surfaces sont couramment un cône et un plan, deux plans parallèles ou encore deux cylindres coaxiaux (géométrie de Couette). Le gradient de cisaillement est déterminé par la géométrie de la surface d'une part et par la vitesse de rotation d'autre part. Il peut être imposé par l'intermédiaire de la vitesse de rotation d'un moteur. On parle alors de rhéomètres à vitesse ou à déformation imposées. La contrainte de cisaillement est quant à elle calculée à partir de la mesure du couple transmis par l'échantillon à caractériser. Dans les rhéomètres à contrainte imposée, c'est la contrainte qui est contrôlée par l'intermédiaire du couple. Le gradient de cisaillement est alors calculé à partir de la mesure de la vitesse de rotation de la surface mobile (El Kissi et al., 2006). Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé le rhéomètre hybride de type DHR-2 (TA Instruments) (figures 3.1) fonctionnant en mode : contrainte contrôlée et en mode : taux de cisaillement contrôlé.

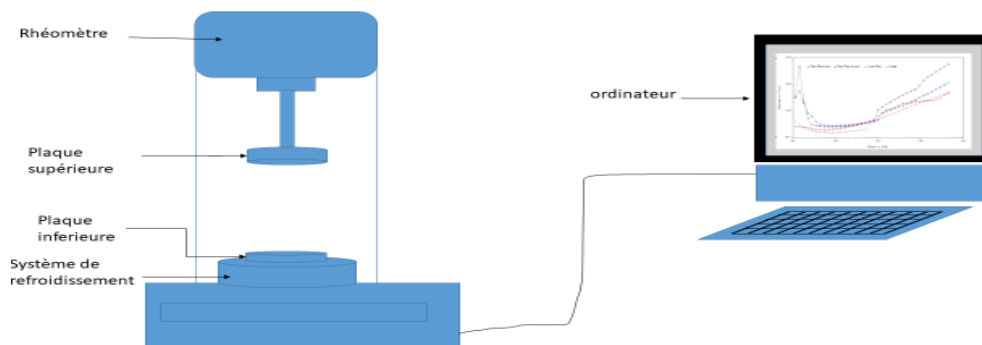


Figure 3. 1: Schéma du dispositif expérimental utilisé.

### 3.1.1. Géométrie de Couette cylindrique

Cette géométrie dite géométrie de Couette est constituée de deux cylindres coaxiaux en rotation l'un par rapport à l'autre (figure 3.2).

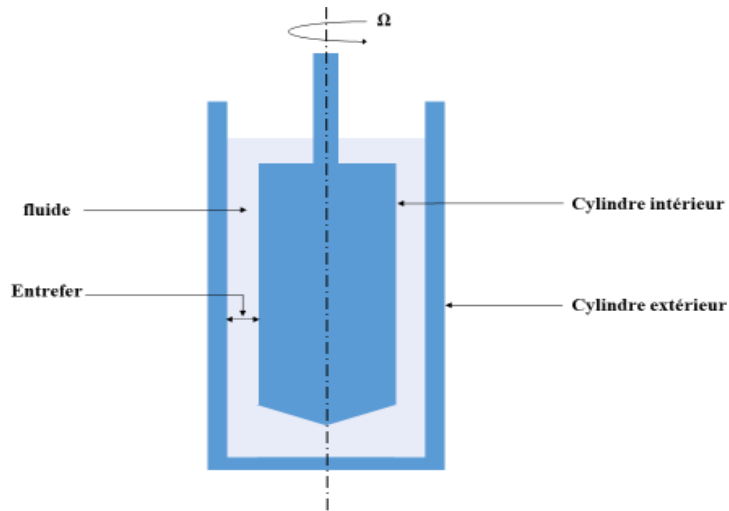


Figure 3. 2: Géométrie Couette à cylindres coaxiaux.

Le cylindre intérieur constituant le rotor a un rayon  $R_i$  (mm). Le cylindre extérieur appelé stator a un rayon  $R_e$  (mm). L'entrefer ( $e$ ) est l'espace entre les deux cylindres et nous avons (équation 3.1):

$$e = R_e - R_i \quad (3.1)$$

La hauteur du cylindre intérieur est prise égale à  $h$  (mm). Avec cette géométrie, la contrainte  $\sigma$  et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  restent non homogènes dans l'entrefer. Ces grandeurs dépendent très fortement de la position du fluide.

La contrainte de cisaillement est donnée, pour  $R_i$  égal à  $r$ , par la relation 3.2.

$$\sigma(r) = \frac{M}{2\pi hr^2}. \quad (3.2)$$

$M$  étant le couple imposé par le rhéomètre sur cylindre tournant (N.m).

Pour un mince entrefer, i.e.  $R_e - R_i \ll 1$ , système équivalant à un cisaillement entre deux plaques, la contrainte  $\sigma$  (Pa) et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ) équivaudraient respectivement à (équations 3.3 et 3.4):

$$\sigma \approx \frac{M}{2\pi h R_i^2} \quad (3.3)$$

$$\dot{\gamma} \approx \frac{2\pi\Omega R_e}{R_e - R_i} \quad (3.4)$$

$\Omega$  étant la vitesse de rotation du cylindre ( $\text{Rad.s}^{-1}$ ).

### 3.1.2. Géométrie Plan- Plan

Dans une telle géométrie, le matériau est confiné entre deux disques circulaires de même rayon  $R$ , écartés d'une distance  $e$  (gap ou entrefer) qui peut être ajustée par l'utilisateur et dont les centres sont alignés sur un même axe. Le disque du haut est le rotor et l'autre est fixé (figure 3.3).

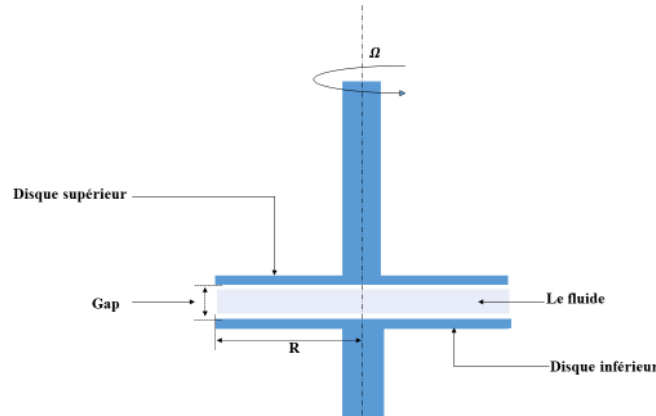


Figure 3. 3:Géométrie à disques parallèles ou plan-plan.

L'inconvénient majeur de cette géométrie est que le cisaillement n'est pas homogène. La vitesse varie d'une valeur nulle sur l'axe de rotation à une valeur maximale sur les bords.

Dans le cas d'un fluide newtonien, la contrainte  $\sigma$  (Pa) et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ) s'exprimeraient par les équations 3.5 et 3.6.

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi r^3} \quad (3.5)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2\pi\Omega r}{e} \quad (3.6)$$

Pour  $r = R$ , ces mêmes grandeurs prennent les formes suivantes (équations 3.7 et 3.8).

$$\sigma(r = R) = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (3.7)$$

$$\dot{\gamma}(r = R) = \frac{2\pi\Omega R}{e} \quad (3.8)$$

Il est possible de mesurer la contrainte normale avec une telle géométrie. Le rhéomètre dispose, en effet, d'un capteur permettant de mesurer les variations verticales de la contrainte exercée sur le cône. En Couette cylindrique, les contraintes normales à l'écoulement sont dans la direction radiale du cylindre et non pas dans la direction verticale. Elles ne peuvent donc pas être mesurées. Le système plan-plan permet d'effectuer des mesures précises des contraintes normales et plus précisément de la différence  $N_1 - N_2$ . Ainsi, à partir de la composante radiale de l'équation du mouvement, cette différence est donnée par la relation 3.9 (Macosko, 1994).

$$N_1 - N_2(\dot{\gamma}(R)) = \frac{F}{\pi R^2} \left( 2 + \frac{d \ln F}{d \ln(\dot{\gamma}(R))} \right) \quad (3.9)$$

### 3.1.3. Géométrie Cône-Plan

Dans une géométrie cône-plan, le matériau est placé entre un plan et un cône de rayon  $R$  faisant un angle assez petit ( $\alpha < 5^\circ$ ) avec le plan (figure 3.4). On impose un couple  $M$  au cône qui tourne avec une vitesse angulaire  $\Omega$ . La contrainte de cisaillement  $\sigma$  (Pa) et le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ) sont constants dans tout l'entrefer. Ces deux paramètres s'expriment par le biais des relations 3.10 et 3.11.

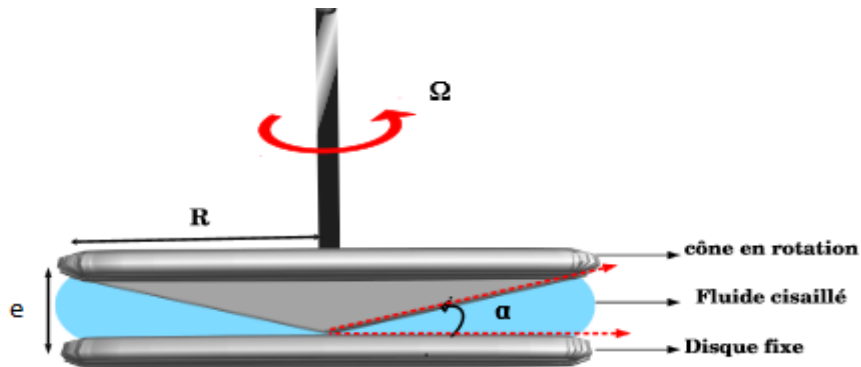


Figure 3. 4: Rhéomètre à géométrie cône plan ( Bounoua, 2016).

$$\sigma = \frac{3M}{2\pi R^3} \quad (3.10)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan(\alpha)} \quad (3.11)$$

En utilisant cette géométrie, et grâce à son homogénéité, on peut également avoir l'accès à la contrainte normale  $N_1$  en mesurant la force axiale ( $F$ ) (équation 3.12).

$$N_1 = \frac{F}{\pi R^2} \quad (3.12)$$

En utilisant conjointement une géométrie plan-plan et une géométrie cône plan, nous pouvons en principe mesurer les différences de contraintes normales  $N_1$  et  $N_2$ . Habituellement, la seconde différence des contraintes normales représente environ un quart de la première différence des contraintes normales. Elle est par ailleurs de signe opposé. Vu la difficulté d'accéder à  $N_2$  et vu son faible intérêt pratique, on s'intéresse généralement à  $N_1$  (Fall, 2008).

### 3.2. Avantages et Inconvénient des différentes géométries

Le tableau 3.1 met en relief les différents avantages et inconvénients inhérents à chacune des géométries usuellement utilisées.

**Tableau 3. 1: les avantages et les inconvénients des trois géométries citées (El Kissi et al 2006)**

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
Commun aux trois géométries	-L'échantillon placé peut être utilisé en continu (il n'y a pas de réservoir qui se vide et peut interrompre les essais)	- En pratique, un alignement parfait est parfois difficile, - L'inertie peut devenir non négligeable, elle crée alors une force normale qui tend à rapprocher l'élément tournant de l'élément statique et engendrer la formation de recirculations qui affectent elles-mêmes le couple mesuré et l'effort normal, - A forte vitesse de rotation, la dissipation visqueuse peut engendrer un échauffement de l'échantillon.
Cône plan	- Le gradient de cisaillement est uniforme et constant dans l'entrefer entre le cône et le plan, - Permet une mesure directe et simple de la première différence de contraintes normales, - Démontage et contrôle visuel simples de la géométrie.	- Les recirculations se développent en particulier pour les cônes ayant un angle important, - Présence d'une surface libre, - Difficulté de mise en place pour les systèmes très consistants du fait du développement des contraintes normales.
Plan plan	- La valeur de l'entrefer peut être adaptée au type d'échantillon manipulé, - Permet une mesure indirecte de la seconde différence de contraintes normales, - Démontage et contrôle visuel simples de la géométrie	- Le gradient de cisaillement n'est pas le même dans tout l'entrefer, - Présence d'une surface libre.
Couette	- Effets de bords limités grâce à l'étendue des surfaces en regard, - Peu de risque d'éjection du produit même à fort gradient de cisaillement, - Particulièrement adaptée à l'étude des fluides peu visqueux.	-Gradient de cisaillement non homogène dans les larges entrefers, - Efforts normaux difficiles à mesurer en pratique du fait de la courbure des lignes de courant, - Visualisation du champ de déformation difficile, - Remplissage de la cellule de mesure délicat, en particulier pour les fluides consistants.

### 3.3. Caractéristiques des géométries et procédures d'essai utilisées dans le cadre de ce travail.

#### 3.3.1. Géométries utilisées

Plusieurs géométries ont été utilisées dans le cadre de ce travail pour l'étude rhéologique des fluides : Nous citerons:

- Un plan-plan avec un disque acrylique supérieur de 40 mm de diamètre et de plan inférieur métallique lisse,
- Un plan-plan avec métallique strié supérieur de 40 mm de diamètre,
- Une géométrie de cylindres coaxiaux avec les dimensions suivantes :
  - Un rotor sablé de rayon  $R_i=28$  mm et de longueur 42,06 mm.
  - Un stator sablé de rayon  $R_e=30,41$  mm donc d'un entrefer  $e = 2,41$  mm,
- Un cône plan métallique de 40 mm de diamètre, d'angle  $\alpha = 2^\circ$  et d'une surface complètement lisse.

#### 3.3.2. Différentes procédures d'essai

En rhéométrie, il existe différentes procédures d'essai. Celles-ci doivent être bien ciblées pour analyser le comportement rhéologique du matériau étudié. La réponse des matériaux aux différentes procédures donne des informations sur leurs propriétés et caractéristiques.

##### a. Essai de rampe d'écoulement

L'essai en mode Rampe d'écoulement consiste généralement à appliquer une contrainte imposée (où un taux de cisaillement imposé), qui augmente ou diminue pendant une durée temps; Or, en utilisant ce mode, c'est à l'utilisateur de définir le temps de prise de chaque point. Si le temps choisi est insuffisant pour assurer l'équilibre de la suspension, les résultats donnés par le rhéomètre peuvent être non fiables.

##### b. Essai palier de contrainte

L'essai de palier consiste à appliquer des échelons de contraintes (ou de cisaillement) d'une façon croissante ou décroissante pendant une durée de temps  $t$  suffisamment longue pour atteindre l'état stationnaire. La courbe d'écoulement ainsi que la viscosité stationnaire sont déterminées à partir des points d'équilibre.

##### c. Essai de fluage-recouvrance

L'essai de fluage consiste à appliquer un créneau de contrainte à un instant  $t_0$  et à mesurer la réponse de la déformation  $\gamma(t)$  qui en résulte au cours du temps.

### **d. Essai Peak Hold**

Ce mode permet d'avoir une idée sur la variation des propriétés rhéologiques au cours du temps. Il consiste à imposer une contrainte ou un taux de cisaillement pendant un durée de temps, en imposant aussi la fréquence d'acquisition de points (le nombre de points pris par seconde). Ce mode est très utilisé pour voir si le fluide est thixotrope et aussi pour faire de la simulation statistique (Saint-Michel, 2018).

### **e. Essai en mode oscillatoire**

C'est un mode où l'étude de fluide est dynamique en imposant soit une fréquence d'oscillation et en faisant varier en même temps un autre paramètre rhéologique (déformation, contrainte, vitesse angulaire ...etc), soit en faisant varier les oscillations selon des fréquences imposées tout en gardant le paramètre rhéologique constant.

Ce mode permet l'accès à plusieurs paramètres d'élasticité tels que les modules visqueux, les modules élastiques et les modules de perte. La connaissance de ces différents modules est très utile pour la détermination de la contrainte de seuil, de la viscoélasticité du fluide et de sa transition entre l'état fluide et l'état solide.

**Partie 2 :**

**Résultats**

**expérimentaux**



**Chapitre 4 :**  
**Caractéristiques**  
**des matières**  
**utilisées et essais**  
**de rhéologie**

### 4. Caractéristiques des matières utilisées et essais de rhéologie

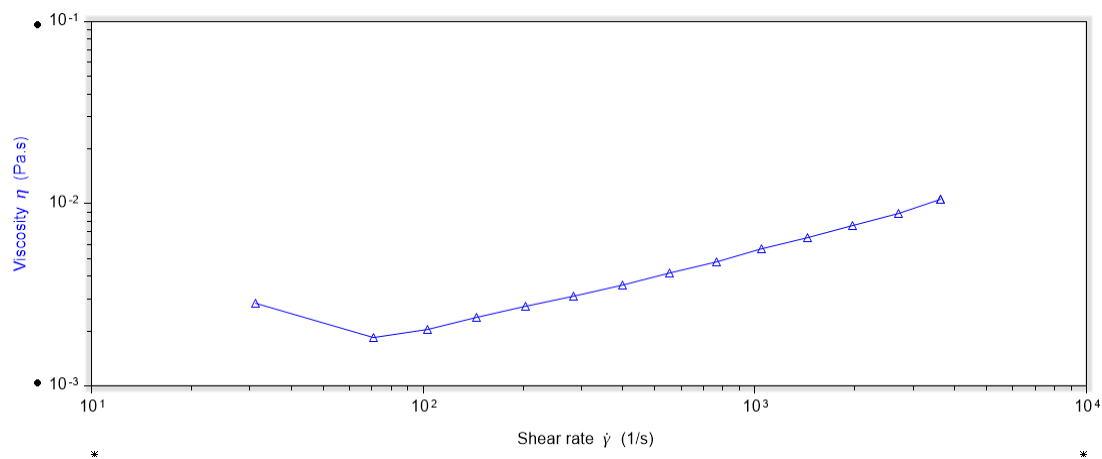
#### 4.1. Caractéristiques des matières utilisées

Dans le cadre de cette étude, l'amidon utilisé dans les suspensions est de l'amidon de maïs provenant de la société Sigma Aldrich, le même que celui étudié par Fall en 2008 et Saint-Michel en 2018. Il présente un degré de pureté de 98% et est composé de 27 % d'amylose et de 73% d'amylopectine. Sa masse volumique a été estimée à  $1,27\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Saint-Michel, 2018).

La différence de masse volumique entre l'amidon et l'eau fait qu'une sédimentation assez rapide se présente dès qu'on les mélange. De ce fait, nous avons choisi de le mettre en présence de chlorure de césium (CsCl) pur à 98% et de masse volumique  $3,99\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ainsi, le solvant utilisé est composé d'eau et de CsCl à 55% dans la phase aqueuse et sa nouvelle masse volumique est de  $1,68\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

##### 4.1.1. Mesure de la viscosité de la solution de CsCl (aq) 55 % en masse

Il est nécessaire, pour la suite de nos travaux, de connaître la viscosité du solvant ainsi préparé. Il est connu que le CsCl, liquide newtonien, a une viscosité très faible difficile à déterminer par le biais de rhéomètres classiques. En imposant un cisaillement sur une géométrie de type couette, nous avons obtenu l'allure de l'évolution de la viscosité du solvant à 55% en CsCl en fonction du taux de cisaillement (figure 4.1).



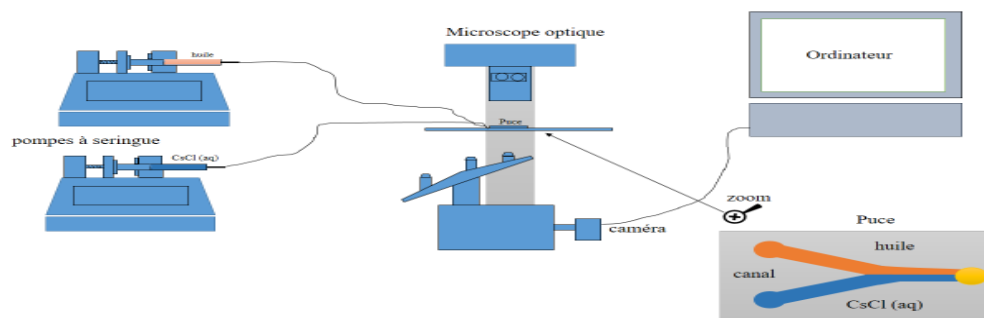
**Figure 4. 1: Variation de la viscosité du CsCl aqueux à 55 % en masse en fonction du taux de cisaillement en géométrie de couette**

Nous remarquons, malgré le comportement newtonien du liquide, que le rhéomètre affiche une variation dans la viscosité, variation due aux valeurs très faibles de la viscosité par rapport aux taux de cisaillement imposés. En effet, un grand taux de cisaillement veut dire que la vitesse de rotation du rotor est grande et que les forces d'inertie prennent le pas sur les forces de

cisaillement. L'augmentation de la viscosité correspond à des écoulements turbulents. Nous considérons de ce fait que de tels résultats ne peuvent être fiables.

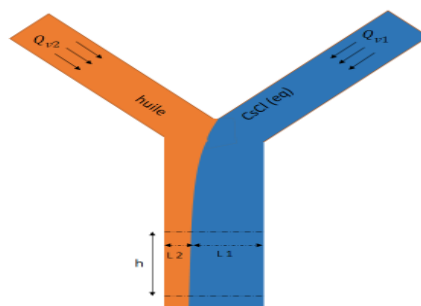
Pour avoir la vraie valeur de la viscosité de ce solvant ( $\text{CsCl}_{\text{aq}}$  55% en masse), nous avons utilisé une méthode basée sur l'équation de Navier-Stokes et ce, en utilisant un rhéomètre microfluidique.

Pour ce faire, à l'aide de pompes à seringues, nous injectons, dans un canal microscopique, un fluide huileux (silicone) de viscosité ( $\eta_2$ ) égale à 32 mPa.s à 25 °C, pris comme fluide de référence. Par la suite, dans un autre canal microscopique, nous injectons notre solution aqueuse de CsCl dont nous voulons déterminer la viscosité ( $\eta_1$ ). En raison de l'immiscibilité des deux fluides, une interface va apparaître et nous pouvons ainsi observer l'écoulement de chaque fluide (figure 4.2).



**Figure 4. 2: Schéma de l'installation de mesure de la viscosité de la solution de CsCl (55% en masse).**

A l'aide d'un microscope optique, de marque Olympus ix73, équipé d'une caméra connectée à un ordinateur (figure 4.2), nous mesurons la largeur de chaque écoulement de fluide dans les micro-canaux (figure 4.3).

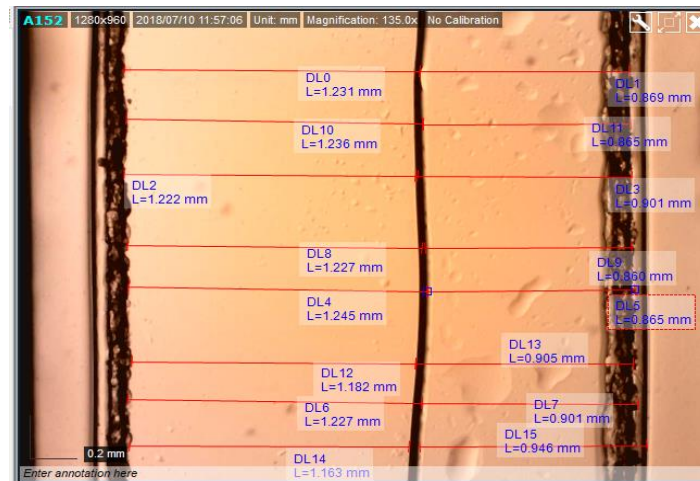


**Figure 4. 3: Schéma de l'écoulement dans les micro-canaux.**

L'expérience s'est déroulée selon les conditions opératoires suivantes:

- Débit de la silicone  $Q_{v2}=20 \mu\text{l}.\text{min}^{-1}$  et de viscosité  $\eta_2=32 \text{ mPa.s}$ ,
- Débit de  $\text{CsCl}_{\text{(aq)}}$   $Q_{v1}= 500\mu\text{l}.\text{min}^{-1}$  et de viscosité  $\eta_1$ .

La figure 4.4 montre une photo des écoulements prise par le microscope optique.



**Figure 4. 4: Photo de l'écoulement des deux fluides (à gauche la silicone et à droite le CsCl (55% en masse)) prise par le microscope optique.**

En nous basant sur les travaux de Ober et al. (2013), qui lui-même a tenu compte de l'équation de Navier-Stokes, nous pouvons, par le biais des équations 4.1 et 4.2, déterminer la viscosité  $\eta_1$  de notre solvant.

$$\frac{dP_1}{dx_1} = \frac{dP_2}{dx_2} \quad (4.1)$$

$$\frac{dP}{dx} = - \frac{12\eta Q_v}{h^3 l} \quad (4.2)$$

Pour la même longueur  $h$  du canal et pour le même gradient de pression, nous aboutissons aux équations 4.3 et 4.4 que nous appliquons à notre système.

$$\frac{\eta_1 Q_{v1}}{l_1} = \frac{\eta_2 Q_{v2}}{l_2} \quad (4.3)$$

$$\eta_1 = \frac{\eta_2 Q_{v2}}{l_2} \frac{l_1}{Q_{v1}} \quad (4.4)$$

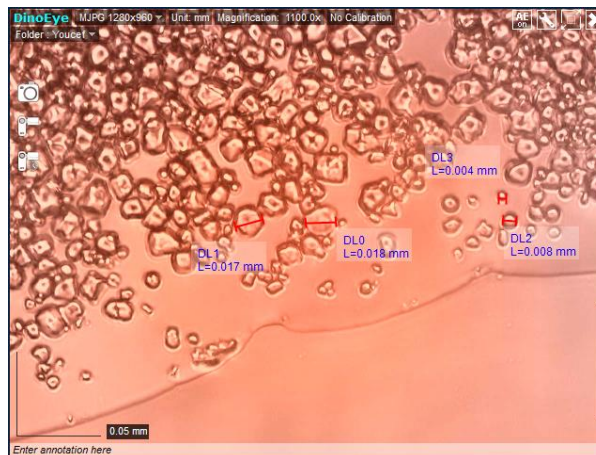
Les valeurs trouvées, à la température ambiante de  $25^\circ \pm 2^\circ \text{C}$ , oscillent entre 0,9 et 1 mPa.s, avec une moyenne qui est égale à 0,94 mPa.s .

Dans la suite du travail, nous prendrons comme valeur de viscosité du solvant préparé comme étant égale à 1 mPa.s.

## 4.1.2 Détermination de la taille et de la distribution volumique de taille des grains d'amidon

### a. Observation au microscope

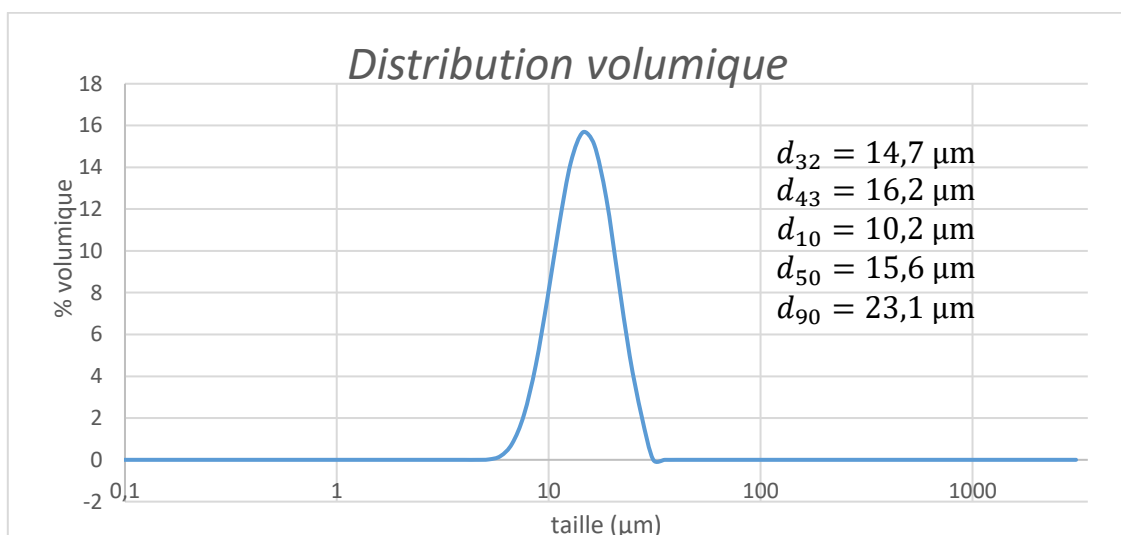
L'observation au microscope (figure 4.5) des grains en milieu CsCl aqueux ( 55% en masse) montre une certaine irrégularité sur la forme mais les grains restent relativement arrondis autour de 4 à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre avec cependant une certaine polydispersité.



**Figure 4. 5: Grains d'amidon de maïs en milieu CsCl aqueux à 55% en masse (grossissement x10)**

### b. Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a été réalisée à l'aide d'un granulomètre à diffraction Laser de marque Mstersizer 3000. La figure 4.6 montre la répartition en volume dans l'échantillon.



**Figure 4. 6: Distribution granulométrique de l'échantillon d'amidon en milieu CsCl aqueux ( 55% en masse).**

Une distribution des tailles étroite autour d'une moyenne de 15,6  $\mu\text{m}$  est obtenue.

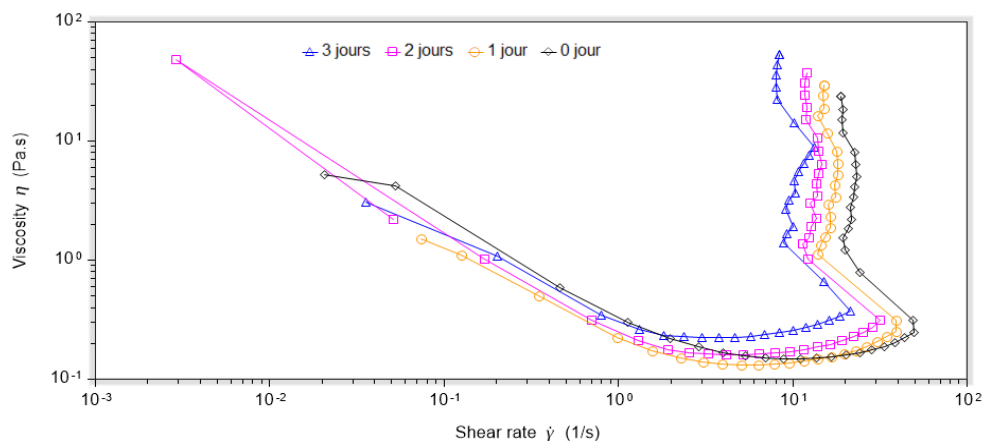
### 4.1.3. Influence du temps sur les mesures rhéologiques

Le temps d'expérience a-t-il une influence marquée ou pas sur les mesures rhéologiques d'un fluide complexe? Pour ce faire, nous allons procéder à diverses manipulations tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique.

La suspension d'amidon choisie est à raison de 40% en amidon en milieu aqueux CsCl à 55% en masse.

#### a. Etude macroscopique

L'étude macroscopique s'est faite en utilisant un rhéomètre classique avec une géométrie plan plan strié à une température de 25°C et ce, en imposant une montée logarithmique de la contrainte de 0,1 Pa jusqu'à 500 Pa en mode rampe. Le temps de prise de chaque point se fait toutes les 40 secondes, temps jugé a priori suffisant pour assurer la stabilité de la suspension. Cette manipulation, en utilisant la même suspension, a été répétée durant les trois jours suivants. La figure 4.7 montre l'évolution de la viscosité de notre suspension au cours du temps.



**Figure 4. 7:Variation de la viscosité de la suspension d'amidon à 40% en milieu CsCl aqueux ( 55% en masse) au cours de temps**

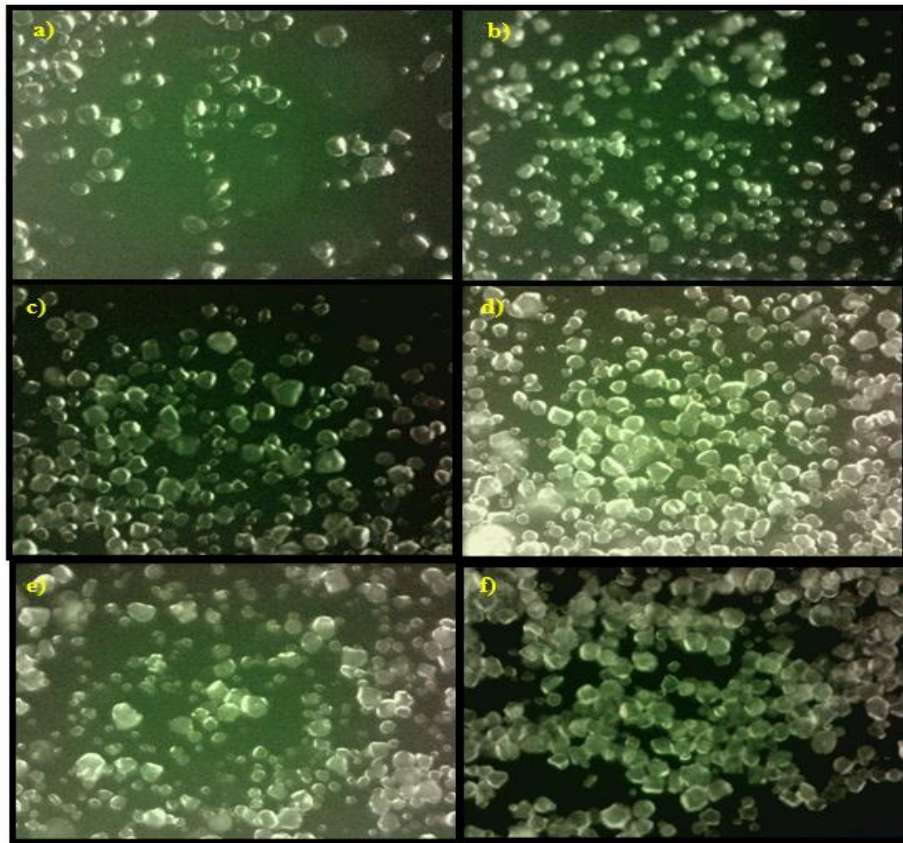
En analysant les courbes de viscosité en fonction de taux de cisaillement et ce, au cours du temps, nous remarquons que la rhéologie change. Le temps entre la préparation de l'échantillon et la mesure joue aussi un rôle déterminant. Plus ce temps est important, plus la suspension devient dense avec des DST qui commencent à des faibles taux de cisaillement.

#### b. Absorption du solvant par l'amidon

Le temps étant un facteur déterminant dans le comportement rhéologique des suspensions d'amidon qu'en est-il de l'impact du milieu dans lequel sont soumises ces particules ? Les grains d'amidon absorbent-ils le solvant ou pas? Pour le savoir, nous avons fait appel à un traceur qui

est la fluorescéine, substance chimique complexe composée de deux molécules de phénols liées à un cycle pyrane lui-même relié à un acide benzoïque, que nous avons mélangée à la suspension d'amidon à 40%.

L'observation au microscope optique, sous excitation UV, à différentes périodes, de notre suspension amidon en milieu CsCl aqueux (55% en masse) et traceur a conduit aux images de la figure 4.8.



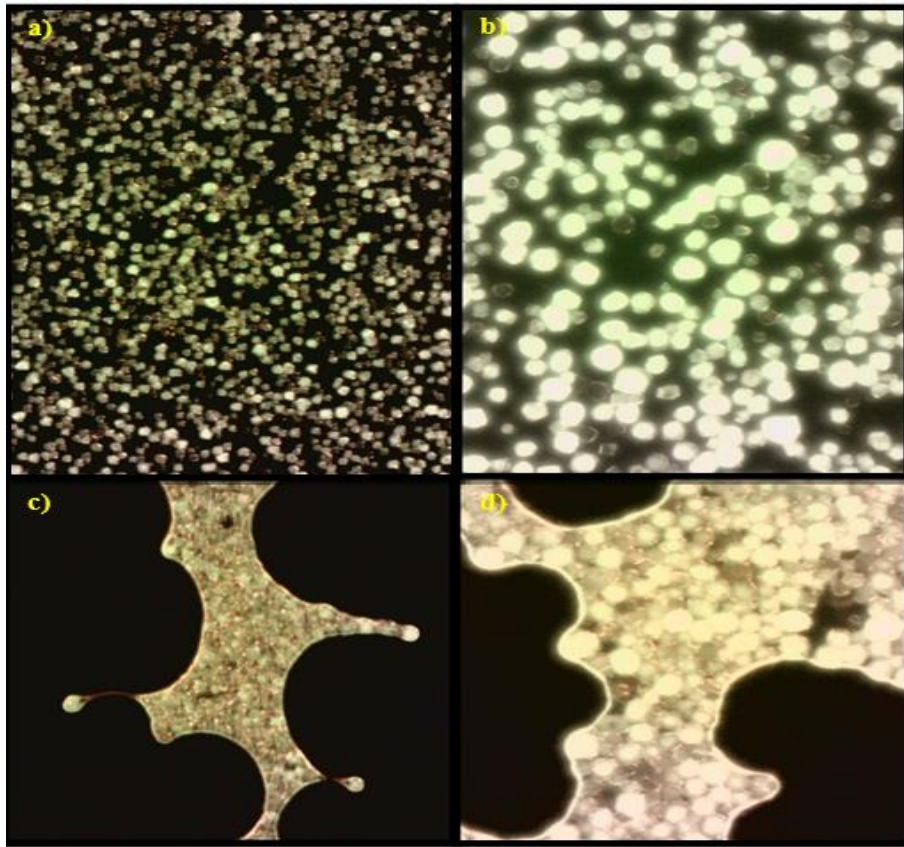
**Figure 4. 8: Photos Prises par microscopie optique sous excitation UV (grossissement X10) d'une suspension d'amidon au cours du temps : (a) après 10 minutes ; (b) après 16 heures ; (c) après 24 heures ; (d) après 48 heures ; (e) : après 3 jours ; (f) : après 4 jours.**

Nous remarquons que la couleur verte de la fluorescéine s'est étendue partout dans la solution jusqu'aux contours des particules d'amidon. Par contre, l'intérieur des grains reste noir ce qui est une preuve que la fluorescéine n'a pas pénétré dans l'amidon (cas a, b, c, d et e).

Après 4 jours (cas f), l'intérieur des grains se remplit de fluorescéine. La suspension complète émet de la lumière verte correspondante au traceur ce qui dénote d'un phénomène d'absorption. Pour confirmer que le colorant est resté à l'intérieur de l'amidon, nous avons lavé notre suspension le quatrième jour avec de l'eau pure afin d'éliminer les traces de fluorescéine situées autour des grains.



Après ce lavage, la suspension est séchée puis observée sous microscope (figure 4.9).



**Figure 4. 9: Photos Prises par microscopie optique sous excitation UV d'une suspension d'amidon: a) après lavage (grossissement x4); c) après lavage (grossissement x10) (b) après séchage (grossissement x4); et (d) après séchage (grossissement x10).**

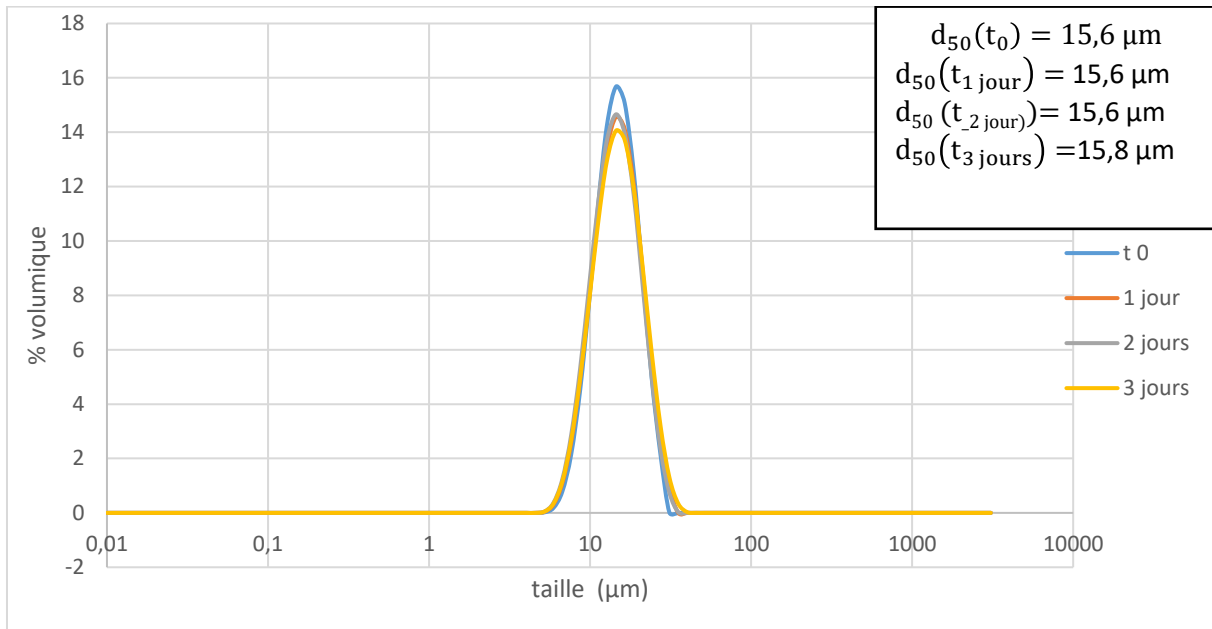
Lorsque nous lavons la suspension, nous voyons que juste les grains émettent de la lumière de fluorescéine. Tout ce qui les entoure est noir, c'est l'eau sans la fluorescéine (cas a et c).

Après séchage (cas b et d), nous remarquons que les grains sont groupés et colorés, ce qui veut dire que les pores des grains sont encore remplis d'eau. Ceci nous conduit à dire que les particules d'amidon sont poreuses. Ces pores initialement remplis d'air vont, en présence d'eau, gonfler. L'eau va pénétrer à l'intérieur des grains et changer les propriétés physiques et notamment les propriétés rhéologiques de l'amidon en suspension. Pour conforter cette hypothèse d'absorption de solvant, nous avons filtré sur filtre Buchner 40g d'une suspension à 40% en amidon en milieu CsCl à 55% en masse et nous avons recueilli 33,6 g de granules imbibés par le solvant soit 84%.



### c. Gonflement des grains d'amidon

L'analyse granulométrique de la suspension d'amidon de maïs à 40% en milieu aqueux CsCl à 55% au cours du temps a donné les évolutions du % volumique en fonction de la taille des particules mises en relief par la figure 4.10.



**Figure 4. 10: Distribution volumique de la taille des grains d'amidon au cours du temps.**

Nous constatons que la taille moyenne des grains d'amidon n'a pas changé au cours des trois jours. La taille moyenne des particules est de 15  $\mu\text{m}$ . L'augmentation dans la hauteur des pics est peut être due aux quelques fluctuations dans la quantité de fluide mise dans l'appareil.

Pour conclure, nous pouvons dire que la variation de la viscosité n'est pas due au gonflement des particules mais juste au solvant qui pénètre à l'intérieur des pores qui sont initialement remplis d'air ce qui diminue la quantité de solvant entre les particules.

#### **4.2. Essais de rhéologie des suspensions de maïzena dans un fluide newtonien pour différentes fractions massiques**

Cette étude a concerné des suspensions de maïzena en milieu aqueux CsCl (55% massique) de fraction massique allant de 35% à 42%.

Lors de la préparation de ces suspensions, nous avons constaté la présence de bulles d'air qui peuvent influencer sur les mesures rhéologiques notamment la viscosité. Pour éliminer ces bulles d'air, nous avons pensé utiliser une pompe à vide pendant 3 heures suivi d'une centrifugation à 500  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 5 minutes. Cependant, cette méthode présente un problème major d'évaporation d'eau, évaporation pouvant elle aussi affecter les mesures rhéologiques.

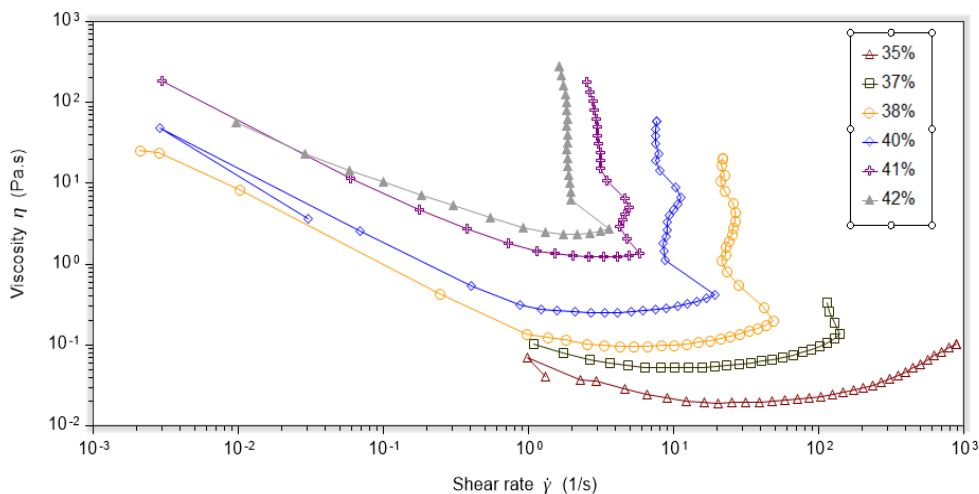
Afin d'estimer cette évaporation et afin de pouvoir y pallier, nous pesons nos suspensions au moment de la préparation avant dégazage et après dégazage. Le tableau 4.1 donne cette estimation.

**Tableau 4. 1: Masses des suspensions avant et après dégazage.**

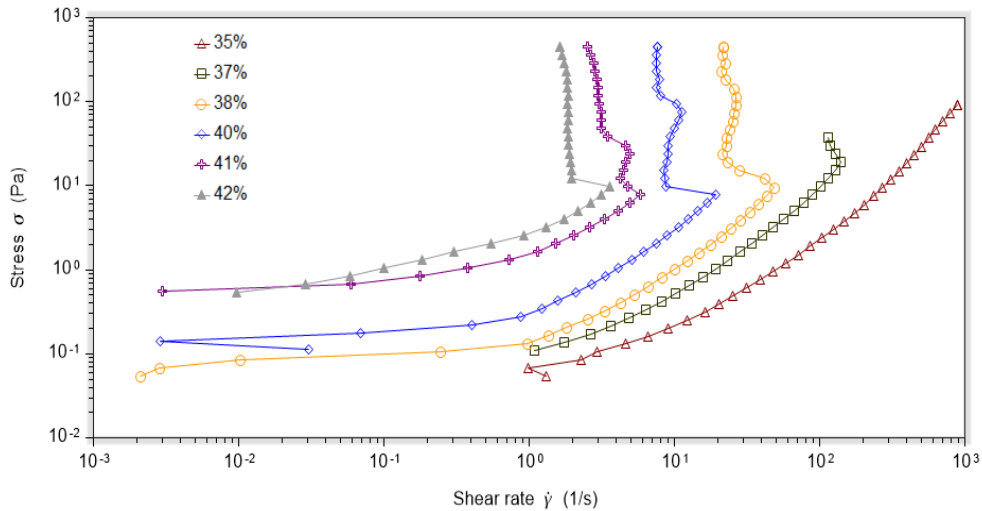
Fraction massique	masse avant dégazage (g)	masse après dégazage (g)
35%	20,01	18,14
37%	19,98	18,45
38%	20,02	19,00
40%	20,00	19,4
41%	20,00	19,44
42%	20,01	19,46

Les mesures rhéologiques (viscosité, contrainte de cisaillement, etc.) ont été faites après stabilisation des différentes solutions soit 24 h après la préparation des solutions.

Ces mesures rhéologiques (figures 4.11 et 4.12) ont été faites en utilisant un rhéomètre classique avec une géométrie plan plan strié et ce, en imposant une montée logarithmique de la contrainte de 0,1 Pa jusqu'à 500 Pa en mode rampe. Le temps de prise de chaque point se fait toutes les 40 secondes et la température est réglée à 25° C.



**Figure 4. 11: Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes fractions massiques dans une géométrie plan plan strié.**

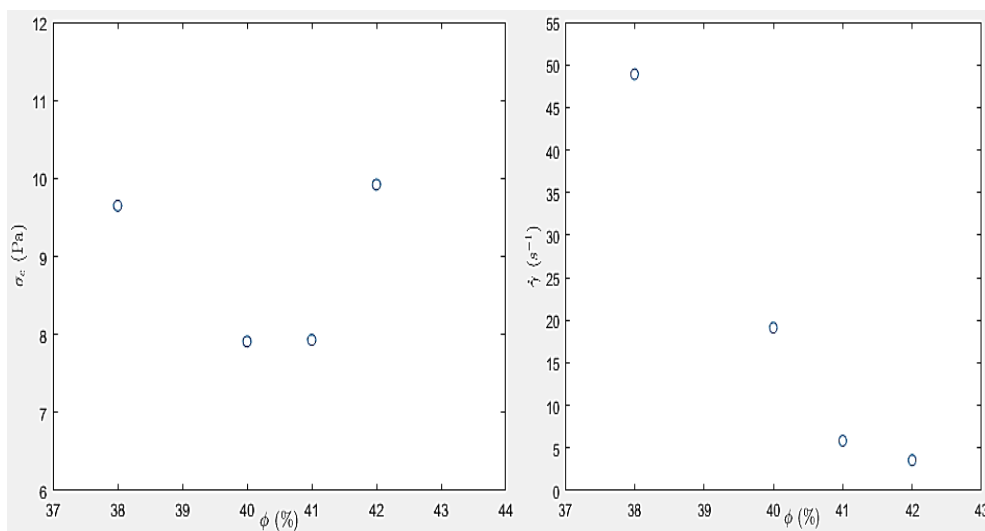


**Figure 4.12: Variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour différentes fractions massiques dans une géométrie plan plan strié.**

Nous remarquons que les suspensions de maïzena présentent un comportement rhéofluidifiant suivi par une augmentation de viscosité (comportement rhéoépaississant). Ce dernier commence toujours par une augmentation légère et continue (CST).

Pour des concentrations assez suffisantes, cette augmentation peut être drastique. En effet, la viscosité augmente brusquement d'une façon linéaire avec le taux de cisaillement et prend des valeurs très grandes, c'est la zone de DST qui commence à partir d'un taux de cisaillement et d'une contrainte dites critiques ( $\dot{\gamma}_c, \sigma_c$ )

Pour voir l'évolution de ces paramètres critiques en fonction de la fraction massique, nous avons tracé les courbes de la figure 4.13.



**Figure 4.13: Variation des paramètres critiques en fonction de la fraction massique.**

En nous basant sur la variation de  $\gamma_c, \sigma_c$  en fonction de la fraction massique, nous constatons que le taux de cisaillement varie d'une façon monotone avec la fraction massique. Plus la fraction est faible et plus le taux de cisaillement où le rhéoépaississement discontinu commence est petit. Cependant, la figure 4.13 montre clairement que la contrainte critique ne dépend pas de la fraction massique de la suspension.

Pour les moyennes et les faibles fractions (< 37%), le rhéomètre peut se bloquer : le couple mesuré sur l'axe de la géométrie devient très important devant la valeur maximale autorisée par l'appareil. Avec une vitesse de rotation très importante, il y a une éjection de matière vers l'extérieur des disques (figure 4.14).



**Figure 4. 14: Ejection de la matière pour des valeurs de la contrainte (ou du cisaillement) élevées.**

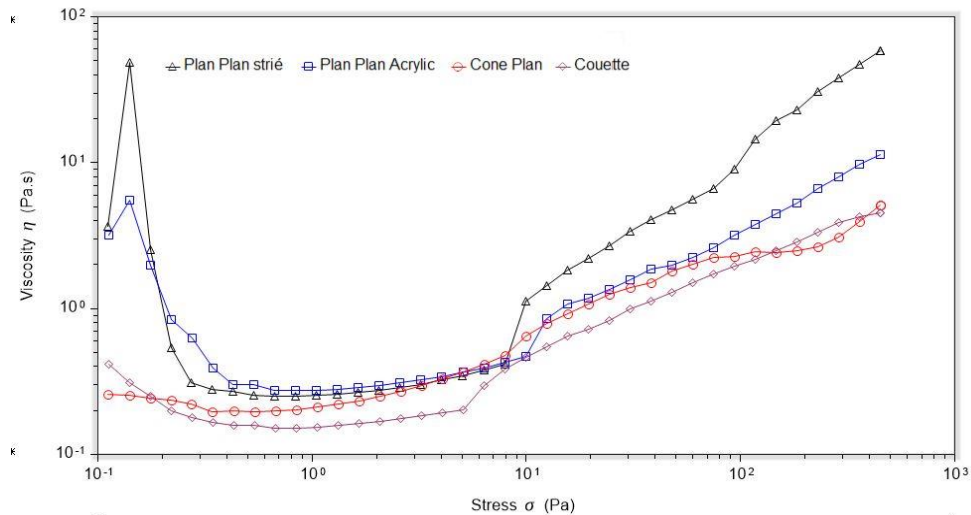
### **4.3. Etude de la rhéologie macroscopique d'une suspension concentrée d'amidon**

Dans cette partie, nous avons étudié le comportement rhéologique de suspensions concentrées de maïzena dont le caractère rhéoépaississant est très marqué, à  $T=25^{\circ}\text{C}$ . Pour cela, nous avons opté pour une suspension d'amidon à 40%.

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes penchés sur l'impact de la géométrie de la cellule sur les grandeurs rhéologiques puis sur la vérification du mécanisme de Reynolds et ce, par l'étude de l'influence des contraintes normales (N).

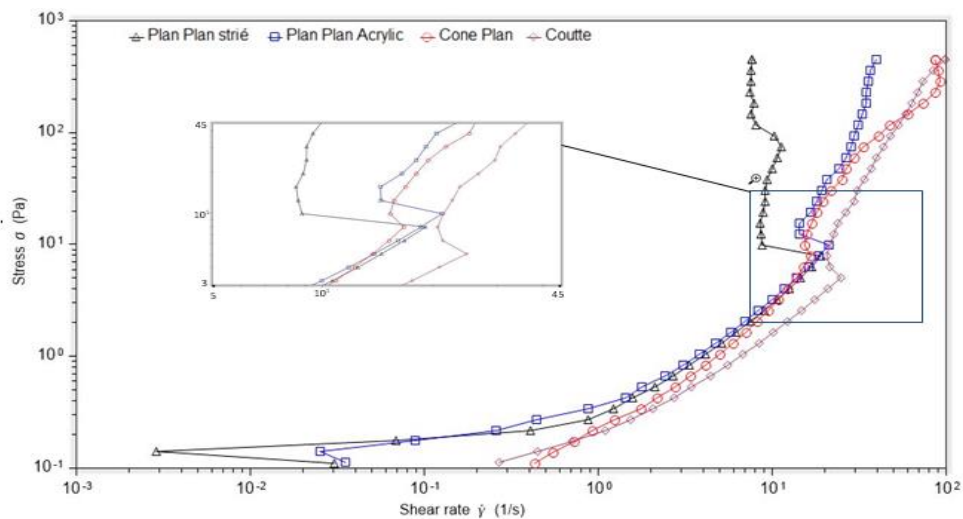
#### **4.3.1. Etude de l'effet de la géométrie sur le comportement rhéologique d'une suspension concentrée d'amidon**

La figure (4.15) montre l'évolution de la viscosité en fonction de la variation de la contrainte pour plusieurs géométries : Couette, cône plan, Plan-plan strié et plan-plan acrylique avec un entrefer (e) de 1 mm.



**Figure 4. 15: Variation de la viscosité d'une suspension d'amidon à 40% en masse pour différentes géométries : Couette, cône plan, Plan-plan strié et plan-plan acrylique avec un entrefer de 1 mm en fonction de la contrainte.**

Les résultats des essais peuvent aussi être exprimés sous la forme des différentes courbes de la figure 4.16.



**Figure 4. 16 : Variation de la viscosité d'une suspension d'amidon à 40% en masse pour différentes géométries : Couette, cône plan, Plan-plan strié et plan-plan acrylique avec un entrefer de 1 mm en fonction de la contrainte**

Nous remarquons que pour toutes les géométries utilisées (figure 4.15), la suspension présente un comportement rhéofluidifiant suivi par une phase où la viscosité augmente en fonction de l'augmentation de la contrainte imposée. Lorsque la contrainte atteint une valeur dite contrainte critique, la viscosité augmente d'une façon très importante et la suspension rentre dans la zone de DST.

La figure 4.16 montre que la géométrie influence la courbe rhéologique. En comparant deux géométries de plan parallèle (plan plan acrylique- cône plan), nous constatons que les courbes sont presque superposées avant la zone de DST, ces courbes s'éloignant juste après que le DST commence. Ceci peut être dû au glissement de la matière. Le plan-plan acrylique et le cône plan ont des surfaces lisses, le plan strié présente quant à lui une surface complètement rugueuse. Ceci pourrait aussi provenir d'un mode de sélection du taux de cisaillement au niveau de la zone de rhéoépaississement qui dépendrait de la géométrie.

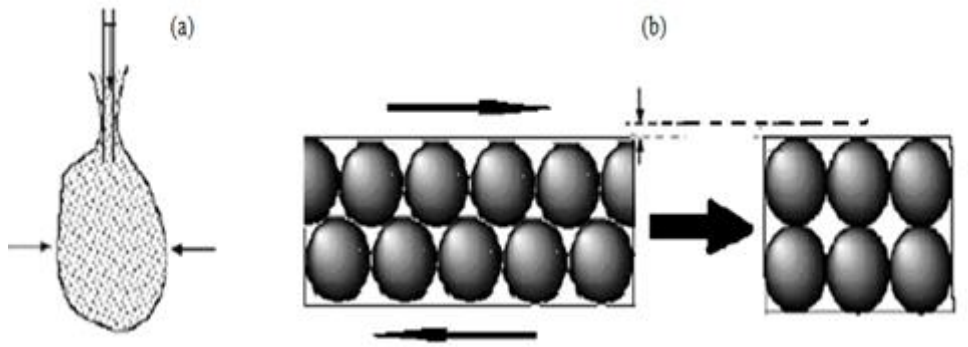
Pour la géométrie couette, nous avons présence d'une homogénéité du torque le long des surfaces cylindriques qui sont sablées ce qui n'est pas le cas pour les autres géométries.

#### 4.3.2. Mécanisme de la dilatance de Reynolds

Les contraintes normales ( $N_1$  et  $N_2$ ) qui se développent dans le régime de DST sont dues à la Dilatance de Reynolds. Pour pouvoir accéder à ces contraintes normales, il a lieu d'expliquer ce qu'est la dilatance de Reynolds.

un matériau granulaire cisailé se dilate dans la direction normale au gradient de vitesse (Lootens,2005). L'expérience dite « de la poire » nous montre que le sable ne peut pas se déformer avant de créer plus d'espace entre les grains. Reynolds (1889) a énoncé le principe suivant : « *un matériau granulaire fortement compacté, placé dans une enveloppe flexible, voit invariablement son volume augmenter lorsque cette enveloppe est déformée. Si cette enveloppe est inextensible, aucune déformation n'est possible jusqu'à ce que les forces appliquées brisent l'enveloppe ou fractionnent le milieu granulaire* ». Son expérience consiste en une poche élastique pleine de sable surmontée d'un capillaire (figure 4.17 a)

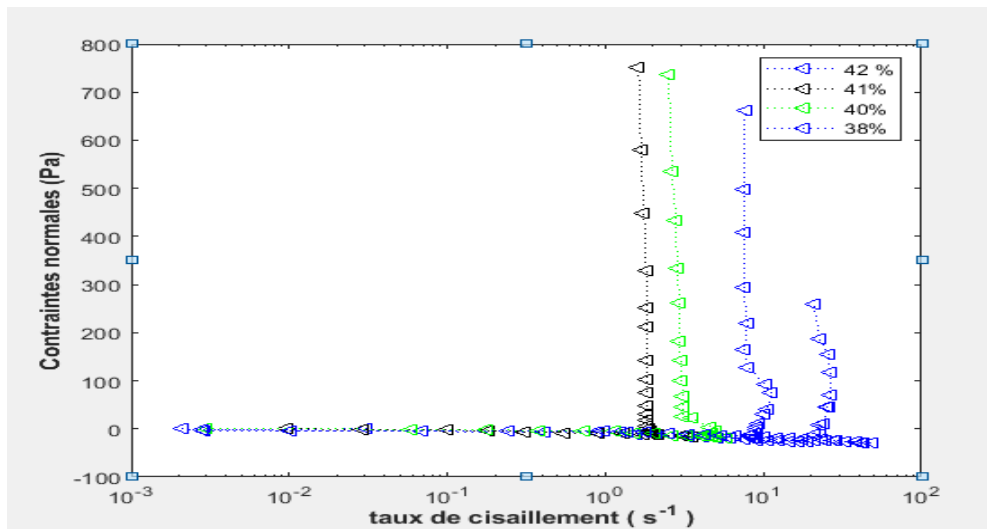
Le tout est rempli d'eau. Lorsque l'on appuie sur la poche, le niveau de l'eau dans le capillaire descend contrairement à l'intuition. En appuyant sur la poche on déforme le milieu granulaire. Le milieu se dilate donc et l'eau descend remplir les pores ainsi créés. C'est le même phénomène qui explique l'assèchement du sable autour des pieds lors que l'on marche sur le sable mouillé d'une plage. La déformation produite par le pied induit une dilatation du milieu : l'eau descend remplir les pores nouvellement créés. Ce phénomène s'explique par le fait que lors de la déformation d'un empilement dense, les grains doivent donc se désenchevêtrer. Le mouvement relatif des grains va donc induire une diminution de la fraction volumique au cours de la déformation comme schématisé par la figure 4.17 (b) ( Fall,2008).



**Figure 4. 17: (a) Expérience de la « Poire » (b) Mécanisme de la dilatance de Reynolds : déplacement relatif des grains**

**a. Les contraintes normales  $N_1$  et  $N_2$**

Peu importe la fraction utilisée, nous avons constaté que le rhéoépaississement discontinu est toujours accompagné d'une augmentation des Contraintes normales ( $N_1$  et  $N_2$ ) (figure 4.18).



**Figure 4. 18: Evolution des contraintes normales en fonction du taux de cisaillement pour différentes fractions massiques de suspensions d'amidon.**

En fait, pour déterminer la contrainte  $N_1$ , il faut utiliser une géométrie cône plan ce qui n'est pas possible à cause du glissement de la matière. Pour pallier ce problème, nous tiendrons compte de la différence de force  $N_1-N_2$  que l'on peut mesurer par la géométrie plan-plan. Selon Fall (2008),  $N_2$  représente environ un quart de  $N_1$ . Elle est par ailleurs de signe opposé. Donc, nous considérerons  $N_1-N_2 \approx N_1$ .

Aux faibles taux de cisaillement, en régime fluidifiant, les contraintes normales sont généralement très faibles voir nulles . Au fur et à mesure de l'augmentation du taux de

cisaillement, ces contraintes normales augmentent brusquement avec le début du DST et prennent des valeurs très grandes.

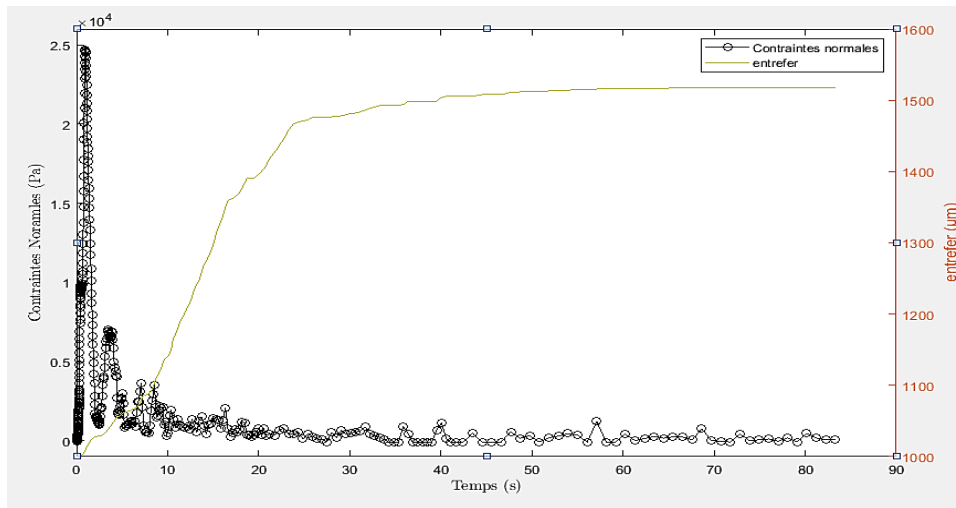
Le tableau 4.2 met en relief les valeurs des taux de cisaillement critiques trouvées pour différentes fractions massiques de suspension d'amidon.

**Tableau 4. 2: Valeurs du taux de cisaillement critique pour les fractions massiques étudiées.**

<b>Fraction massique</b>	<b>Taux de cisaillement critique</b>
38	9,65
40	7,92
41	7,91
42	9,92

Pour vérifier et justifier que ces contraintes normales qui se développent sont dues à la dilatance de Reynolds, nous avons repris et appliqué le mode opératoire développé par Fall (2008) sur une suspension d'amidon à 40%. Pour ce faire, nous imposons une contrainte normale de 0N à la suspension introduite dans le rhéomètre à géométrie plan plan acrylique en mode compression pendant 120 secondes. Le disque supérieur du rhéomètre est transparent, afin que nous puissions observer la suspension lors du déroulement de la manipulation. La vitesse de rotation a été fixée à  $1,5 \text{ rad.s}^{-1}$  (ce qui revient à imposer un taux de cisaillement supérieur au taux de cisaillement critique d'initiation du rhéoépaississement observé pour cette dimension d'entrefer qui est réglée initialement à 1 mm). Nous laissons le rhéomètre ajuster l'entrefer librement avec un maximum de changement de taille de l'entrefer de 0,8 mm. Nous traçons ensuite la variation de l'entrefer ( $\epsilon$ ) et des contraintes normales en fonction du temps (figure 4.19).





**Figure 4. 19: Variation des contraintes normales et de l'entrefer en fonction du temps pour une vitesse de rotation de 1,5 rad.s<sup>-1</sup>.**

En appliquant cette vitesse de rotation, nous nous retrouvons en régime d'épaississement. Le rhéomètre ajuste librement le gap pour atteindre une force normale de consigne qui est égale à 0 N. Le laps de temps compris entre 0 à 10 s est le temps de réponse du rhéomètre, les contraintes normales y sont très importantes ce qui confirme que nous sommes bien en régime de rhéoépaississement.

Sur la période d'essai choisi comprise entre 0 et 85s, l'entrefer ne cesse d'augmenter jusqu'à atteindre une valeur stable égale à 1,51 mm. Cette valeur stable de gap fait tendre les efforts normaux vers la valeur de consigne à savoir 0N. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le rhéoépaississement a disparu.

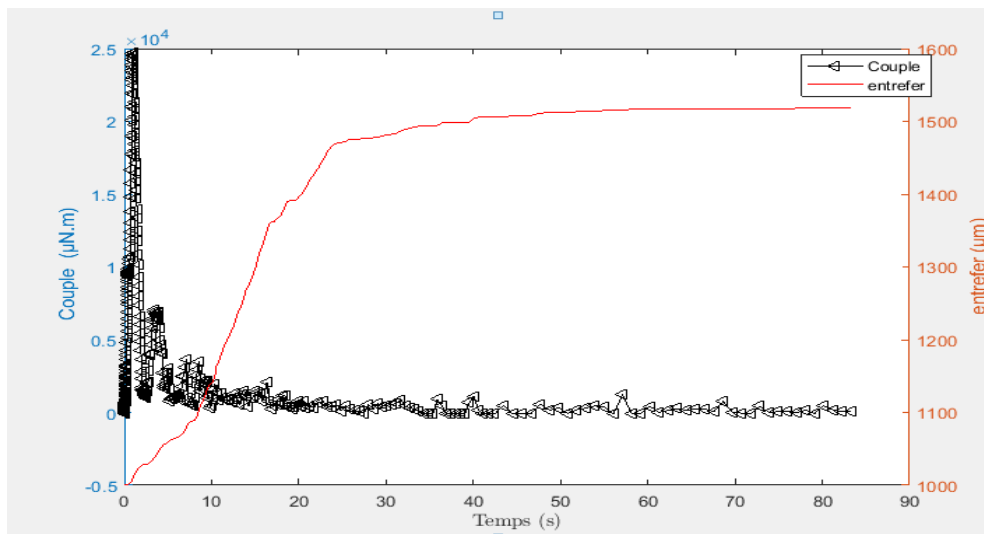
Les fluctuations, que nous constatons en début d'essais, sont dues à la sensibilité du rhéomètre qui était réglée à 0,1 N.

Lorsque le rhéomètre ajuste la taille de l'entrefer, de l'air entre dans notre système (figure 4.20), un problème que l'on ne peut pas éviter et qui peut diminuer la valeur de la viscosité et ainsi changer les paramètres rhéologiques.



**Figure 4. 20: Photo des deux disques en fin de mesure.**

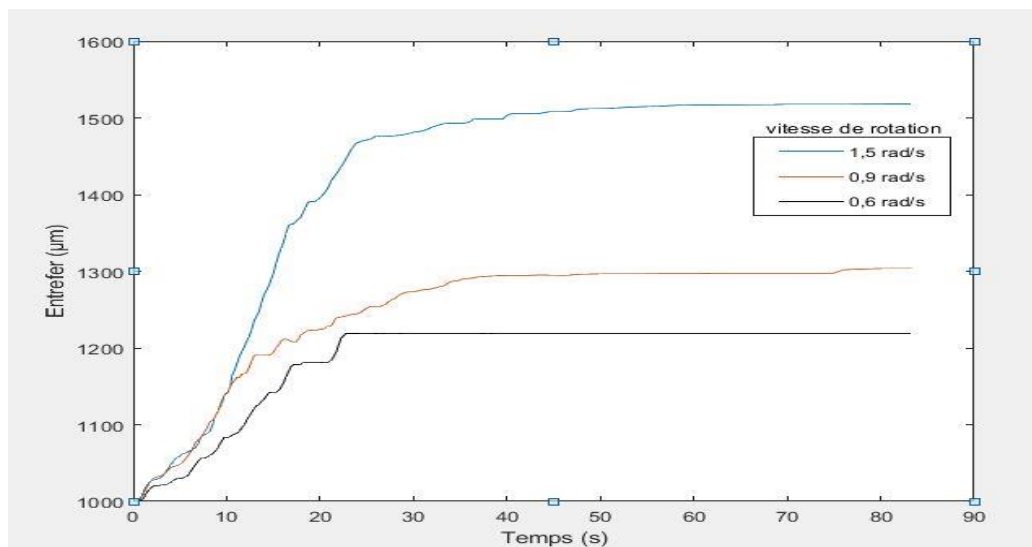
Si maintenant, nous nous penchons sur l'évolution du couple imposé et de l'entrefer en fonction du temps, nous obtenons les courbes de la figure 4.21.



**Figure 4. 21: Variation du couple et de l'entrefer en fonction du temps.**

Nous constatons que le rhéomètre ajuste l'entrefer pour éliminer le rhéoépaississement. Ceci est confirmé par une augmentation du couple en début d'expérience puis à une stabilisation des valeurs après la disparition du rhéoépaississement.

En réitérant cette expérience pour différents taux de cisaillement (vitesses de rotation différentes) supérieurs au taux de cisaillement critique et toujours pour un même entrefer initial, nous obtenons la variation de l'entrefer en fonction du taux de cisaillement (figure 4.22).

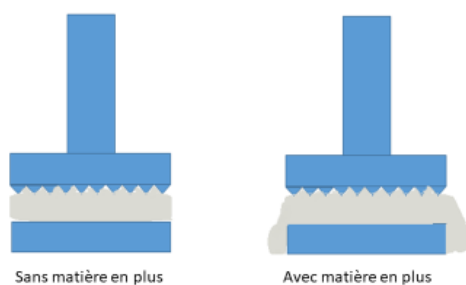


**Figure 4. 22: Evolution temporelle de l'entrefer en fonction de la vitesse de rotation.**

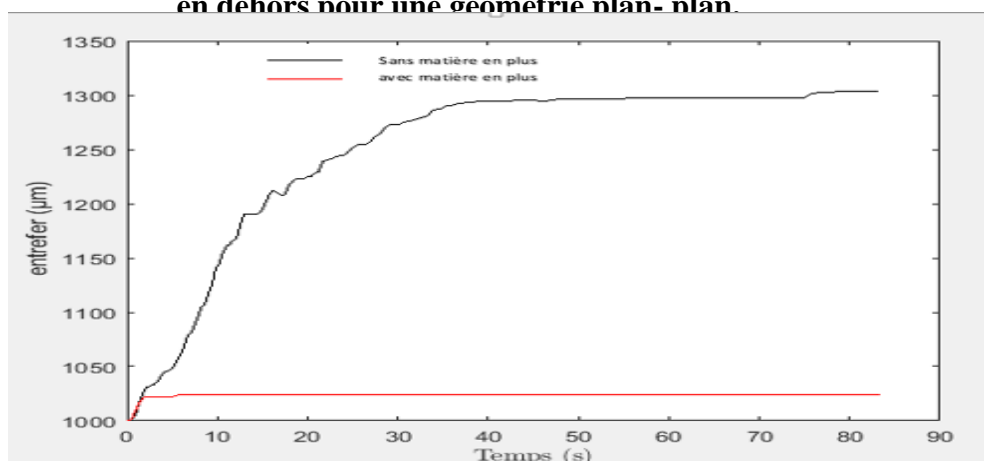
L'application de taux de cisaillement (vitesse de rotation) de plus en plus importants favorise une dilatation de plus en plus conséquente et donc une augmentation de la taille de l'entrefer. Ainsi, la dilatation maximale permet à la suspension de couler librement sans rhéoépaississement visible.

Ainsi, nous avons montré que « **la suspension ne présentera pas de comportement rhéoépaississement si nous lui laissons la possibilité de se dilater librement** ».

La dernière expérience pour la dilatance consiste à imposer, pour deux situations différentes (sans matière en plus et avec matière en plus) (figure 4.23) la même vitesse de rotation avec une contrainte normale consignée à 0 N à une suspension d'amidon à 40 % d'amidon en masse et à en suivre l'évolution temporelle de l'entrefer (figure 4.24).



**Figure 4. 23: Schéma de la suspension avec et sans matière en dehors pour une géométrie plan- plan.**



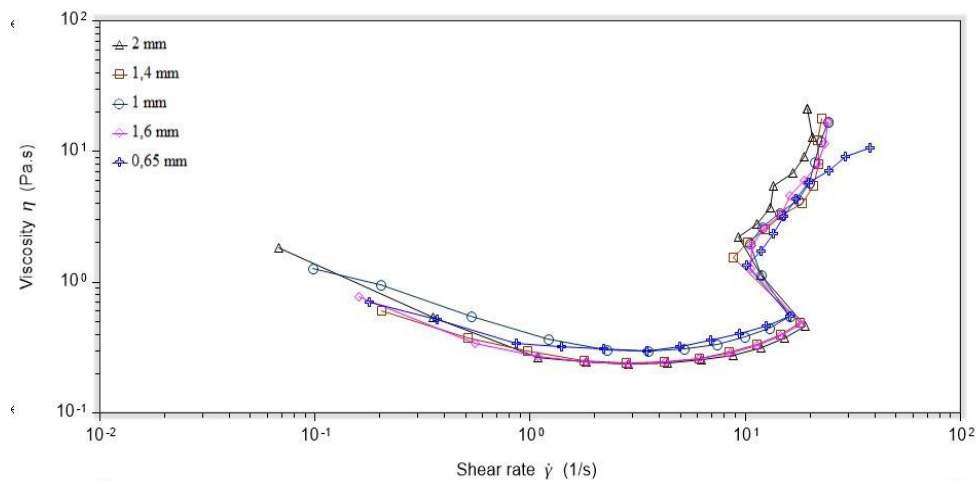
**Figure 4. 24 : Influence du surplus de la matière sur le phénomène de la dilatance.**

Nous remarquons qu'avec plus de matière aux contours du disque, le rhéoépaississement n'a pas lieu et il n'y a pas de variation de l'entrefer. Ceci est expliqué par le fait que cette quantité de matière est considérée comme un réservoir permettant au système de se dilater et donc de retarder le rhéoépaississement.

## b. Influence de la taille de l'entrefer

Afin d'étudier l'influence de la taille de l'entrefer sur la transition d'encombrement et notamment sur les paramètres de transition, une cellule plan-plan est utilisée. Cette géométrie présente l'inconvénient de donner des contraintes et des taux de cisaillement qui dépendent de la position dans l'entrefer mais aussi de la taille de l'entrefer. Pour une taille d'entrefer donnée, la contrainte et le taux de cisaillement sont calculés pour  $r = R$ , le rayon des plans. Dans ce cas, le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est maximum et favorise ainsi un rhéoépaississement de la suspension confinée. Néanmoins, cette géométrie a l'avantage d'une facilité d'ajustement du cisaillement et le fait que l'éjection de l'échantillon de la périphérie des disques se produise sous des taux de cisaillement assez élevés. En plus, cette géométrie permet d'avoir accès aux contraintes normales. Les expériences sont effectuées avec une géométrie plan-plan. Le mode choisi est le mode Rampe avec un temps de prise de 40 secondes pour chaque point, durée suffisante pour assurer l'équilibre sans qu'il y ait évaporation importante.

La figure 4.25 présente l'évolution de la viscosité d'une suspension d'amidon à 40% en masse, préparée 24 h avant les essais de rhéologie, en fonction du taux de cisaillement lors d'une lente montée logarithmique de la contrainte pour une durée de 1400 s et pour différentes tailles d'entrefer.

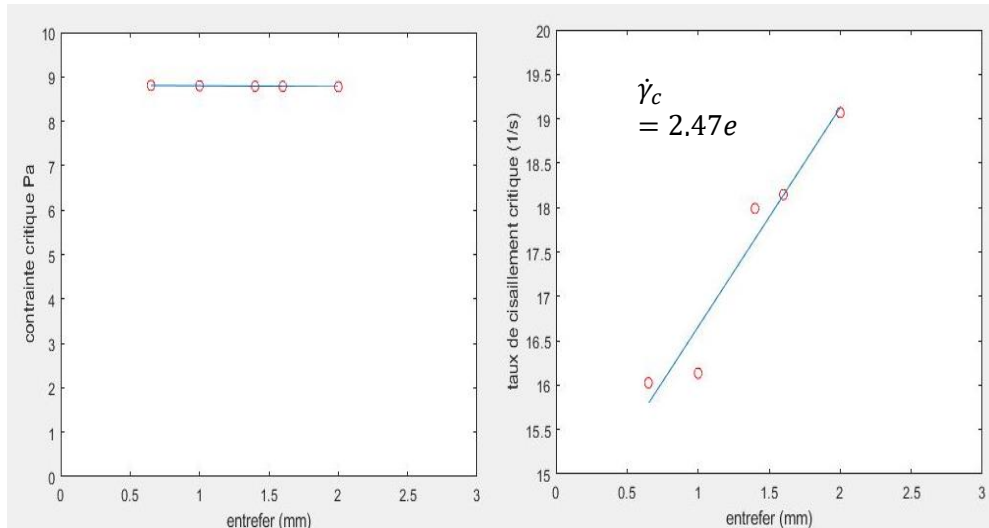


**Figure 4. 25: Evolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement et de la taille de l'entrefer**

Comme le montre la figure 4.25, aux bas taux de cisaillement, la suspension se comporte comme un fluide rhéofluidifiant avec une viscosité apparente qui diminue jusqu'à une valeur minimale. Au-delà de cette valeur minimale apparaît une zone d'augmentation continue de la viscosité qui dénote d'un comportement rhéoépaississant du fluide marqué pour un taux de

cisaillement dit critique. Il est à noter aussi que le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement dépend fortement de la taille de l'entrefer.

Par le biais de la figure 4.26, nous observons la dépendance du taux de cisaillement critique et de la contrainte critique avec la variation de la taille de l'entrefer.



**Figure 4. 26: Evolution de la contrainte critique et du taux de cisaillement en fonction de la taille de l'entrefer.**

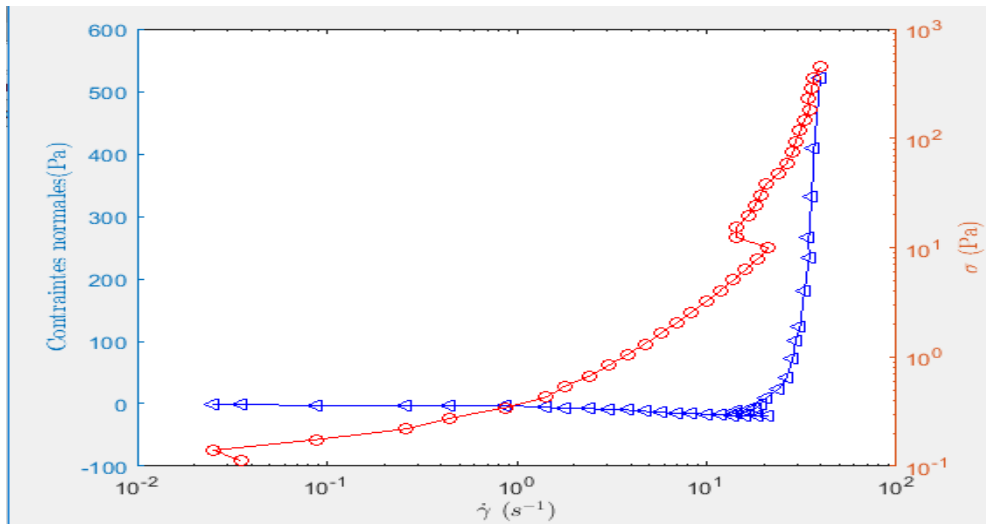
En ce qui concerne la contrainte critique celle-ci reste indépendante de la taille de l'entrefer. Par contre pour le taux de cisaillement critique, l'évolution est linéaire. La courbe de dépendance donne une équation de type (équation 4.5):

$$\dot{\gamma}_c = 2,47e + 14,19 \quad (4.5)$$

Le taux de cisaillement critique de rhéoépaississement, qui reste intrinsèque au matériau, est égal à  $\dot{\gamma}_{c(int)} = 14,19 \text{ s}^{-1}$ .

### c. Nature du contact dans le régime d'épaississement

Dans les mesures précédentes, nous avons pu vérifier que les contraintes normales sont dues à la dilatance, ce qui implique un contact direct entre les particules. Dans ce qui suit, nous tenterons de trouver, si cela est possible, une relation entre les contraintes normales et les contraintes de cisaillement (contraintes tangentielles) dont le rapport pourrait expliquer ce contact. Dans cette optique, les résultats trouvés, sur la base de la même suspension d'amidon à 40%, aboutissent aux courbes de la figure 4.27.



**Figure 4. 27: Variation des contraintes normales et tangentielles en fonction du taux de cisaillement.**

Le fluide présente un comportement rhéofluidifiant aux faibles taux de cisaillement avec une pente positive jusqu'à atteindre une valeur minimale où apparaît la zone de rhéoépaississement. La pente  $\gamma$  est négative. Cette zone est par la suite suivie par une augmentation brusque de la contrainte tangentielle (DST).

Pour les forces normales, nous remarquons qu'elles sont nulles et/ou proche de la valeur 0. Mais dès que l'on se situe en zone de DST, leurs valeurs accusent des augmentations brusques et très appréciables.

En outre, nous pouvons dire que les contraintes normales et tangentielles évoluent dans le même ordre de grandeur.

Dans ces conditions, nous pouvons dire que la relation qui existe entre les contraintes normales et tangentielles est bien décrite par la loi de Coulomb (équation 4.6) (Fall, 2008).

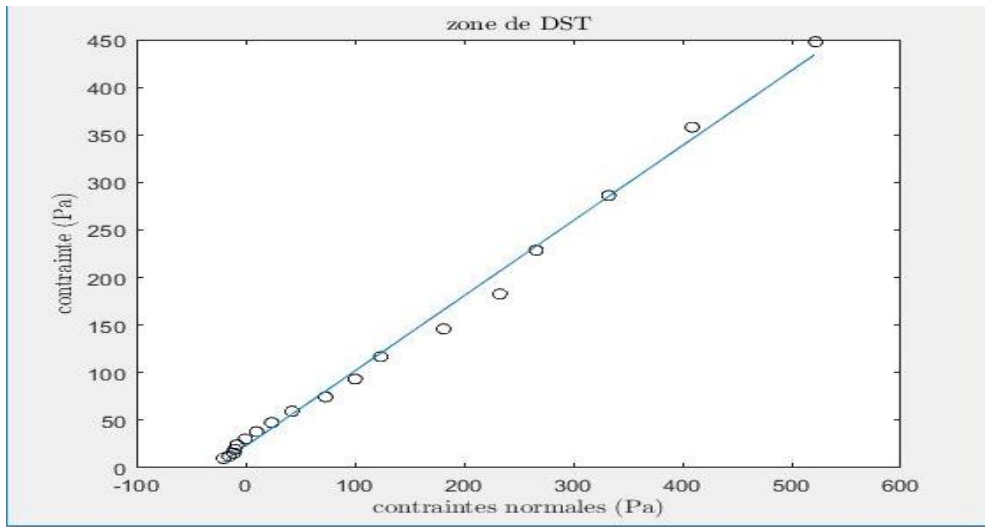
$$\sigma = \mu_{eff}\sigma_N \quad (4.6)$$

Pour accéder à la valeur du coefficient de friction effectif ( $\mu_{eff}$ ), nous traçons la courbe qui donne l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction des contraintes normales dans la zone de DST (figure 4.28).

Nous remarquons que les contraintes normales évoluent linéairement avec les contraintes de cisaillement. Cette linéarité permet ainsi de définir le coefficient de friction effectif ( $\mu_{eff}$ ) de la suspension (équation 4.7) (Fall,2008).

$$\sigma = \mu_{eff}N_1 \quad (4.7)$$

et nous trouvons :  $\mu_{eff} = 0,79$ .



**Figure 4. 28: Evolution de la contrainte tangentielle en fonction de la contrainte normale de la suspension d'amidon à 40%.**

Si nous prenons, maintenant, en considération l'inhomogénéité du taux de cisaillement en géométrie plan-plan, il nous faut alors tenir compte de la correction apportée par Lootens (2004). Cette correction consiste à considérer que seule une couronne de pâte comprise en un rayon minimum  $r_{min}$  pour lequel  $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_c$  et le rayon du disque R, de rayon moyen  $r_{moy} = (r_{min} + R)/2$ , est soumise à un taux de cisaillement supérieur à  $\dot{\gamma}_c$ . Compte tenu de la relation contrainte – couple de cisaillement dans le rhéomètre ( $(\sigma(r = R) = \frac{3M}{2\pi R^3})$ ), la loi de Coulomb s'écrira sous la forme de l'équation 4.8.

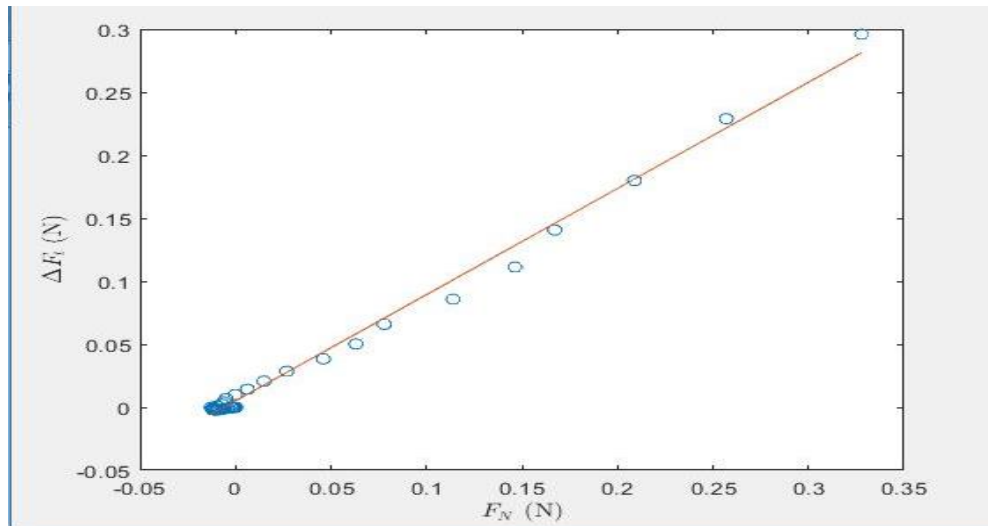
$$\Delta F_t = \frac{\pi R^2 (\sigma - \sigma_c)}{1 + \frac{\dot{\gamma}_c}{\dot{\gamma}}} \quad (4.8)$$

La vraie valeur de R utilisée, dans les mesures, par le rhéomètre, a été recalculée par nos soins sur la base de l'équation 4.9 .

$$R = \sqrt[3]{\frac{3M}{2\pi\sigma}} \quad (4.9)$$

La valeur trouvée est  $R = 18\text{mm}$ .

Le tracé de la courbe de la figure 4.29 tient compte de cette correction.



**Figure 4. 29: Variation des forces tangentielles en fonction des forces normales de la suspension d'amidon à 40%.**

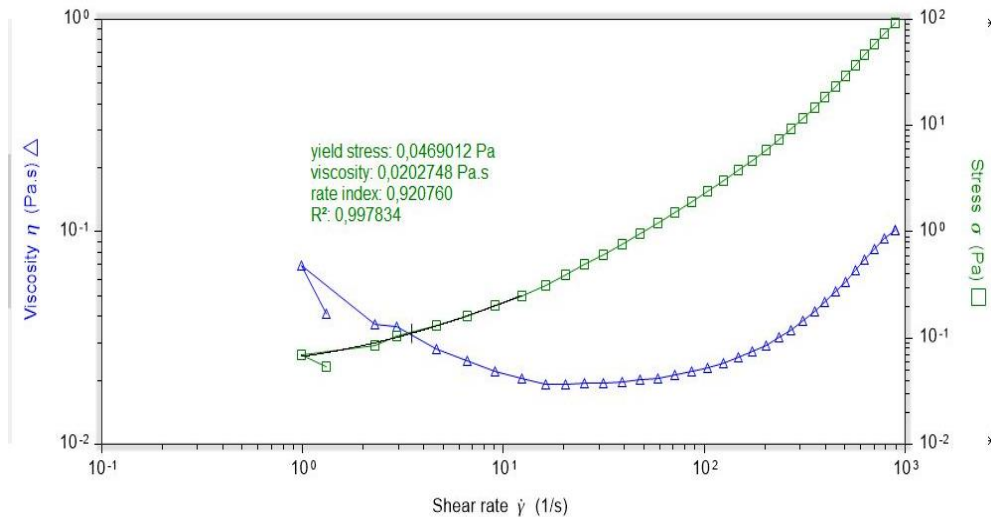
La figure 4.29 montre qu'il y a une bonne corrélation linéaire entre  $\Delta F_t$  et  $F_N$ , confortant l'idée d'un frottement de type Coulomb. Le coefficient de friction ainsi est de l'ordre de 0,84.

En résumé, nous pouvons dire que dans les contacts qui semblent s'établir lors du rhéoépaississement, le fluide interstitiel est expulsé de l'espace entre particules. Nous nous retrouvons dans le cas de contact non lubrifié. L'explication de l'origine du rhéoépaississement pourrait être la transition d'un régime de **lubrification** vers un régime **frictionnel** qui donne suite à un écoulement bloqué.

#### **4.4 La contrainte de seuil**

Lors du tracé des courbes de la contrainte en fonction du taux de cisaillement, nous avons remarqué une perturbation au début des courbes, perturbation probablement due au glissement de la matière et la présence d'un seuil. Pour confirmer ces hypothèses, nous faisons appel au modèle de Herschel Bulkley (Guyon et al., 2001) et nous constatons effectivement la présence d'un seuil de l'ordre de 0,045 Pa (figure 4.30)



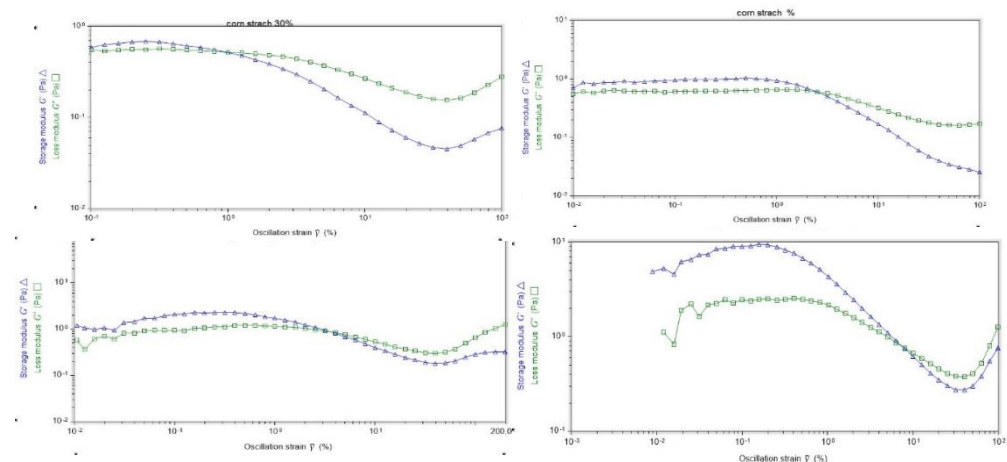


**Figure 4. 30: Variation de la viscosité en fonction de taux de cisaillement pour une suspension d'amidon à 35% en masse.**

En plus de ces mesures viscosimétriques, nous avons effectué des mesures en mode dynamique. Lorsque des particules d'amidon sont dispersées dans la solution de CsCl, elles peuvent, à forte fraction volumique, se comporter comme un « solide » avec un module élastique supérieur au module visqueux (Mason et al.,1995 ; Radiman et al., 1998 ; Dawson et al.,2001).

La figure 4.31 illustre l'évolution des modules élastique et de perte en mode oscillatoire (1Hz) à contrainte imposée (0,01 à 100Pa) de suspensions d'amidon à T= 25°C.

Nous avons utilisé une géométrie de couette avec des surfaces sablées pour les fractions de 30 et 35 % pour éviter l'éjection de la matière et une géométrie plan plan pour les fractions 40 et 41 %.



**Figure 4. 31: Variation des modules de stockage et de perte en fonction de la déformation.**

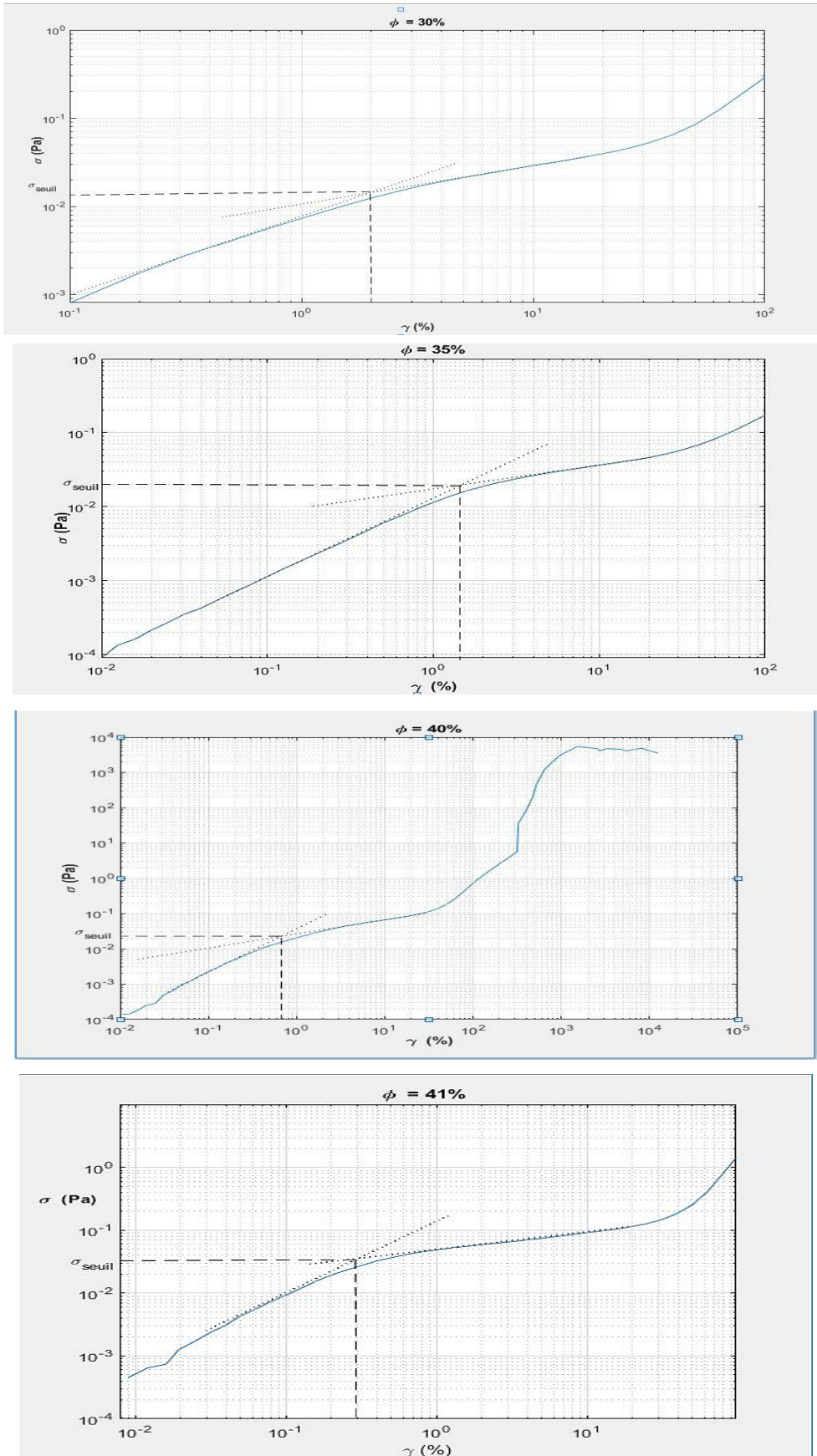
A faible contrainte (déformation),  $G'$  est constant et supérieur à  $G''$ . Il s'agit du domaine linéaire et la suspension se comporte comme un solide viscoélastique. Au-delà d'une contrainte seuil,

la suspension commence à s'écouler avec  $G'' > G'$ . Nous utilisons le point d'intersection des courbes de  $G'$  et de  $G''$  (figure 4.32) pour définir la transition entre un régime « solide » et un régime « fluide ». Le point où la courbe change la pente représente la contrainte de seuil. Le tableau 4.3 montre les valeurs des contraintes de seuil et de déformation trouvées pour chacune des fractions massiques utilisées.

**Tableau 4. 3: Valeurs de la déformation et des contraintes de seuil pour les fractions massiques étudiées.**

<b>Fraction (%)</b>	<b>Déformation (%)</b>	<b>Contrainte de seuil (Pa)</b>
30	1,60	0,015
35	1,40	0,020
40	0,75	0,025
42	0,25	0,030

Nous remarquons que contrainte de croisement des modules viscoélastiques augmente avec la fraction volumique mais elle reste cependant inférieure à 0,04Pa et ce, pour des déformations avoisinant les 2%.



**Figure 4. 32: Variation de la contrainte en fonction de la déformation pour une fraction massique allant de 30 % à 41% .**

#### 4.5. Vérification du modèle de roulement/glissement basé sur les contraintes de Guy et al. (2018)

Pour vérifier le modèle de roulement/glissement basé sur les contraintes de Guy (Guy et al.,2018), nous devons déterminer la fraction d'empilement aléatoire compact maximal qui représente la fraction à partir de laquelle le mélange n'est plus homogène, le solvant se trouvant en quantité insuffisante pour imbiber entièrement l'espace entre les grains d'amidon.

##### 4.5.1. Détermination de l'empilement aléatoire compact maximal

La détermination de la fraction RCP s'est faite en procédant de la manière suivante:

- A une masse  $m_m$  d'amidon (10g), nous ajoutons petit à petit une quantité de solvant jusqu'à obtenir un mélange non homogène, le tout étant sous agitation continue. Le mélange non homogène ainsi obtenu représente la fraction d'empilement maximal où la suspension est un peu sèche et où le solvant est en quantité insuffisante.

La quantité de solvant ajouté ( $m_s$ ) est égale à 12,231g. La fraction massique ( $\phi$ ) de la suspension d'amidon obtenue est calculée par le biais de l'équation 4.10.

$$\phi = \frac{m_m}{m_m + m_s} \quad (4.10)$$

Cette fraction massique est de 44,9% ce qui correspond à 0,52 en terme de fraction volumique.

- Pour confirmer ou infirmer la valeur de cette fraction volumique trouvée expérimentalement, nous faisons appel à la courbe de tendance que l'on obtient en s'appuyant sur l'équation mathématique développée par Krieger et al.(1959) (équation 4.11).

$$\frac{\eta}{\eta_s} = \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_{RCP}}\right)^{-b\phi_{RCP}} \quad (4.11)$$

Avec

$\eta$ : La viscosité critique (minimale) de la suspension (Pa.s),

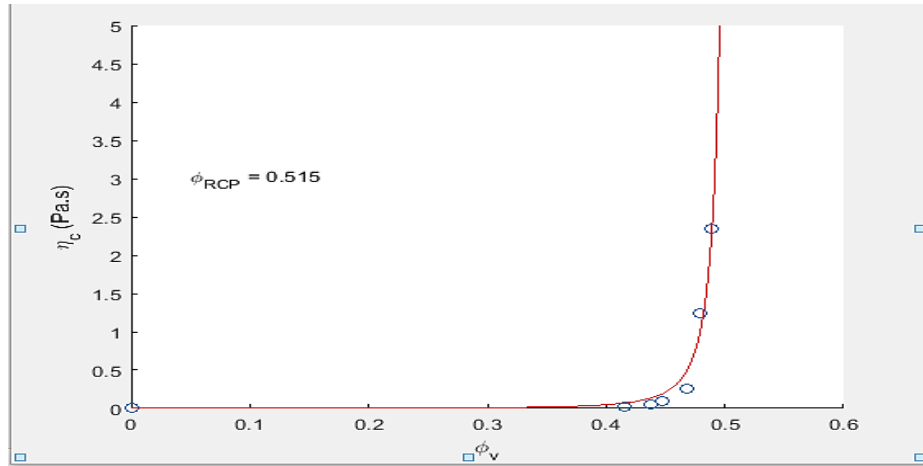
$\eta_s$ : La viscosité du solvant (Pa.s),

$\phi_v$ : La fraction volumique de solvant (%),

$\phi_{RCP}$  : La fraction de Random Close packing (%),

$b$  : Une constante qui contrôle la vitesse de montée.

La courbe de tendance est obtenue en considérant la variation de la viscosité minimale de chacune des suspensions d'amidon utilisées précédemment en fonction de leurs fractions volumiques (figure 4.33).



**Figure 4. 33: Détermination de la fraction de RCP par la méthode de fit de Krieger Dougherty**

Ainsi la valeur  $\phi_{RCP}$  trouvée de cette façon est du même ordre de grandeur que celle trouvée par la première méthode.

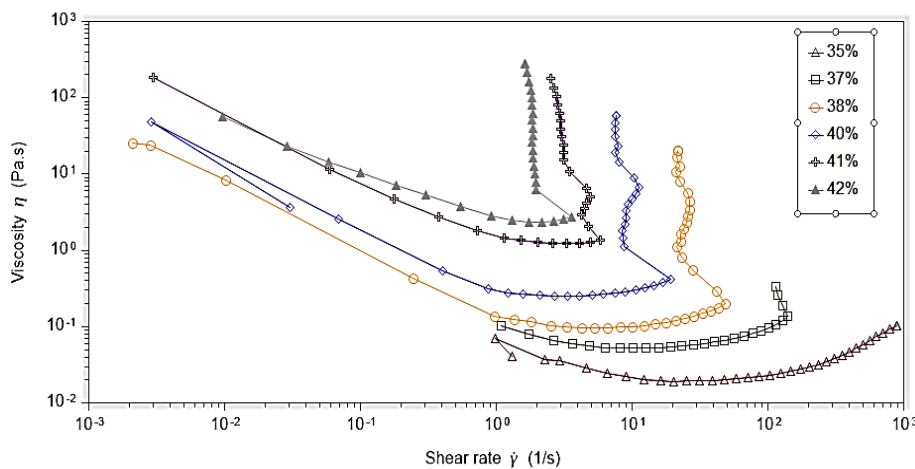
#### 4.5.2 Vérification du modèle de Guy et al.(2018)

Nous avons tenté de voir si le modèle de roulement/glissement purement théorique développé par Guy et al.(2018) (équation 1.31 que nous redonnons) peut s'appliquer à notre système.

$$\phi_J(f_{\bar{A}}, f_{\bar{B}}) = (1 - f_{\bar{A}})(1 - f_{\bar{B}})\phi_{AB} + (1 - f_{\bar{A}})f_{\bar{B}}\phi_{A\bar{B}} + f_{\bar{A}}(1 - f_{\bar{B}})\phi_{\bar{A}B} + f_{\bar{A}}f_{\bar{B}}\phi_{\bar{A}\bar{B}} \quad (1.31)$$

Pour cela, en premier lieu, nous appliquons les équations de ce modèle à notre système en choisissant des paramètres qui nous conviennent afin de les utiliser ultérieurement.

Selon le classement établi par Guy (20180, notre suspension d'amidon de maïs dans la solution de chlorure de césium aqueuse est de classe 3a (comportement rhéofluidifiant suivi d'un épaissement (voir figure 4.11 que nous redonnons ci-dessous).



**Figure 4.11: Variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes fractions massiques dans une géométrie plan plan strié.**

Les premiers paramètres à choisir sont les paramètres qui contrôlent la fraction de contact de glissement et de roulement  $f_{\bar{A}}$  et  $f_{\bar{B}}$  donnés par les équations 1.32 et 1.33.

$$f_{\bar{A}}(\sigma) = \exp(-(\sigma_A/\sigma)^\alpha) \quad (1.32)$$

$$f_{\bar{B}}(\sigma) = 1 - \exp(-(\sigma_B/\sigma)^\beta) \quad (1.33)$$

Les valeurs  $\alpha$  et  $\beta$  ont été choisies de façon à avoir le meilleur fit possible avec un minimum d'erreur possible entre le modèle théorique et les valeurs expérimentales.

$\sigma_A$  est la contrainte de début de DST,

$\sigma_B$  est la contrainte caractéristique de roulement ; sa valeur est faible et proche de la contrainte de seuil.

La fraction de l'empilement aléatoire compact maximal (random close packing >> en anglais) a été trouvée égale à 0,515 (la littérature donne une valeur pour ce paramètre égale à 0,55 (Fall, 2015).

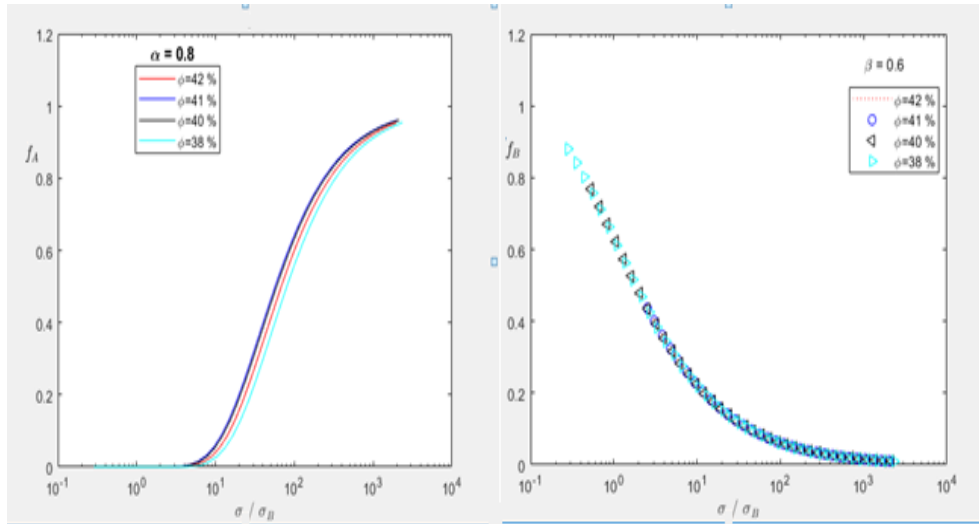
La fraction de l'empilement aléatoire le plus lâche RLP est prise de manière aléatoire égale à (<< random loose packing >> en anglais) 0,35 (Fall, 2015).

Le tableau 4.4 résumé les valeurs considérées de ces différents paramètres.

**Tableau 4. 4: Valeurs considérées pour les contraintes caractéristiques A et B pour chaque fraction massique.**

Fraction massique	Fraction volumique	$\sigma_A$	$\sigma_B$
38	44,8	9,65	0,19
40	46,9	7,92	0,21
41	47,9	7,91	0,22
42	48,9	9,92	0,23

La figure 4.34 montre l'allure des courbes de  $f_{\bar{A}}$  et  $f_{\bar{B}}$  en fonction de  $\sigma/\sigma_B$ .



**Figure 4. 34: Evolution de  $f_{\bar{A}}$  et  $f_{\bar{B}}$  en fonction des contraintes.**

Lorsque  $\sigma/\sigma_B \ll 10$ , la fraction de contact de glissement est négligeable devant le roulement. Cette situation change quand la contrainte de cisaillement est égale à la contrainte critique ( $\sigma = \sigma_A$ ), avec  $\sigma/\sigma_B \ll 10$  ce qui suppose qu'il n'y a pas roulement mais glissement des particules. Nous remarquons aussi que la fraction du glissement dépend légèrement de la fraction de la suspension. Plus la fraction est importante, plus l'allure augmente rapidement.

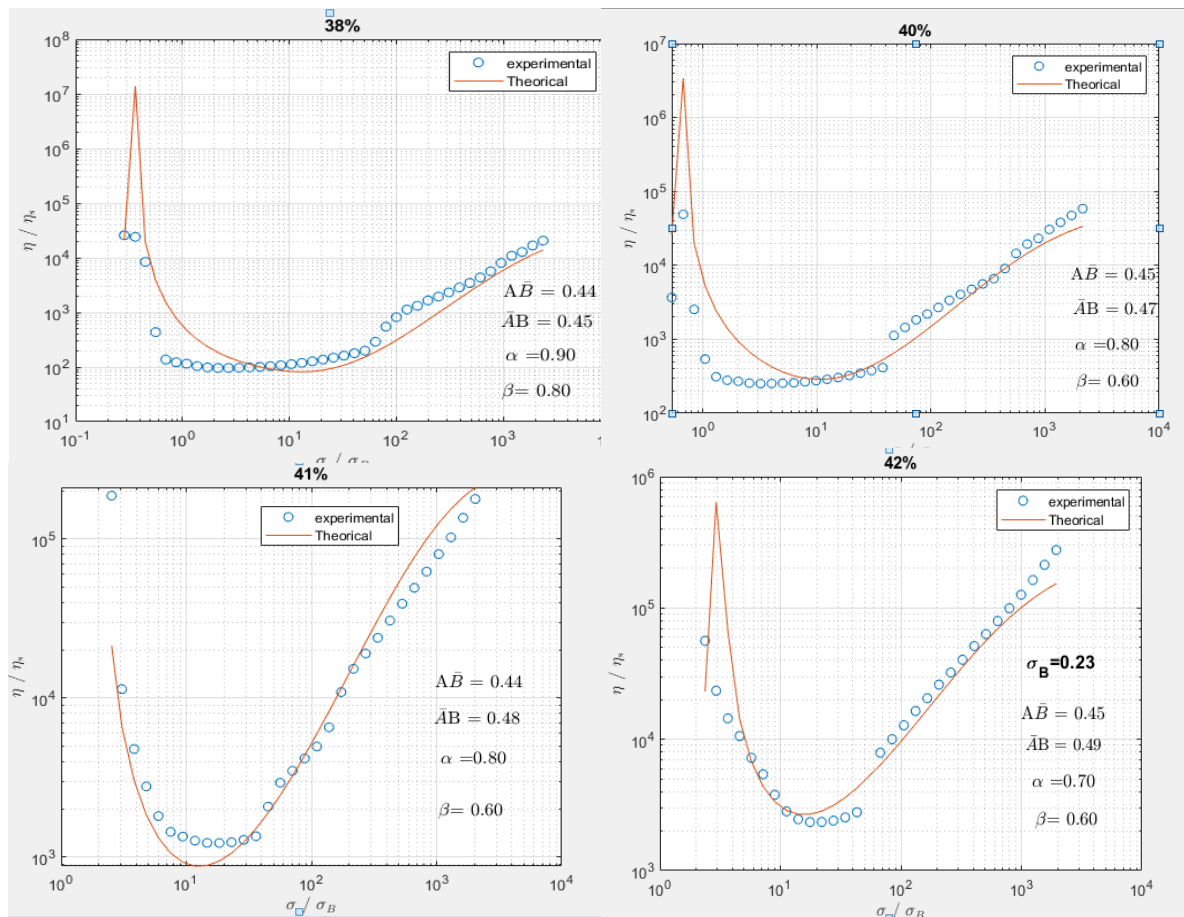
Qu'en est-il maintenant de la concordance de nos valeurs expérimentales avec le modèle de Guy et al.(2018)?

Les valeurs de  $\phi_{\bar{AB}} < \phi_{AB}$  et  $\phi_{AB} < \phi_{AB}$  ont été choisies d'une façon à obtenir le minimum d'erreur possible.

Nous avons appliqué l'équation 1.31 à nos valeurs expérimentales de contraintes et de viscosité pour recalculer la fraction de jamming en fonction des paramètres choisis et ce, afin de l'utiliser pour recalculer la viscosité. L'équation appliquée est l'équation 1.34 .

$$\eta(\phi_v, \phi_J) = \eta_s \left(1 - \frac{\phi_v}{\phi_J}\right)^{-2} \quad (1.34)$$

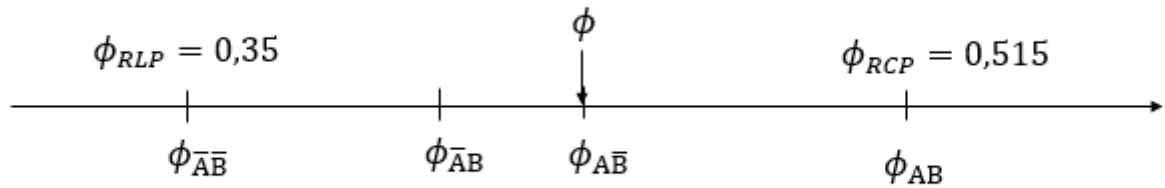
Ainsi la modélisation des résultats expérimentaux obtenus en travaillant avec différentes fractions massiques d'amidon en milieu aqueux CsCl à 55% en masse, sur la base du modèle de Guy et al.(2018), conduit aux courbes de la figure 4.35.



**Figure 4. 35: Comparaison entre le modèle théorique de Guy et al. (2018) et les valeurs expérimentales obtenues avec une géométrie de plan-plan strié pour différentes fractions massiques.**

Nous constatons que les valeurs expérimentales sont très proches de celles données par le modèle de Guy et al.(2018). L'allure des courbes est la même ; Cependant, si nous prenons les mêmes fractions de glissement et de roulement, le modèle ne sera plus applicable. Nous avons une dépendance entre la fraction volumique et les fractions de  $\phi_{\bar{A}\bar{B}}$  et  $\phi_{\bar{A}\bar{B}}$  mais pas pour les fractions de RCP et de RLP qui elles sont fixées (figure 4.36).

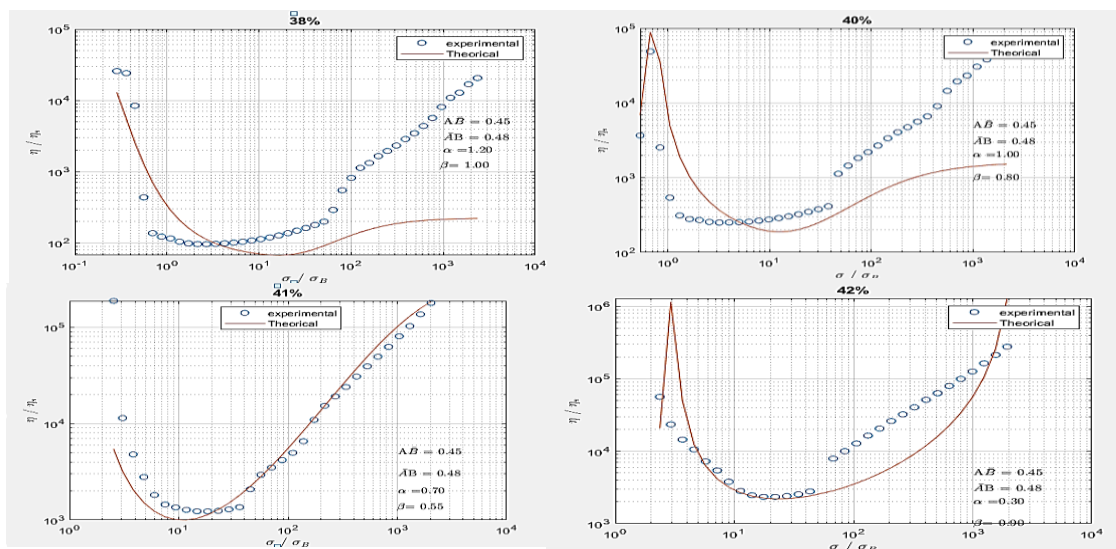




**Figure 4. 36: Fractions volumiques utilisées dans le calcul pour le modèle de Guy et al. (2018).**

Cependant, il est impossible d’avoir les allures pour des valeurs  $\sigma/\sigma_B \ll 1$  car les suspensions présentent un seuil que le rhéomètre n’arrive pas à imposer.

Si maintenant, nous fixons les fractions de jamming  $\phi_{\bar{A}\bar{B}}, \phi_{\bar{A}B}, \phi_{A\bar{B}}, \phi_{AB}$  et faisons varier les constantes de vitesse  $\alpha$  et  $\beta$ , nous obtenons les courbes mises en relief par la figure 4.37.



**Figure 4. 37: : Comparaison entre le modèle théorique de Guy et al. (2018) et les valeurs expérimentales mesurées dans une géométrie de plan-plan strié pour différentes fractions massiques avec les fractions de jamming suivantes :  $\phi_{\bar{A}\bar{B}} = 0,45$  ;  $\phi_{\bar{A}B} = 0,48$  ,  $\phi_{A\bar{B}} = 0,515$  ;  $\phi_{\bar{A}\bar{B}} = 0,35$ .  $\phi_{\bar{A}B} = 0,48$  ,  $\phi_{AB} = 0,515$  ;  $\phi_{\bar{A}\bar{B}} = 0,35$ .**

# **Conclusion**

## **générale**

Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous nous sommes intéressés aux comportements rhéologiques de suspensions non browniennes sous cisaillement, en l'occurrence les suspensions de fécule de maïs \* maïzena\* , suspensions très connues pour leurs tendances au rhéoépaississement et ce, en milieu aqueux à base de chlorure de Césium.

La technique expérimentale utilisée est la rhéométrie classique avec des géométries de mesures conventionnelles.

La partie expérimentale a porté d'une part, sur la détermination des caractéristiques et des propriétés de la maïzena et d'autre part, sur la mise en évidence de tous les différents paramètres qui peuvent influencer sur la rhéologie de ces suspensions. Nous citerons le temps, la fraction de la phase dispersée, la dilatace de Reynolds, etc. En outre, nous avons appliqué un modèle récemment proposé par des chercheurs (Guy et al., 2018) à nos suspensions.

Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- Les granules de maïzena présentent une certaine polydispersité avec une distribution log-normal d'une taille moyenne de 15  $\mu\text{m}$ ,
- La microscopie optique sous excitation UV a révélé la présence de pores qui initialement se remplissent d'air, mais qui en présence d'un solvant aqueux, se remplissent de la phase fluide ce qui influe sur la rhéologie,
- Les mesures par rhéométrie classique montrent un comportement typique pour la suspension de maïzena qui est caractérisé par deux zones:
  - une zone où la viscosité diminue « fluide rhéofluidifiant (cas des faibles cisaillements),
  - une zone de rhéoépaississement où la viscosité augmente (cas des forts cisaillements),
- La détermination de la fraction de l'empilement aléatoire compact maximal par la méthode expérimentale a conduit à la même valeur trouvée par le modèle de Krieger Dougherty à savoir 51,5 %,
- Les résultats trouvés par les analyses granulométriques confirme celle du microscope optique. La rhéologie change au cours du temps; Or, ce changement n'est pas dû au gonflement des grains mais à la pénétration progressive du solvant à l'intérieur des pores remplis initialement d'air,
- Les mesures faites, pour différentes géométries pour la fraction à 40 % en masse d'amidon, montrent que la surface des disques du rhéomètre joue un rôle déterminant.
- A haut taux de cisaillement, pour les moyennes et les faibles fractions, le rhéomètre peut se bloquer : le couple mesuré sur l'axe de la géométrie devient très important devant la

valeur maximale autorisée et avec une vitesse de rotation très importante, il y a une éjection de matière,

- L'augmentation brusque de la viscosité est toujours accompagnée par une apparition de contraintes normales très importantes,
- L'augmentation brutale de viscosité dépend du confinement. La suspension ne présentera pas un comportement rhéoépaississant si nous lui laissons la possibilité de se dilater librement,
- Le taux de cisaillement critique pour le DST est plus faible lorsque la taille de l'entrefer est faible et il évolue d'une façon linéaire avec celui-ci. C'est une conséquence directe de la dilatance de Reynolds. La contrainte critique pour l'épaississement discontinue quant à elle reste constante quelle que soit la taille de l'entrefer,
- L'ajout de quelque millimètre de suspension au système engendre un taux de cisaillement plus élevé. En effet, cette matière en plus retarde le rhéoépaississement et se comporte comme étant un réservoir permettant au système de se dilater,
- Lors du rhéoépaississement, le contact entre particules est sec. Ceci est dû à l'expulsion du fluide interstitiel entre particules. Cette expulsion conduit à une transition d'un régime de lubrification où le contact est lubrifié par ce fluide à un régime frictionnel où les particules entrent en contact direct les unes aux autres.
- La suspension d'amidon de maïs est un fluide à seuil. Il existe une contrainte de seuil très faible au bout de laquelle le fluide s'écoule,
- Le modèle de roulement/glissement de Guy et al. (2018) ne décrit pas d'une façon assez explicite le comportement de notre suspension sauf si nous introduisons quelques modifications aux paramètres considérés.

Comme perspectives à ce travail, il serait très intéressant d'utiliser la méthode basée sur les rayon-X pour faire les mesures de la rhéologie locale afin d'étudier la densité locale et les bandes de cisaillement dans notre suspension. L'utilisation de la technique de Microscopie à force atomique basée sur un diapason à quartz (AFM) est aussi nécessaire pour déterminer la nature des forces entre les particules et vérifier le modèle de Wyart et al. (2014).

**Références**

**Bibliographique**

**S**

- Alinec, B., Lepoutre, P.**, Viscosity, packing density and optical properties of pigment blends, *Colloids and Surfaces*, Volume 6, Issue 2, Pages 155-165, 1983.
- Ancey, C.**, Introduction à l'hydraulique pour les ingénieurs civils, notes de cours, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, p.193., 2018.
- Angellier. H, Choisnard. L, Molina-Boisseau.S, Ozil. P, Dufresne. A**, Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology, *Biomacromolecules*, 5, 1545-1551, 2004.
- Banks, W. , Greenwood, C.T. ,** The Conformation of Amylose in Dilute Solution". *Starch*, 23 , 300 – 314, 1971.
- Banks, W., Greenwood, C.T.**, *Starch and its Components*". Ed. Banks, Greenwood, Edinburg Univ. Press, 1975.
- Barnes, H. A. , Hutton, J. F. and Walters, K.**, An introduction to rheology, Elsevier, pp. 15-24,1989.
- Beazley, K. M.**, Industrial aqueous suspensions, in *Rheometry: Industrial Applications*, edited by K. Walters, pp. 339–413, 1980.
- Bender, J. and Wagner, N. J.**, Reversible shear thickening in monodisperse and bidisperse colloidal dispersions. *J. Rheol.*, 40(5), 1996.
- Ben Haj, S.**, Nanoparticules d'amidon : Préparation, Pouvoir renforçant et Utilisation comme agent de stabilisation, Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015
- Bergenholtz, V., Brady, J. F. and Vivic, M. ,** The non-newtonian rheology of dilute colloidal suspensions. *Journal of Fluid Mechanics*.vol: 456; pp. 239–275, 2002.
- Bird, R.B. , Armstrong, R.C., and Hassager, O. ,** Dynamics of polymericliquids, vol. 1 : Fluid mechanics, second edition. Wiley, New York, 1987.
- Bounoua, N.S. ,** Rhéologie et microstructure des suspensions de fibres concentrées non-browniennes, Thèse Doctorat de l'Université Cote d'Azur, 2016.
- Boyer, F., Guazzelli,E., and Pouliquen, O.**, Unifying suspension and granular rheology, vol. 107(18). N.188301 , 2011.
- Brady, J. F. and Bossis, G.**, Stokesian dynamics. *Annual review of fluid mechanics*, 20 :111–157, 1988.
- Brown, E., Jaeger, H.M.**, Shear thickening in concentrated suspensions: phenomenology, mechanisms and relations to jamming, *Rep. Prog. Phys.* 77, 2014.
- Buléon, A., Colonna, P. et Leloup, V. ,** Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *IAA*. juin 1990, 515–532, 1990.

- Cates, M. E. and Wyart, M.,** Granulation and bistability in non-Brownian suspensions. *Rheologica Acta*, 53(10-11) :755–764, 2014.
- Chatte, G.,** Flow properties of PVC-particles concentrated suspensions and their relation to physico-chemistry of the system, Thèse doctorat de l’Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de la ville de Paris , 2017.
- Cheng, X, McCoy J. H., Israelachvili, J. N. and Cohen, I.,** Imaging the microscopic structure of shear thinning and thickening colloidal suspensions *Science* 333 1276–9, 2011.
- Chow, A., Sinton,S., and Iwamiya, J.,** Shear-induced particle migration in couette and parallel-plate viscometers: NMR imaging and stress measurements. Vol 6(8). pp. 2561– 2576, 1994.
- Chow, M. K. and Zobowski, C. F.,** Non equilibrium behavior of dense suspensions of uniform particles : volume fraction and size dependence of rheology and microstructure. *J. Chem. Phys.*, 39(1), 1995.
- Coussot, P., Ancy, C.,** Rhéophysique des pâtes et suspensions, EDP Sciences, 1999.
- Christensen, R.M. ,** Theory of viscoelasticity. Dover Publications, Mineola, New-York, 2003.
- Dawson, K., G. Foffi, M. Fuchs, W. Götze, F. Sciortino, M. Sperl, P. Tartaglia, Th. Voigtmann, et E. Zaccarelli .,** *Phys. Rev. E*, 63, 011401, 2001.
- Egres, R. G. and Wagner, N. J.,** The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition, *J. Rheol.*49 719, 2005.
- Eliasson, A. C.,** Differential scanning calorimetry studies on wheat starch-gluten mixtures. II. Effect of gluten and sodium stearyl lactylate on starch crystallization during ageing of wheat starch gels. *J. Cereal Sci.* 1, 207–213, 1983.
- El Kissi, N., Nigen, S., Pignon, F.,** Glissement et rhéométrie, *Rhéologie*, Vol. 10, 13-39, 2006.
- Fall, A.,** Rhéophysique des fluides complexes : Ecoulement et Blocage de suspensions concentrées, Thèse de Doctorat, Université Paris 7, 2008.
- Fall A., F. Bertrand, D. Hautemayou, C. Mezière, P. Moucheron, A. Lemaître, and G. Ovarlez.** Macroscopic discontinuous shear thickening versus local shear jamming in cornstarch. n. 14(9). pp.098301.(2015).
- Fermigier, M.,** Hydrodynamique physique. Polycopie de cours, 2004.

**Flexnews, Starch** – An 'Indispensable' Food Ingredient Faced With Market Challenges.<http://www.flexnewsfood.com/console/PageViewer.aspx?page=13882&str=China%20MSG>, 2008, Access (July 9th 2011.).

**Gadala-Maria, F. and Acrivos, A.**, Shear-induced structure in a concentrated suspension of solid spheres. *J. Rheol.*, vol. 24. n. 799, 1980.

**Gallant, D. J., Bouchet, B. et Baldwin, P. M.**, Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate polymers*. 32, 177–191, 1997.

**Guilbot, A, Mercier, C.**, Starch, In *The polysaccharides*, Edited by Gerald O. Aspinall, New York, Academic Press, 3, 209-282, 1985.

**Guy, B. M., Richards, J. A. , Hodgson, D. J. M. , Blanco, E. and Poon, W. C. K.**, A constraint-based approach to granular dispersion, *Rheology*, 2018.

**Guyon, E., Hulin, J.P. and Petit, L.**, *Hydrodynamique physique*, 2001.

**Hingmann, R. , Schmidt, F.and Lindner, P.**, Rheological and small angle neutron scattering investigation of shear induced particle structures of concentrated polymer dispersions submitted to plane Poiseuille and Couette flow. *J. Rheol.*, 36(5), 1997.

**Hoffmann, R.L.**, Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. i. observations of a flow instability. *Transactions of the Society of Rheology*, 16 :155, 1972.

**Hoffman, R. L.**, Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions: III. Necessary conditions for their occurrence in viscometric flows *Adv. Colloid Interface Sci.*17 161, 1982.

**Huang, N.**, *Rhéologie des pâtes granulaires*, Thèse de Doctorat, Université Paris 6, Pierre et Marie Curie, 2006

**John, M., Schmidt, J., Kneifel, H.**, Iodine Maltosaccharine Complexes: Relation between Chain Length and Colour”. *Carbohydr. Res.*, 119, 254-257, 1983.

**Joseph, D.D.**, *Fluid Dynamics of viscoelastic liquids*, Springer-Verlag: Applied mathematical sciences, 1990.

**Krieger I. M., Dougherty T. J.**, A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *T. Soc. Rheol.* 3:137–152,1959.

**Lagree, P.Y. and Lhuillier, D.**, The Couette flow of dense and fluid-saturated granular media. *European Journal of Mechanics B/Fluids*, vol. 25, pp .960-970, 2006.



**Laun, H. M. , Bung, R. , Hess, S., Hess, O., Loose, W., Hahn, K. , Haedicke, E., O'Brien, V. T. and Mackay, M. E.,** Stress components and shear thickening of concentrated hard sphere suspensions. *Langmuir*, 16 :7931, 2000.

**Larson, R. G.,** The structure and rheology of complex fluids. Oxford University Press, New York, 1999.

**Leighton, D. and Acrivos, A.,** The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions. *J. Fluid Mech.*, vol.181, pp. 415, 1987.

**Lessard, D.,** Études des propriétés rhéologiques et thermosensibles de polymères dérivés de N,N-diéthylacrylamide, Thèse Ph.D., Université de Montréal, 2005.

**Leveque, E., Haye, B. , Belarbi, A.,** L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, P 14, 2000.

**Lodge, A.S.,** *Elastics Liquids*. Academic Press, New York, 1964.

**Lootens, D., van Damme, H., Hemar, Y. and Hebraud, P.,** Dilatant Flow of Concentrated Suspensions of Rough Particles, *PRL* 95, 268302, 2005.

**Macosko, C. W.,** *Rheology, Principles, Measurements and Applications*.ed. Wiley-VCH, New York, USA, P 217-222. 1994.

**Maranzano, B.J. and Wagner, N.J.,** Flow small angle neutron scattering measurements of colloidal dispersion microstructure evolution through the shear thickening transition. *Journal of Chemical Physics*, 22 :117, 2002.

**Mari, R. , Seto, R, Morris, J. F. and Denn, M. M.,** Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-Brownian suspensions. *Journal of Rheology*, 58(6) :32, 2014.

**Mason, T.G. and Weitz, D.A. ,** *Phys. Rev. Lett.* 75, 2770, 1995.

**Melrose, J. R. and Ball, R. C.,** Contact networks in continuously shear thickening colloids. *Journal of Rheology (1978-present)*, 48(5) :961–978, 2004.

**Melvin, A.,** The effect of extractable lipids on the viscosity characteristics of corn and wheat starches, *Journal of Science Food Agric.* 30, 731–738, 1979.

**Merhi, D., Lemaire, E., Bossis, G. and Moukalled, F.,** Particle migration in a concentrated suspension flowing between rotating parallel plates: Investigation of diffusion flux coefficients. *Vol. 49(6)*, pp .1429–1448, 2005.

**Mewis, J.,** Thixotropy - a general review. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 6 :1, 1979.

**Mnekbi Djebali, C.,** Rhéologie des polymères fondus à hauts taux de cisaillement ; application à la microinjection, Thèse Doctorat de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.

**Moller, P. C. F. , Mewis, J. and Bonn, D.,** Yield stress and thixotropy : on the difficulty of measuring yield stresses in practice. *Soft Matter*, 3, 2006.

**Morel, J.C.,** à Tieling et Canton - L'amidon, ingrédient clef de l'alimentation chinoise, Les Echos , Le 23/03/2016

**Morrison, F. A.,** Understanding rheology. Oxford University Press, 2001.

**Newton, I.S.,** Principia mathematica philosophiae naturalis, Principes mathématiques de la philosophie naturelle, Traduit de l'anglais par La Marquise du Châtelet, Préface de Monsieur de Voltaire. Dunod pour l'Édition 2005, Traduction de 1769, 1687.

**Ober, T. J., Haward, S. J., Pipe, C.J., Soulages, J. et McKinley, G.H.,** Microfluidic Extensional Rheometry Using a Hyperbolic Contraction Geometry.”, *Rheologica Acta* 52, no. 6, pp. 529–546, 2013.

**Pätzold, R. ,** Die Abhängigkeit des Fließverhaltens konzentrierter Kugelsuspensionen von der Strömungsform: Ein Vergleich der Viskosität in Scher- und Dehnströmungen, *Rheologica Acta*, Volume 19, Issue 3, pp 322–344, May 1980.

**Phung, T. N. , Brady, J. F. and Bossis, G.,** Stokesian dynamics simulation of brownian suspensions. *Journal of Fluid Mechanics*, 313 :181–207, 1996.

**Radiman, S. , Toprakcioglu, C. , Williams, S.R. and Müller, J. ,** *Phys. Rev. E*, **58**, 6073, 1998.

**Reiner, M.,** The Deborah number. *Physics Today*, 17 :62, 1964.

**Robin, J. P., Mercier, C., Charbonnières, R. et Guilbot, A.,** Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residue from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry*. 51, 389–406, 1974.

**Reynolds Jr., R.C. and Moore, D.M. ,** X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford, 179-201, 1989.

**Saint-Michel, B. Gibaud, T. and Manneville, S.,** Uncovering instabilities in the spatiotemporal dynamics of a shear-thickening cornstarch suspension, *Physical Review X*, vol.8, pp. 031006, 2018.

**Schoch, T. J.,** *Advances in Carbohydrate Chemistry*. Ed. W.W. Pigman, M.L. Wolfrom, Acad. Press. Inc. 1945.

**Steffe J.f.**, Rheological Methods in food, Process Engineering; Freeman Press: East Lansing, 1996.

**Wagner, N. J, and Brady, J. F. ,** Shear thickening in colloidal dispersions, Phys. Today 62, 27–32, 2009.

**Whistler, R.L. , Daniel, J.R. ,** Molecular Structure of Starch, In: Starch Chemistry and Technology. 2<sup>nd</sup> Ed. Whistler, BeMiller, Paschall, Academic press, Orlando, p. 153-182, 1984.

**Wyart, M. and Cates, M. E.,** Discontinuous shear thickening without inertia in dense non-brownian suspensions. Physical Review Letters, 112(9) :1–5, 2014.

**Zobel, H.F.,** Starch gelatinization and mechanical properties of starch pastes. Starch: Chemistry and Technology. R. L. Whistler, J. N. Bemiller, and E. F. Paschall, eds. Academic press: orlando, 1984.