HAL open science

FACTEURS DETERMINANT L'ORGANISATION ET LA RHEOLOGIE DU SYSTEME ARGILE-EAU POUR DES SUSPENSIONS DE SMECTITES.

Sandrine Paumier

To cite this version:

Sandrine Paumier. FACTEURS DETERMINANT L'ORGANISATION ET LA RHEOLOGIE DU SYSTEME ARGILE-EAU POUR DES SUSPENSIONS DE SMECTITES.. Géologie appliquée. Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 2007. Français. NNT : . tel-00263559v2

HAL Id: tel-00263559

https://theses.hal.science/tel-00263559v2

Submitted on 16 Apr 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

pour l'obtention du titre du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE de POITIERS

Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Ingénierie Chimique, Biologique et Géologique

Secteur de Recherche : Géosciences

Présentée par

Sandrine PAUMIER

FACTEURS DETERMINANT L'ORGANISATION ET LA RHEOLOGIE DU SYSTEME ARGILE–EAU POUR DES SUSPENSIONS DE SMECTITES.

Directeur de Thèse : Anne PANTET
Codirecteur de Thèse : Philippe MONNET

Soutenance prévue le : 21 novembre 2007
devant la Commission d'Examen.

JURY

Pr. Jocelyne BRENDLE	Rapporteur
Pr. Rachid MAKHLOUFI	Rapporteur
Dr. Nathalie TOUZE-FOLTZ	Examinateur
Pr. Alain MEUNIER	Examinateur
Pr. Jorge M. VALLES	Examinateur
M. Bruno CERESOLI	Examinateur invité

THÈSE

pour l'obtention du titre du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE de POITIERS

Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Ingénierie Chimique, Biologique et Géologique

Secteur de Recherche : Géosciences

Présentée par

Sandrine PAUMIER

FACTEURS DETERMINANT L'ORGANISATION ET LA RHEOLOGIE DU SYSTEME ARGILE–EAU POUR DES SUSPENSIONS DE SMECTITES.

Directeur de Thèse : Anne PANTET
Codirecteur de Thèse : Philippe MONNET

Soutenance prévue le : 21 novembre 2007
devant la Commission d'Examen.

JURY

Pr. Jocelyne BRENDLE	Rapporteur
Pr. Rachid MAKHLOUFI	Rapporteur
Dr. Nathalie TOUZE-FOLTZ	Examinateur
Pr. Alain MEUNIER	Examinateur
Pr. Jorge M. VALLES	Examinateur
M. Bruno CERESOLI	Examinateur invité

Avant-propos

Au cours de ces trois ans, j'ai eut l'occasion de découvrir deux mondes pas si éloignés : la minéralogie et la rhéologie. Cette thèse répond au projet ambitieux de transversalité interdisciplinaire sur le thème des argiles. Il n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide essentielle de nombreuses personnes.

Je tiens, en tout premier lieu, à remercier les professeurs Jocelyne Brendlé et Rachid Makhloufi pour avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que les membres du jury. Leurs diverses observations et critiques constructives ont permis d'améliorer la qualité de ce manuscrit.

Un grand merci à Anne Pantet et Philippe Monnet pour leur encadrement particulièrement adapté, j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler sur ce sujet. Votre enthousiasme et vos précieux conseils m'ont toujours permis de surmonter les doutes et les embuches que présente ce travail. Cette thèse est une pierre de plus à l'édifice précédemment investigué par Christine Malfoy et Anthony Besq, je les remercie pour leur travail qui m'a été très utile.

Merci à la région Poitou Charente pour avoir financé cette thèse.

Merci à Agnés Bogner et Gilbert Thollet pour leur accueil au Wet STEM. Merci à l'équipe de l'INSA de Lyon pour nous avoir associé à leurs passionnantes recherches.

Un merci particulier à Claude et Nathalie pour leur pédagogie à enseigner l'art délicat du traitement des argiles. Merci à Sébastien pour l'aide en rhéométrie mais aussi pour dompter LaTeXet Origin. Merci également à Céline, Claude, Jean-Hugues et Dominique pour votre aide. Merci aux studieux stagiaires de l'ESIP et de l'université (Hélène, Véréna, Jean Charles, Mathieu et Serge).

J'associe à ce travail tous les membres des laboratoires HydrASA, LEA et ESIP que j'ai côtoyé pendant ces trois ans. Les moments passés à vos côtés sont passés bien vite. Merci à Marjorie, Elisa, Fabrice ... le team Gaïa ... pour leur amitié.

Enfin mais pas des moindres, je remercie profondément Julien, mes parents et ma famille. Votre enthousiasme et votre soutient sans faille m'ont énormément aidé.

À Papet, ...

Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile–eau pour des suspensions de smectites.

Les smectites en suspension aqueuse sont des argiles gonflantes largement utilisées dans l'industrie pour leurs capacités d'adsorption, d'étanchéité, de transport ou de liant. Ces propriétés sont inégales en fonction des caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques des suspensions. Ce travail a pour but de comprendre l'action de la charge interfoliaire sur les structures construites par le système eau argile en fonction de la concentration pour des smectites homoioniques ou mixte. Son originalité est de coupler des méthodes minéralogiques, physico-chimiques et une large gamme d'essais rhéométriques.

Deux populations de smectites (Na^+ et Ca^{2+}) sont étudiées séparément puis en mélange. A faible concentration (inférieure à 60 g/l), les suspensions sodiques sont très visqueuses car les feuillets dispersés forment des réseaux. Les feuillets de smectite calcique sont associés en flocs aisément déformables rendant les suspensions peu visqueuses et rhéofluidifiantes. En mélange, les deux populations interagissent faiblement, lorsque le cortège d'échange d'équilibre est atteint (20 % de sodium), les viscosités sont minimales.

A plus forte concentration (60 à 100 g/l), les courbes d'écoulement permettent de différencier un domaine de déformation viscoélastique, un domaine d'écoulement hétérogène (bandes de cisaillement) et un domaine d'écoulement homogène. L'étude de la thixotropie révèle l'existence de deux cinétiques de déstructuration/restructuration.

L'étude de 12 bentonites brutes permet de monter que la rhéomètrie est un bon moyen de différenciation entre les bentonites sodique naturelle (Herschel-Bulkley), calcique naturelle (Newton) ou calcique activée (Bingham).

Mots clés : bentonite, cation, minéralogie, rhéofluidification, seuil d'écoulement, thixotropie.

Impact factors on the structuration and the rheological behavior of the clay–water system for smectite dispersions.

Smectites are swelling clays widely used in industry. Theirs mechanical properties are unequal according to their mineralogical and physicochemical characteristics. The aim of this study is to improve the knowledge of the interlayer cation impact on the structure built by the smectite-water system according to the concentration. Homo-ionic (Na^+ et Ca^{2+}) and bi-ionic systems are observed. This study crosschecks mineralogical methods, physicochemical analysis and broad range of rheometric tests.

At low concentration (less than g/l) the calcium dispersions are shear thinning and few viscous due to the layer association in huge deformable flocks. The sodium smectite layers are dispersed ; the dispersions are highly viscous. The lowest viscosity is detected for mix of 20 % of sodium smectite and 80 % of calcium smectite.

At higher concentration (60 to 100 g/l), the yield stress and viscoelastic properties are studied by creep-recovery tests, oscillatory tests and imposed shear step. At the liquid state, the flow is first heterogeneous with a shear banding effect then homogeneous. The results make it possible to define the concentration area characteristic of each mechanical behavior (viscosity, shear thinning and yield stress) according to the saturation cation. The thixotropic properties are characterized with destructuring-restructuring tests. Two kinetics are determined.

Finally we realize a data base with 12 natural and industrial bentonites. The rheograms would be efficient to differentiate the natural calcium bentonites (newtonian law), natural sodium bentonites (Herschel-Bulkley law) and activated calcium bentonites (Bingham law).

Key words : bentonite, cation, mineralogy, shear thinning, yield stress, thixotropy.

Sommaire

Introduction **1**

1 La bentonite dans tous ses états : de la microstructure à la macrostructure. **1**

1.1 La bentonite : formation et utilisations 5
1.2 Du feuillet de smectite au réseau structuré. 9
1.2.1 La cristallochimie du feuillet 9
1.2.2 Les interactions et associations inter-feuillets 11
1.2.2.1 Interactions particule-eau 11
1.2.2.2 Les interactions inter-particulaires 12
1.2.2.3 La formation des cristallites. 16
1.2.2.4 Les modes d'organisation des feuillets. 18
1.2.2.5 Grandeurs d'influence sur les paramètres d'association 22
1.2.2.6 Glossaire 24
1.3 Etude de la microstructure 27
1.3.1 La diffraction de rayons X 27
1.3.2 Les analyses thermiques différentielles et la thermogravimétrie 28
1.3.3 La distribution granulométrique des particules 28
1.3.3.1 La sédimentométrie 28
1.3.3.2 La granulométrie laser 29
1.3.3.3 Les indices granulométriques 29
1.3.4 L'observation microscopique des structures 30
1.3.5 Les propriétés de surface des particules. 31
1.3.5.1 La surface spécifique. 31
1.3.5.2 La capacité d'échange cationique 32
1.3.5.3 Le potentiel électrocinétique, ou potentiel zêtamétrique 32
1.4 Analyse macroscopique des suspensions : la rhéologie 33
1.4.1 La rhéologie 33
1.4.2 La rhéométrie des fluides : principe de fonctionnement et limites expérimentales 33
1.4.2.1 Principe de la mesure 33
1.4.2.2 Les hétérogénéités du gradient de vitesse 34
1.4.2.3 Les phénomènes de glissement 35
1.4.2.4 La surface libre de l'échantillon 35
1.4.2.5 Les hétérogénéités au sein du fluide 36
1.4.3 La rhéométrie locale 36

1.4.4 Comportement usuel des bentonites et essais rhéologiques associés. . . . 38
1.4.4.1 Fluides newtoniens . . . 38
1.4.4.2 Fluides non newtoniens . . . 39
1.5 Conclusions . . . 45

2 De la bentonite à la smectite saturée 47
2.1 Méthodes d'identification et de contrôle des matériaux. . . . 51
2.1.1 Identification et morphologie des minéraux . . . 51
2.1.1.1 Détection des carbonates et de la matière organique . 51
2.1.1.2 Microscopie . . . 51
2.1.1.3 Diffraction de rayons-X . . . 51
2.1.1.4 Analyses thermiques différencielles et thermogravimétrie . . . 51
2.1.2 Distribution granulométrique des particules. . . . 52
2.1.2.1 Sédimentométrie . . . 52
2.1.2.2 Granulométrie laser . . . 52
2.1.3 Propriétés de surface et interactions avec l'eau. . . . 52
2.1.3.1 Essai au bleu de méthylène . . . 53
2.1.3.2 BET . . . 53
2.1.3.3 Capacité d'échange cationique (CEC) et cortège cationique . . . 53
2.1.3.4 Propriétés chimiques de la phase suspendante . . . 54
2.1.3.5 Test de gonflement . . . 54
2.2 Caractérisation de la bentonite . . . 55
2.2.1 Contexte géologique du gisement . . . 55
2.2.2 Analyse de la bentonite brute . . . 56
2.2.2.1 Identification du cortège minéralogique . . . 56
2.2.3 Granulométrie et surface active . . . 57
2.2.4 Réactivité au contact de l'eau. . . . 57
2.2.5 Synthèse sur la bentonite brute. . . . 59
2.3 Préparation et suivi de la fraction fine . . . 61
2.3.1 Méthodes d'extraction issues de la littérature. . . . 61
2.3.2 Suivi du protocole d'extraction de la fraction fine. . . . 62
2.3.2.1 pH, conductivité des suspensions et quantité de matériel extrait . . . 63
2.3.2.2 Minéralogie des fractions extraites . . . 64
2.3.2.3 Granulométrie des fractions extraites . . . 67
2.3.2.4 Mesure des bases échangeables et de la CEC sur le matériel extrait . . . 68
2.3.3 Choix et réalisation du protocole de fabrication en masse. . . . 69
2.3.4 Caractérisation de la fraction fine obtenue. . . . 70
2.4 La saturation calcique et sodique . . . 73
2.4.1 Le contact fraction fine/eau osmosée . . . 73
2.4.2 Efficacité du protocole classique . . . 74

2.4.3 Utilisation des plans d'expériences pour améliorer le protocole de saturation sodique. 75
2.4.3.1 Protocoles de saturation optimisés. 77
2.4.4 Caractérisation des smectites calciques et sodiques. 78
2.4.4.1 Minéralogie de Ca-sm et Na-sm 78
2.4.4.2 Observation au MET de Ca-sm et Na-sm 80
2.4.4.3 Gonflement de Ca-sm et Na-sm 82
2.5 Conclusion 83

3 Etude multicritère des suspensions diluées. 85
3.1 Protocoles expérimentaux 89
3.1.1 Préparation des suspensions 89
3.1.2 Granulométrie laser 90
3.1.3 Microscopie Wet STEM 90
3.1.4 Zêtamétrie 90
3.1.5 Rhéométrie 91
3.2 Etude comparative des suspensions homoioniques 91
3.2.1 Taille des particules. 91
3.2.2 Morphologie des particules 93
3.2.2.1 Description des photographies acquises au Wet STEM 93
3.2.2.2 Estimation de la géométrie des particules 102
3.2.3 Potentiel zêtamétrique des suspensions 103
3.2.4 Viscosité des suspensions 104
3.2.5 Evaluation des volumes occupés par les particules 105
3.2.6 Ce qu'il faut retenir 109
3.3 Etude des mélanges bi-ioniques. 111
3.3.1 Minéralogie et répartition des cations 111
3.3.2 Taille des particules 114
3.3.3 Gonflement des poudres 116
3.3.4 Sédimentation des suspensions 118
3.3.5 Viscosité des suspensions 121
3.3.6 Discussion sur le minimum de viscosité 122
3.3.6.1 Effet de la polydispersité 122
3.3.6.2 Effet de l'ordre d'ajout des poudres 128
3.3.6.3 Effet de la mobilité cationique 128
3.4 Conclusion 131

4 Comportement rhéologique des suspensions concentrées. 133
4.1 Protocoles de mesures 137
4.1.1 Analyses en grandes déformations 137
4.1.2 Analyses en petites déformations 139
4.2 Typologie des rhéogrammes obtenus. 139
4.2.1 Identification des phases. 139
4.2.2 Impact de la concentration et de la saturation sur les rhéogrammes. 142
4.3 Déformation de la phase solide (phase A-B) 145
4.3.1 Les essais de fluage 145

4.3.2 Les essais d'oscillations 148
4.3.3 Les essais en paliers de vitesses de cisaillement imposées . . . 149
4.3.4 Synthèse des résultats sur la phase solide. 151
4.4 Caractéristiques de l'écoulement homogène (phase D-E) 153
4.5 Thixotropie des suspensions 155
4.5.1 Effet du temps d'établissement de la contrainte 155
4.5.2 Mesure de la surface de thixotropie 155
4.5.3 Cinétiques de destructuration/restructuration. 155
4.5.3.1 Les essais par paliers périodiques de vitesses de cisaillement. 165
4.6 Schématisation de l'évolution structurelle des suspensions 169
4.7 conclusion 175

5 Etude comparative de bentonites naturelles et industrielles. 177
5.1 Matériels et protocoles expérimentaux 181
5.2 Résultats expérimentaux 183
5.2.1 Cortège minéralogique des bentonites 183
5.2.2 Analyse thermique par ATD 184
5.2.2.1 Cortège d'échange et surface active des smectites . . 186
5.2.3 Conductivité et pH des suspensions 188
5.2.4 Granulométrie des particules en suspension 188
5.2.5 Gonflement des poudres 189
5.2.6 Propriétés rhéologiques 190
5.2.6.1 Les bentonites *calciques activées* 190
5.2.6.2 Les bentonites *sodiques naturelles* 192
5.2.6.3 Les bentonites *calciques naturelles* 195
5.3 Diversité et différenciation des différents types de bentonites 197
5.3.1 Caractéristiques de chaque type de bentonite 197
5.3.1.1 Les bentonites *calciques activées* 197
5.3.1.2 Les bentonites *sodiques naturelles* 197
5.3.1.3 Les bentonites *calciques naturelles* 197
5.3.2 Différenciation des bentonites. 199
5.3.2.1 Différenciation entre les bentonites *calciques naturelles* et les autres bentonites 199
5.3.2.2 Différenciation entre les bentonites *calciques activées* et les bentonites *sodiques naturelles* 199
5.4 Conclusion 201

Conclusion générale 203

Annexes 1

Références 17

Introduction

Une smectite est une argile en feuillet (Phyllosilicate TOT) naturellement disséminée dans certains sols ou présente ponctuellement en grande quantité dans des bentonites. Ces roches argileuses, d'origine volcanique, constituent alors une ressource minérale. Les feuillets présentent des défauts qui leurs confèrent une charge négative permanente. Afin de la compenser, ils s'entourent d'un cortège d'ions compensateurs qui conditionne leurs capacités d'hydratation et d'association en suspension. La résistance et la complexité des liaisons ont un impact direct sur le comportement mécanique des suspensions formées.

Ces propriétés mécaniques (viscosité, fluidification, seuil d'écoulement, thixotropie) sont largement utilisées dans les produits manufacturés de notre quotidien. Son domaine d'utilisation s'étend du génie civil où le matériau brut broyé, éventuellement activé, est utilisé en grandes quantités (fluides de forage, géosynthétiques bentonitiques) ; jusqu'à la pharmacie et l'agroalimentaire où la smectite est spécifiquement purifiée et contrôlée pour sa consommation (crèmes, pansements gastriques, filtres naturels ...).

Le cortège d'ions compensateurs évolue en fonction de l'environnement chimique de la smectite et obéit à des lois de sélectivité. Par exemple, les ions calcium sont préférentiellement adsorbés, ce qui explique la prédominance naturelle des bentonites calciques. La garniture cationique de la smectite influence son comportement mécanique en suspension. Ainsi, les suspensions de smectites calciques ont des viscosités, des seuils et un comportement thixotrope très inférieurs à leurs équivalents sodiques. Hors, du fait de la sélectivité, les smectites sodiques sont rares et de qualités inégales. De nombreuses recherches ont permis d'activer les bentonites calciques afin qu'elles acquièrent des propriétés voisines de celles des bentonites sodiques.

Les lois de sélectivité liées à l'action des sels ou d'autres agents chimiques sont connus mais les mécanismes d'interaction entre deux populations sont eux encore mal définis. Cette problématique et ses répercutions sur le comportement mécanique sont prépondérantes lorsque la smectite est mise en relation avec des fluides minéralisés. Cela arrive régulièrement dans le milieu naturel ou lors des utilisations industrielles (nappes d'eau souterraine, lixiviats, fluides organiques, vins, peintures). Derrière ces applications se cache la thématique complexe de la mobilité cationique et ses répercussions sur les propriétés mécaniques.

La notion de particule est délicate à définir pour ces matériaux. A l'échelle microscopique, les feuillets sont opaques et présentent une forte anisotropie (grande surface et faible épaisseur). De plus, ils sont susceptibles de se déformer et de s'hydrater différemment en fonction des caractéristiques chimiques du milieu et de sa

concentration. En suspension, les liaisons inter-feuillets compliquent la définition même de particule et la délimitation de ses contours. Ses difficultés s'accroissent avec l'augmentation de la concentration et la fabrication de réseaux (gels structurés).

L'objectif de ce travail est de comprendre l'action des charges interfoliaires sur les structures construites par le système argile–eau en fonction de la concentration massique de suspensions de smectites saturées par des cations monovalents (Na^+), divalents (Ca^{2+}) ou mixtes. Son originalité est de coupler des méthodes minéralogiques (diffraction de rayons-X, analyses thermiques différentielles), physico-chimiques (granulométrie laser, capacité d'échange cationique, surfaces spécifiques, bases échangeables ...) et une large gamme d'essais rhéométriques. L'étude rhéologique permet de définir des domaines de comportement caractéristiques de chaque espèce (newtonien, rhéofluidifiant, seuil d'écoulement). La structuration complexe des matériaux gélifs est particulièrement étudiée. Pour réaliser ce programme, nous avons besoin d'extraire une quantité suffisante de fraction smectitique (800 g) d'une même bentonite naturelle qui est saturée au calcium ou au sodium. L'expertise complète de différentes bentonites naturelles et industrielles permet d'explorer l'effet d'autres facteurs déterminants dans l'organisation du système argile–eau.

Dans le chapitre 1, nous abordons les principales spécificités minéralogiques liées aux feuillets de smectite, à leurs potentialités de liaisons et aux diverses hypothèses d'association. Les principales méthodes minéralogiques, morphologiques, granulométriques et rhéologiques employées dans cette thèse sont également décrites dans ce chapitre ainsi que leurs limites d'utilisation. Nous développons plus précisément les propriétés rhéologiques et les essais permettant de les caractériser.

Dans le chapitre 2, nous suivons pas à pas toutes les étapes de préparation des deux populations à partir d'une bentonite naturelle. Cette étape est nécessaire puisque les méthodes de préparation des argiles sont calibrées sur les besoins des analyses classiques de minéralogie (quelques grammes) et non sur les besoins des méthodes rhéologiques (au minimum de l'ordre de 100 g). Nous débutons par l'étude de la bentonite brute (chimie, granulométrie et cortège minéralogique). Une bentonite naturelle contient généralement une phase sableuse et limoneuse qui la rend inhomogène, nous développons donc un protocole d'extraction de la fraction fine (dite infra 2 μm au sens de Stokes). L'étude minéralogique et physico-chimique de la fraction fine extraite nous permet d'optimiser les protocoles de saturation. Les poudres homoioniques obtenues sont caractérisées en terme de minéralogie, morphologie, physico-chimie et gonflement libre. Nous proposons un protocole optimisé d'extraction et de saturation susceptible de produire une smectite saturée en quantité importante et d'une bonne qualité de saturation.

Dans le chapitre 3, nous nous focalisons sur l'étude des particules en suspensions diluées. De nombreuses approches expérimentales sont disponibles dans cette gamme de concentration où les comportements sont newtoniens. Nous cherchons à définir les caractéristiques en terme de taille et de volume occupé par les particules de chaque population homoionique et leurs éventuelles interactions à faible

concentration. Pour cela nous utilisons différentes méthodes complémentaires (granulométrie laser, microscopie Wet STEM, zêtamétrie, rhéométrie). Les suspensions mixtes (calci-sodiques) sont comparées en terme de minéralogie, de granulométrie, de gonflement, de sédimentation et de viscosité. Le but est ici de définir si les formes homoioniques mélangées à divers ratio restent indépendantes ou interagissent en suspension. Les résultats sont utilisés pour émettre une hypothèse de structuration pouvant être associée à un rééquilibrage chimique.

Dans le chapitre 4, nous étudions les suspensions à l'état de gels pour en déduire des informations sur les réseaux ou structures fabriqués. Pour cela, nous utilisons une méthode de caractérisation macroscopique : la rhéométrie, les méthodes d'observation directes n'étant plus possibles à ces concentrations. Nous étudions les propriétés rhéologiques telles que la fluidification, la thixotropie et les seuils d'écoulement. Ce chapitre a pour but de définir les conditions de concentration et de saturation nécessaires à la fabrication de structures construites de type gel. La résistance sous cisaillement de ces structures est évaluée par des essais d'écoulement.

Les seuils d'écoulement sont finement étudiés à l'aide d'essais de fluages, d'oscillations et des essais en paliers de vitesses de cisaillement imposées. Leur modélisation à l'aide d'un modèle de Zener permet de comparer les résultats issus des différents essais et d'observer l'évolution des propriétés visco-élastiques en fonction de la concentration et de la saturation. Les comportements thixotropes sont caractérisés à l'aide d'essais en régime transitoire. Nous nous intéressons plus précisément aux cinétiques de destructuration et de restructuration de ces suspensions et à leur origine structurale.

L'ensemble des résultats nous amène à une interprétation structurale de l'évolution des réseaux formés en suspension en fonction de la composition, de la concentration et du cisaillement imposé.

Dans le chapitre 5 nous présentons une base de données comprenant trois bentonites sodiques naturelles, deux bentonites calciques naturelles et sept bentonites calciques activées. Nous cherchons à définir un ou plusieurs paramètres susceptibles de différencier les trois types de bentonites. Nous observons également l'effet de l'activation des bentonites calciques naturelles et comparons ces bentonites activées aux bentonites sodiques naturelles. Nos échantillons extraits et saturés sont également comparés à ces bentonites.

Chapitre 1

La bentonite dans tous ses états : de la microstructure à la macrostructure.

Sommaire

1.1 La bentonite : formation et utilisations 5

1.2 Du feuillet de smectite au réseau structuré. 9

1.2.1 La cristallochimie du feuillet 9

1.2.2 Les interactions et associations inter-feuillets 11

1.3 Etude de la microstructure 27

1.3.1 La diffraction de rayons X 27

1.3.2 Les analyses thermiques différentielles et la thermogravimétrie 28

1.3.3 La distribution granulométrique des particules 28

1.3.4 L'observation microscopique des structures 30

1.3.5 Les propriétés de surface des particules. 31

1.4 Analyse macroscopique des suspensions : la rhéologie . . 33

1.4.1 La rhéologie 33

1.4.2 La rhéométrie des fluides : principe de fonctionnement et limites expérimentales 33

1.4.3 La rhéométrie locale 36

1.4.4 Comportement usuel des bentonites et essais rhéologiques associés. 38

1.5 Conclusions 45

Les bentonites, essentiellement constituées de smectite, sont des matériaux naturels très diversifiés dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques sont largement utilisées dans l'industrie. Dans ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques des smectites qui font leur spécificité depuis l'échelle microscopique (minéralogie, morphologie) jusqu'à l'échelle macroscopique (rhéologie).

Après un bref rappel sur les différentes utilisations industrielles de la bentonite, nous focaliserons sur la smectite et ses spécificités susceptibles d'expliquer ses propriétés mécaniques si recherchées. Nous développerons plus précisément les capacités d'interaction entre feuillets et les hypothèses de structuration associées à la présence d'eau (des suspensions diluées).

Nous présenterons sommairement les différentes méthodes susceptibles de caractériser la microstructure des suspensions (minéralogie, granulométrie, propriétés de surface). Nous nous intéresserons ensuite à la caractérisation de la macrostructure en décrivant plus précisément, la rhéométrie, les différents types d'essais, les propriétés mécaniques mises en évidences et les modèles rhéologiques qui leur sont couramment associés. Une attention particulière est portée sur les limites d'utilisation de chaque méthode.

1.1 La bentonite : formation et utilisations

Les bentonites sont issues de l'altération de produits du volcanisme soit par sédimentation de cendres en milieu lacustre ou lagunaire soit par altération des roches volcaniques sous forme de filons [32]. Théoriquement, les bentonites sont des roches constituées à plus de 50 % de smectite. De nombreux autres minéraux, témoins des roches originelles, néoformées ou transportées peuvent y être associés.

Les bentonites sont utilisées sous de nombreuses formes depuis le simple concassage du matériau jusqu'à son extraction et son traitement approfondi (*Fig. 1.1*)[102] [12] [93]. En particulier, les smectites contenues dans les bentonites confèrent des propriétés adsorbantes, d'étanchéité, de transport ou de liant largement utilisées dans la construction [14] [90], l'industrie chimique [112] [79] et l'ingénierie environnementale [29] [38].

FIG. 1.1 – *Domaines industriels d'utilisation des bentonites.*

Chaque domaine a ses propres exigences au niveau des capacités d'adsorption, des propriétés mécaniques (viscosité, seuil, thixotropie) et des critères minéralogiques (présence de minéraux non argileux, polymères, surfactants). Les bentonites sont utilisées sous différentes formes de la poudre ou granulés (associé à un géotextile), jusqu'à la suspension plus ou moins concentrée et plus ou moins traitée (fluides de forage). Les applications dans les domaines liés à l'agroalimentaire, la pharmacie et la cosmétiques nécessitent une connaissance accrue de la minéralogie de la bentonite étudiée. Leur utilisation est alors soumise à des règles strictes de composition.

L'ingénierie environnementale

Les géosynthétiques bentonitiques sont utilisés afin d'étanchéifier de larges zones (fond et couverture de décharge, lac artificiel), protéger des terrains sensibles et confiner des contaminants (hydrocarbures, lixiviats, méthane, sols contaminés). Il s'agit d'un produit manufacturé en forme de nappe associant au moins un géotextile à de la bentonite sous forme de poudre ou de granulé ayant un rôle d'étanchéité [37]. Il existe différentes formes de géosynthétique bentonitique en fonction du mode d'assemblage des deux constituants (collés, aiguilletés, cousus) (*Fig. 1.2*). La bentonite est également utilisée comme matériel de jointement des reprises entre les lès de géocomposite.

Outre son apport sur l'efficacité de l'étanchement, la bentonite offre également un support clé pour éviter le poinçonnement des géotextiles. Ses capacités de fluage sont également mises à profit dans le cas où le geotextile vient à être ponctuellement perforé, la bentonite a alors un rôle d'auto-cicatrisation.

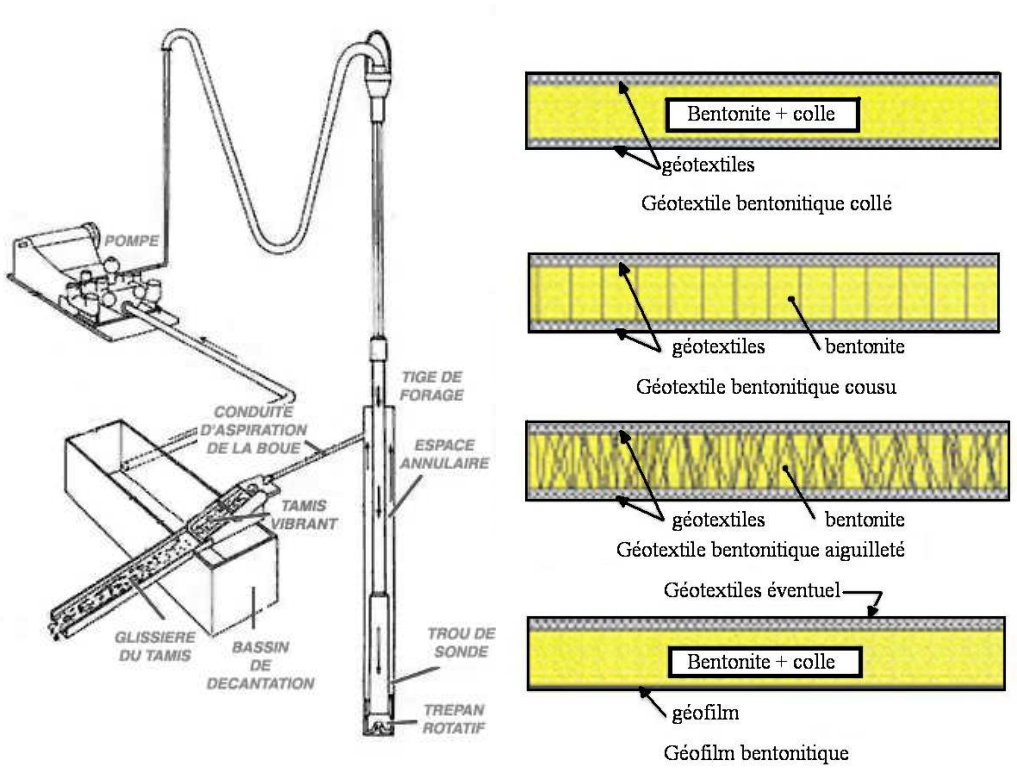


FIG. 1.2 – *Utilisation industrielle des propriétés mécaniques de la bentonite. Exemples du cycle d'utilisation et de recyclage des boues de forage (d'après www.cmmp.ucl.ac.uk) et des types de fabrication des géosynthétiques bentonitiques [37].*

Les travaux souterrains : forage, excavation

Lors d'un forage, la boue bentonitique est injectée sous pression à l'intérieur de la tige de forage puis remonte le long des parois du forage. Sur son passage, la boue va tout d'abord lubrifier la tête de forage puis englober les cuttings afin de faciliter leur extraction et enfin déposer une pellicule stabilisatrice sur les parois (*Fig. 1.2*). Lors d'un arrêt temporaire

des travaux, la boue se gélifie et les cuttings sont maintenus en suspension, évitant ainsi leur sédimentation. Lors de la reprise, la boue se fluidifie et les travaux reprennent. Si les pertes en circulation ne sont pas trop importantes, la boue utilisée est recyclée puis éventuellement ré-injectée dans le forage. L'ajustement des propriétés de la boue peut, dans certaines condition, permettre de colmater les pertes [74].

Mélangée à du ciment, la bentonite est également utilisée afin d'améliorer les caractéristiques du sol, notamment en diminuer la perméabilité (injection de coulis béton). Des mélanges béton-bentonite sont parfois réalisés afin d'améliorer l'imperméabilité des parois d'excavation.

Les céramiques

La connaissance des propriétés rhéologiques des céramiques (mélanges d'argile, de quartz et de feldspath) est indispensable pour permettre l'écoulement et la conservation de la forme acquise. La bentonite permet également de maintenir des mélanges de particules assez grossiers en suspension dans les émaux.

Les peintures

Dans l'industrie de la peinture, la bentonite est utilisée pour épaissir les liquides. L'écoulement de la peinture doit être suffisant pour permettre une bonne couverture et doit pouvoir se structurer en gel dès l'arrêt du cisaillement. En effet la durée de séchage des peintures (liée à la thixotropie) doit être ni trop courte sous peine de conserver les marques de pinceau, ni trop longue, puisqu'elle entraînerait des coulures.

L'agroalimentaire

Dans l'agroalimentaire, la bentonite est utilisée pour ses propriétés structurantes en vue d'épaissir les aliments pour animaux [42], lier les aliments en comprimés ou en pastilles (1,5 à 3 % de la ration) [24] ou comme agent anti-agglomérant.

Elle est également utilisée pour ses propriétés d'hydratation, la smectite est un bon agent absorbant [149] qui permet de réduire les pertes liquides à un moindre coût par rapport aux agents de conservation habituels. De plus, la bentonite peut être ajoutée à un ensilage de maïs afin d'en augmenter le pH et donc la production d'acides organiques et l'incorporation de l'azote dans les corps microbiens [46]. Cependant, la bentonite doit alors être utilisée en grande quantité (10 kg/tonne) ce qui augmente considérablement la quantité de minéraux dans l'ensilage et en réduit la digestibilité [28].

Au cours de la vinification, la charge électrostatique négative de la montmorillonite interagit avec les protéines et la matière colorante colloïdale, chargées positivement au pH du vin. Les protéines insolubilisées sont éliminées du vin par un soutirage. L'ajout de bentonite évite ainsi l'apparition de trouble. Toutefois, au delà des doses habituelles d'utilisation (entre 50 et 100 g/hl), l'usage de la bentonite provoque un appauvrissement significatif de l'arôme variétal des raisins.

La pharmacie et la cosmétique

Les smectites sont largement employées en dermopharmacie et dermocosmétiques pour leurs propriétés de gonflement (onctuosité, consistance) ainsi que leurs propriétés mécaniques. Les formulations doivent répondre à de nombreuses exigences telles que la facilité d'étalement (rhéofluidification) et la tenue après dépôt (restructuration liée à la thixotropie). Leur utilisation permet d'éviter l'utilisation de corps gras dans les shampooings, les

crèmes et les pâtes dentifrice. Les propriétés de gonflement des argiles sont également utilisées comme principes actifs (protection gastro-intestinale, laxatifs, anti-diarrhéiques) ou comme excipients (bases inertes, émulsifiants, lubrifiants) [52].

Les suspensions argileuses ont une forte adhésion à la peau. En cosmétique cette propriété facilite la diffusion de l'eau interstitielle et contribue à l'échauffement local qui assure une dilatation des pores et contribue à son hydratation. Des recherches portent sur les capacités des smectites, via leurs propriétés d'échange cationiques, à soustraire les ions calcium déposés sur la peau (par la sueur ou les conditions extérieures) par des cations sodium voire d'échanger des anions agressifs (chlorures) par d'autres anions mieux tolérés, tels que les phosphates et les polyphosphates.

Les capacités d'absorption des smectites tendent également à être utilisées comme des vecteurs de principe actif. Elles sont d'ores et déjà utilisées dans l'industrie animale afin de palier aux carences des troupeaux (sélénite, magnésium). A terme, l'utilisation de smectite devrait permettre de moduler voire de cibler la délivrance du principe actif [2]. Les recherches portent actuellement sur :

- l'efficacité des systèmes argiles-médicaments,
- le choix de l'argile (synthétique ou naturelle) et l'ajout éventuel de polymères,
- la quantité de principe actif retenu par l'argile,
- les cinétiques de redistribution,
- la quantité totale de délivrance par rapport au régime thérapeutique.

La revue Applied Clay Mineral a récemment publié une édition spéciale (vol 36/1-3 avril 2007) concernant l'utilisation des argiles dans les domaines de la santé (pharmacie, cosmétique, pélothérapie et protection de l'environnement).

Les limites d'utilisation

Les applications agroalimentaires, médicales et cosmétiques sont systématiquement remises en cause par la composition du matériau argileux utilisé. En effet, les mailles aluminosiliciques des argiles renferment d'autres éléments minéraux tels que des carbonates de calcium, de magnésium (dolomite) et de fer (sidérite) et des matières organiques (acides humiques, des mucopolysaccharides et des composés basiques) qui pourraient s'avérer nocifs. De plus, les argiles sont associées dans le milieu naturel à des structures fibreuses à effet cancérigène comme les sépiolites et la chrysotile, du groupe des amiantes. Elles peuvent également contenir des métaux lourds de type arsenic ou plomb dont les teneurs sont réglementées, en particulier lors de son utilisation dans les domaines liés à la consommation. Les recherches sur la synthèse des argiles pourraient apporter de nouvelles solutions, mais leur élaboration reste difficile, coûteuse et dans des quantités souvent incompatibles avec leur utilisation industrielle.

Dans le milieu naturel, l'utilisation de la bentonite pose le problème du vieillissement des structures lié principalement aux propriétés d'échange. En effet, les interactions entre les bentonites et les eaux chargées peuvent conduire à une évolution de leurs propriétés mécaniques. Par exemple, la bentonite inclue dans les géosynthétiques bentonitiques est en contact avec les lixiviats [57] [103] et les eaux chargées provenant de pluies acides, des aquifères marins sous-jacents ou encore des massifs carbonatés voisins. Les risques liés aux échanges avec la bentonite sont mal connus, ils pourraient diminuer significativement les propriétés d'étanchéité. De même, lors d'un forage, le fluide bentonitique est en contact avec de nombreux matériaux et fluides qui peuvent modifier ses propriétés mécaniques.

Il existe peu de gisements de bentonites, toutefois on trouve de la smectite dans de nombreux sols. Ces propriétés d'échange et de gonflement posent de nombreux problèmes dans le domaine de la gestion environnementale et du génie civil (stabilité des terrains, coulées boueuses, envasement, transfert de polluants ...). La smectite est exploitée et employée dans de nombreux domaines et le développement de son utilisation passe par une meilleure compréhension des phénomènes d'échanges et des mécanismes de structuration susceptibles de se produire en suspension.

1.2 Du feuillet de smectite au réseau structuré.

L'étude du système argile/eau peut être réalisé à différentes échelles d'observations, depuis la description du feuillet et de ses défauts jusqu'à la formation de structures constituées de plusieurs feuillets extensives et fortement déformables dans l'eau.

1.2.1 La cristallochimie du feuillet

Les phyllosilicates sont des silicates particuliers pour lesquels les tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$ sont disposés en couches (la couche tétraèdrique T) selon un motif hexagonal par mise en commun de trois oxygènes. La base de la couche tétraédrique est électriquement neutre. Les oxygènes apiquaux sont reliés à une couche d'octaèdres (O). Lorsque la couche O est liée de part et d'autre à une couche T, on obtient le groupe des phyllosilicates TOT ou 2 : 1. L'épaisseur d'un feuillet est alors de 10 $\dot{A}$, ce groupe réunit de nombreux minéraux (talc, mica, illite, smectite).

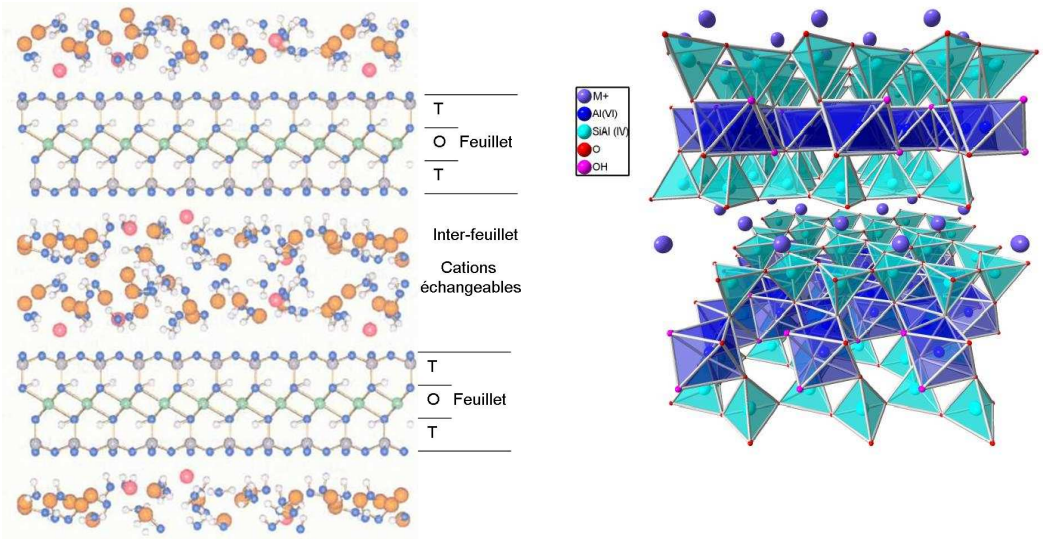


FIG. 1.3 – *Représentation de la structure cristalline d'une smectite hydratée par Harding [60] et représentation simplifiée des tétraèdres et octaèdres par Claret [27].*

Les smectites présentent des substitutions isomorphes : les ions silicium (Si^{4+}) des couches tétraédriques peuvent être remplacés par des ions aluminium (Al^{3+}). De même,

les ions métalliques de la couche octaédrique (Al^{3+}) peuvent être remplacés par des ions de valence inférieure (Mg^{2+}, Fe^{2+}) (*Fig. 1.4*).

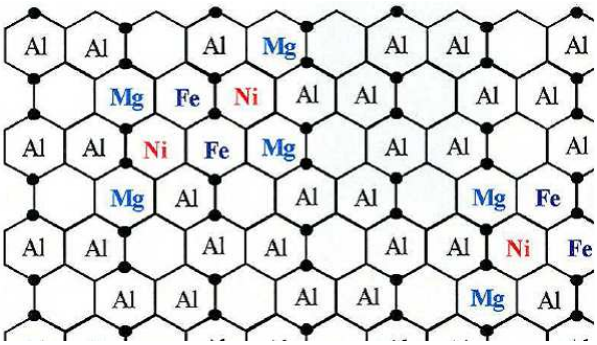


FIG. 1.4 – *Modèle de distribution cationique dans la couche octaédrique de la montmorillonite de Camp-Bertaux (• : OH) [101].*

Dans le cas où tous les sites tétraédriques sont occupés par des ions silicium, la neutralité électrique de la maille est obtenue :

- soit lorsque toutes les cavités octaédriques sont occupées par des cations divalents (structure trioctaédrique)
- soit lorsque les deux tiers seulement des cavités sont remplies par des cations trivalents (structure dioctaédrique).

La localisation des substitutions isomorphes au sein des feuillets est à la base de la classification des smectites (*Tab. 1.1*).

		Substitutions
Smectite Trioctaédrique		
Saponite	$(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4,M^+_x$	Tétraèdres
Hectorite	$(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4M^+_y$	Octaèdres
Smectite Dioctaédrique		
Montmorillonite	$(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4,M^+_y$	Octaèdres
Beidellite	$(Si_{8-x}Al_x)(Al_4)O_{20}(OH)_4,M^+_x$	Tétraèdres

TAB. 1.1 – *Classification des smectites d'après Eslinger [45]*

Ces substitutions entraînent un déficit de charge permanent qui est compensé par la présence de cations dans l'espace interfoliaire (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Li^+ ...). La répartition des substitutions peut avoir une influence sur la distribution des cations interfoliaires et par extension sur les modes d'association des feuillets [128] [143] [49] [105] [70] [89].

En plus des charges intrinsèques aux feuillets, les bords des feuillets sont composés de liaisons rompues de silice et d'alumine ce qui leur donnent des propriétés amphotères. Ils peuvent être chargés positivement ou négativement en fonction du pH et contribuent ainsi à la charge globale (*Fig. 1.5*). Cette caractéristique est souvent citée pour expliquer l'évolution complexe des propriétés mécaniques des suspensions avec le pH [4] [11] [72] [126] [134].

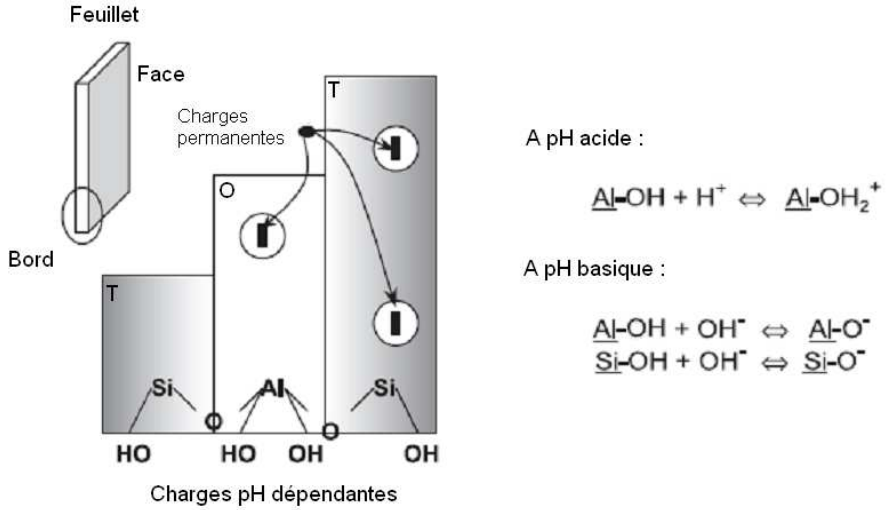


FIG. 1.5 – *Répartition des charges intrinsèques permanentes et des charges de bord dépendantes du pH dans les feuillets de smectite, d'après Tombacz et al. [137].*

1.2.2 Les interactions et associations inter-feuillets

1.2.2.1 Interactions particule-eau

Les feuillets chargés engendrent des propriétés électrostatiques à l'interface solide/fluide lorsqu'ils sont hydratés. Pour assurer l'électroneutralité, la charge négative est compensée par un nuage de cations en solution qui se développe à proximité de la surface.

La théorie de Gouy et Chapman (1910) permet de déterminer la distribution des cations autour des feuillets de smectite. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse (ou *ddl* : diffuse double layer) possédant des propriétés différentes de celles du fluide suspendant (*Fig. 1.6*). Au-delà d'une certaine distance (longueur de Debye), cette couche récupère les propriétés électrolytique du fluide suspendant : les concentrations en ions sont identiques et le potentiel est nul. Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions (chargés positivement) et des co-ions (chargés négativement) est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec le fluide suspendant.

Dans ce modèle, les ions sont considérés comme ponctuels et le fluide suspendant comme un continuum diélectrique, hypothèses non satisfaisantes surtout lorsqu'on se trouve à proximité de la surface chargée [146].

Le modèle à double couche de Stern (1924) rend compte de la taille finie des ions en divisant l'interface solide-fluide suspendant en deux parties. La première partie est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur d_S matérialisant la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non (*Fig. 1.6*). La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern.

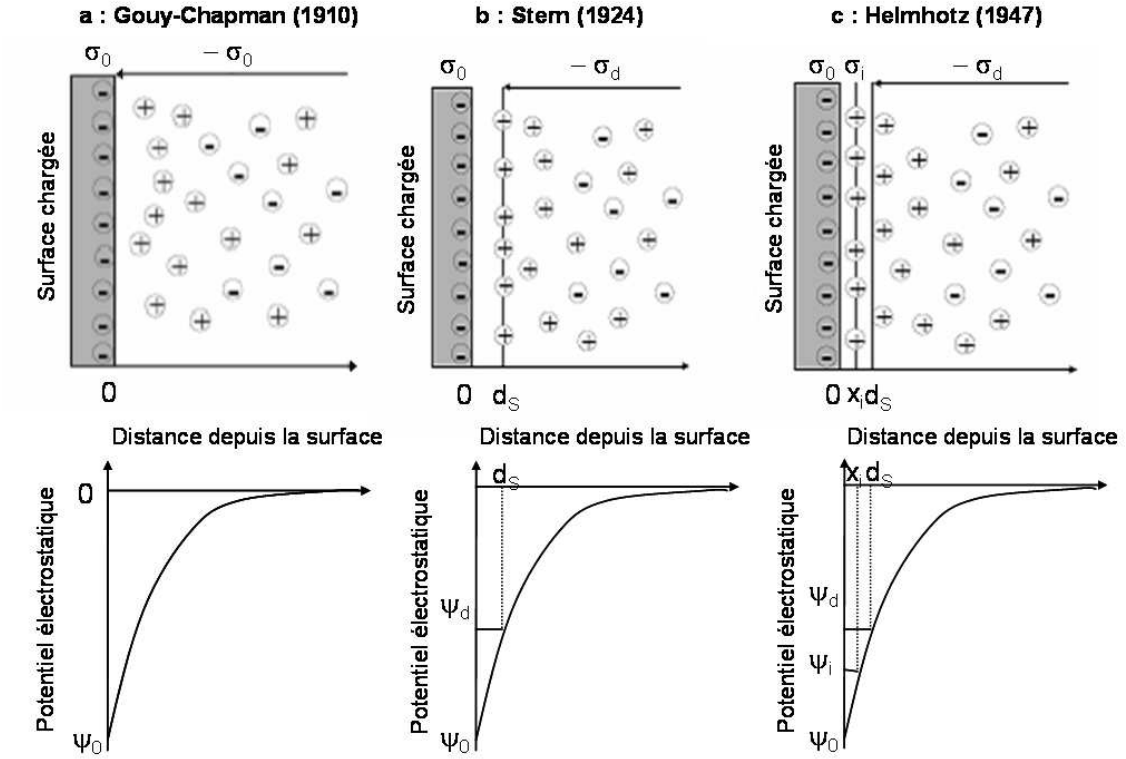


FIG. 1.6 – *a : Modèle de Gouy-Chapman montrant l'interface entre une surface chargée de potentiel ψ_0 et une solution électrolytique. b et c : Modèles double couche (Stern) et triple couche (Helmotz) individualisant le plan interne de Helmholtz (à la distance x_i de la surface) et le plan externe de Helmholtz, confondu avec le plan de Stern, (à la distance d_S de la surface) [146].*

Le modèle à triple couche (1947) introduit la division de la couche de Stern en deux parties. Dans la première, située entre la surface et le plan interne de Helmholtz (PIH), seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface peuvent se placer (ions spécifiquement adsorbés). Ils perdent alors partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation (complexe de sphère interne). Le centre de ces ions est localisé au niveau du Plan Interne de Helmotz (PIH), situé à une distance x_i de la surface. La deuxième partie est comprise entre le PIH et le plan externe de Helmholtz (PEH, confondu avec le plan de Stern), elle comprend, comme la couche de Stern, les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques. Elle s'étend jusqu'à une distance d_S de la surface.

Les valeurs de d_S et de x_i dépendent des propriétés de la surface chargée et des propriétés du fluide environnant.

1.2.2.2 Les interactions inter-particulaires

En suspension, les particules chargées, entourées de leur cortège électronique, interagissent entre elles. Quatre types d'interactions inter-particulaires peuvent être identifiés [132] (*Fig. 1.7*).

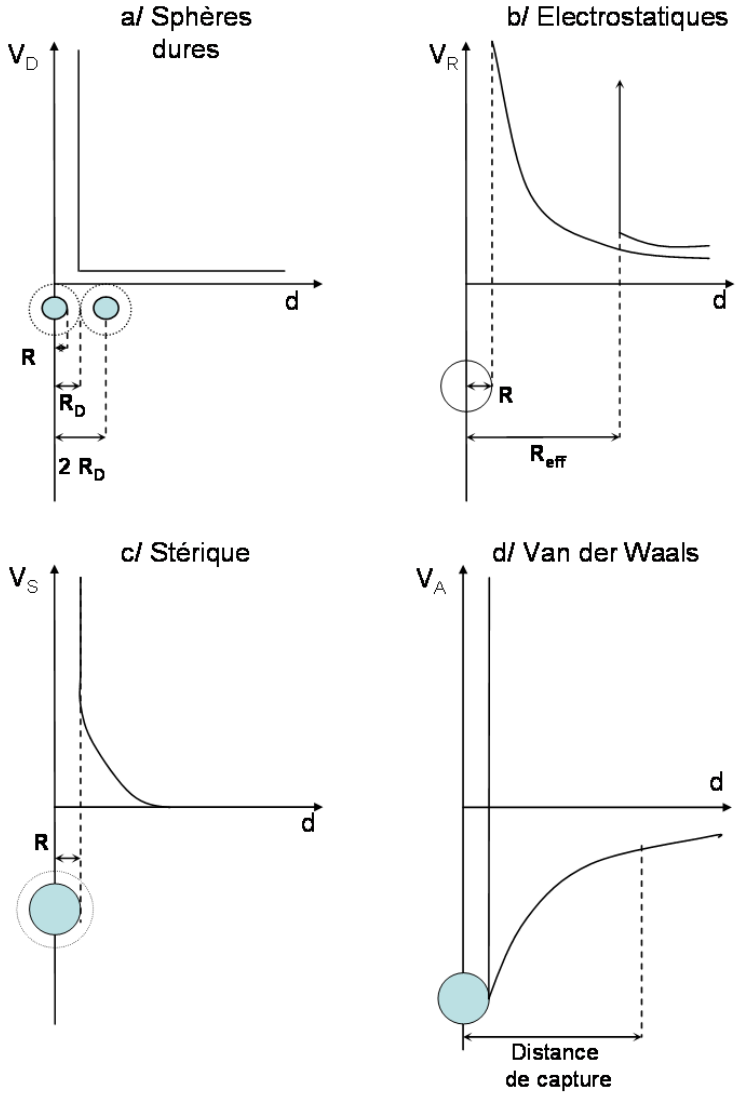


FIG. 1.7 – *Types d'interactions inter-particulaires dans une suspension : a/ sphères dures, b/ électrostatiques, c/ stériques et d/ Van der Waals [132].*

Lorsque les particules sont considérées comme des sphères dures de rayon R_D, un peu plus grand que le rayon de la particule réelle R, il se produit une **interaction de sphères dures (V_D)**. Il s'agit d'une *interaction répulsive* de très forte intensité intervenant lorsque les particules se rapprochent d'une distance centre à centre légèrement plus faible que le diamètre de la sphère dure (2 R_D) (*Fig. 1.7*, a).

Dans les suspensions stables électrostatiquement, avec une double couche étendue, des **interactions électrostatiques (V_R)** se produisent lorsque deux particules entourées d'une double couche (R_{eff}) de même signe s'approchent l'une de l'autre d'une distance d pour laquelle les doubles couches commencent à interférer [75]. Une *interaction répulsive* apparaît entre les particules qui décroît exponentiellement avec la distance à la particule (*Fig. 1.7, b*). L'étendue de la zone de diminution dépend de l'épaisseur de la double couche $1/\kappa$ qui est fonction de la concentration en électrolyte et de la valence. Elle est défini par :

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon_r \ \epsilon_0 \ K \ T}{2 \ Z^2 \ e^2 \ N_A \ C} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.1}$$

où ϵ_r est la permittivité relative du fluide suspendant, ϵ_0 est la permittivité du vide, K est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, Z est la valence des ions, e est la charge électronique, N_A est la constante d'Avogadro et C est la concentration en électrolyte ($mol \cdot dm^{-3}$)

La diminution de l'interaction répulsive est limitée dans le cas d'une faible concentration en électrolyte, la double couche est alors plus étendue. Par exemple, pour deux particules sphériques de rayon R et de surface potentielle ψ_0, si κR est inférieur à 3, la répulsion due à la double couche V_R est donnée par l'équation suivante .

$$V_R = \frac{4 \ \pi \ \epsilon_r \ \epsilon_0 \ R^2 \ \psi_0^2 \ \exp(-\kappa \ h)}{2 \ R + h} \tag{1.2}$$

Lorsque la distance interparticulaire diminue, V_R augmente jusqu'à atteindre une distance critique où V_R augmente fortement avec la diminution de d, il s'agit du rayon effectif (R_{eff}) de la particule incluant le rayon solide (R, revenant au rayon du cristallite) et la contribution de la double couche. R_{eff} peut être de plusieurs ordres de grandeur supérieur à R en fonction du rayon de la particule et de la concentration.

Pour des particules de 10 nm, Tadros [132] évalue le rayon efficace à 100 nm pour une concentration en électrolyte de $10^{-5} mol.dm^{-3}$. Si la concentration en électrolyte augmente à $10^{-3} mol.dm^{-3}$, alors l'épaisseur de la double couche diminue de 100 à 10 nm. Ainsi le point d'augmentation rapide de la répulsion se déplace vers des distances interparticulaires faibles. Le système évolue donc d'un système de sphère molle (dominé par les interactions électrostatiques) à un système de sphères dures.

L'interaction stérique (V_S) se produit dans le cas de greffe ou d'adsorption de surfactants ou de macromolécules (polymères) à la surface des particules. Une interaction apparaît dès que les couches adsorbées se superposent (*Fig. 1.7, c*). Elle peut être *répulsive ou attractive* en fonction du fluide suspendant.

Les interactions de Van der Waals (V_A) sont des *interactions attractives* universelles, elles se produisent dans tous les systèmes dispersés (*Fig. 1.7, d*). Il existe trois types d'interactions de Van der Waals attractives entre les atomes ou les molécules. On distingue, les interactions dipôle – dipôle (Keeson), les interactions dipôle – dipôle induit (Debye) et les interactions de dispersion (London), les plus marquées. La force de London entre deux atomes ou deux molécules est de faible amplitude mais elle peut être importante entre deux particules en fonction du rayon de la particule, de sa nature (constante de Hamaker) et des distances interparticulaires [59].

$$E_{London} = -\frac{1}{d^6} \left[\frac{3}{4} \ \frac{h \ \nu \ \alpha_1 \ \alpha_2}{(4 \ \pi \ \epsilon_0)^2} \right] \tag{1.3}$$

Où d est la distance moyenne entre les molécules considérées, α_1 et α_2 sont les polarisabilités électriques, h est la constante de Plank et ν est la fréquence électronique d'absorption.

La théorie de la stabilité lyophobique des colloïdes (DLVO, 1963) développée indépendemment par Derjaguin et Landau [36] et Verwey et Overbeek [145] est à la base de la théorie de la stabilité colloïdale. Elle est issue de la combinaison des effets de l'attraction de Van der Waals (V_A) et de la répulsion électrostatique (V_R).

Deux surfaces chargées ne peuvent pas s'accoler du fait de la répulsion de Born de très forte amplitude (B). A une distance supérieure à d_B, les forces attractives de Van der Waals (V_A) entrent en compétition avec les forces de répulsion électrostatiques (V_R). Comme V_A est une loi de puissance croissante et V_R est une loi exponentielle décroissante, la courbe de potentiel résultante est complexe.

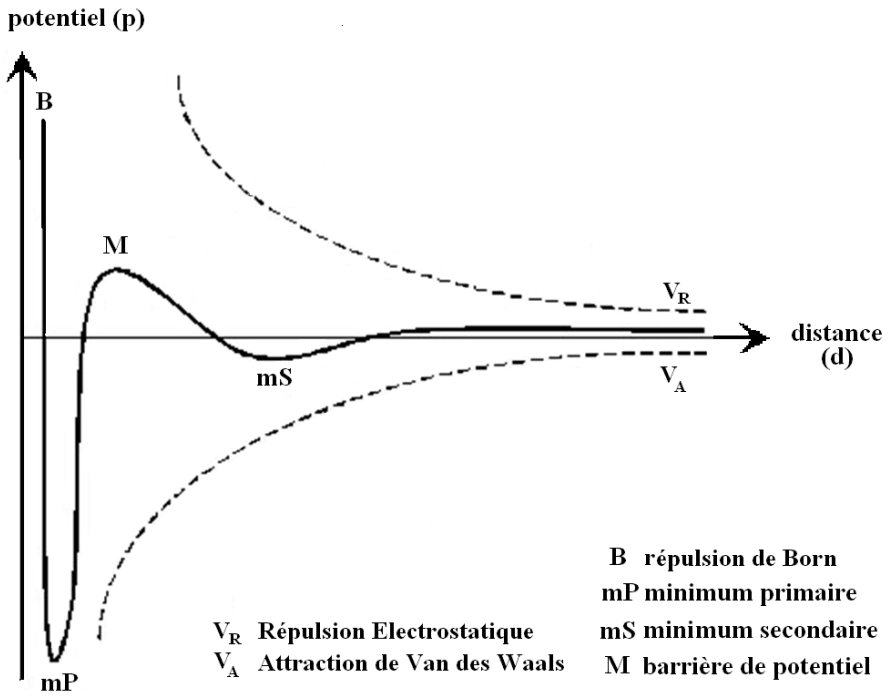


FIG. 1.8 – *Illustration de la théorie de la stabilité lyophobique des colloïdes développée indépendemment par Derjaguin et Landau [36] et Verwey et Overbeek [145] : théorie DLVO.*

A proximité de l'interface (entre d_B et d_{mP}), V_A domine largement. Puis, lorsque V_R entre en action, les forces répulsives réduisent, annulent puis prennent le pas sur l'action attractive de V_A. La courbe de potentiel est alors marquée par un premier minimum (mP) et on entre dans le domaine répulsif. Cependant, les lois exponentielles (V_R) diminuent plus vite que les lois de puissance (V_A). La courbe de potentiel est alors marquée par un maximum (M) puis un second minimum (mS). A grande distance, les forces de répulsion dominent faiblement.

Il existe donc deux distances de stabilité entre deux surfaces chargées : mP et mS

La concentration en électrolyte a un effet prononcé sur la hauteur de la barrière énergétique (M) et la profondeur du second minimum (mS). En augmentant la concentration en électrolyte, M diminue et mS augmente. Une concentration en électrolyte critique est atteinte lorsque M est proche de zéro, les surfaces vont alors pouvoir s'approcher d'une distance mP, on parle d'agrégation.

La théorie DLVO a été développée pour les systèmes dilués, les interactions totales sont uniquement représentées par une paire de potentiel (V_R et V_A). L'application de la théorie

DLVO aux suspensions concentrées requiert des modifications pour prendre en compte les interactions entre les paires et entre les corps multiples (agrégats, flocs).

1.2.2.3 La formation des cristallites.

Pour les suspensions stables électrostatiquement, un regroupement des feuillets se produit lorsque le maximum d'énergie est faible ou absent. Ce phénomène est accru dans le cas d'addition d'électrolyte qui conduit à la contraction de la double couche. La répulsion due à la double couche (V_R) est donc réduite de telle sorte qu'elle devienne inférieure à l'attraction de Van der Waals (V_A) pour toutes les distances de séparation. Les feuillets s'orientent au sein des cristallites en empilements soit réguliers soit turbostratiques.

En fonction de la nature du cation interfoliaire, les feuillets hydratés vont s'organiser en cristallites plus ou moins épais. Lors d'une saturation calcique, 3 à 20 feuillets s'associent en cristallites (appelés aussi quasi-cristaux ou tactoïdes) tandis que dans le cas d'une saturation sodique, les feuillets restent isolés [104] [15] [141] [62] [125] [89] [43] [128](*Tab. 1.2*).

Ion	Feuillet par cristallite
Li^+	1,0
Na^+	1,0 – 1,7
Rb^+, K^+, Cs^+, NH_4^+	1,4 – 3,0
Mg^{2+}, Ba^{2+}	2,7 – 7,0
Ca^{2+}	2,7 -> 20

TAB. 1.2 – *Evaluation du nombre de feuillets par cristallite de montmorillonite, dans l'hypothèse où la dispersion est complète pour la saturation au lithium. Selon une étude bibliographique réalisée par Verburg et Baveye [144].*

Pour une même concentration, les feuillets associés en cristallites occupent moins de place que les feuillets isolés. Cette notion d'occupation influence la viscosité de la suspension. Ainsi, la nature des cations influence fortement les propriétés d'écoulement des suspensions [71] [78] [91] [97] [98].

De nombreux chercheurs ont observés des hystérèses d'échange lors de la mise en contact d'une smectite avec des solutions salines. Verburg et Baveye [144] ont proposé un modèle conceptuel d'échange des cations au contact d'une solution saline selon lequel les cations monovalents seraient préférentiellement adsorbés sur les faces externes des cristallites (*Fig. 1.9*). Pils *et al.*[118] ont généralisé ce modèle en s'appuyant sur ce principe qu'ils nomment le *demixing* des cations (*Fig. 1.10*).

Au sein des cristallites, les cations sont souvent considérés comme statiques et préférentiellement localisés dans les cavités ditrigonales. Pourtant, les cations ne sont pas fixés par des liaisons mais uniquement attirés par des interactions électrostatiques. L'ensemble feuillet/cation devrait donc être considéré dans une stabilité dynamique où les cations compensent la charge globale des feuillets sans être inféodés à un site en particulier.

Les poudre de smectites sont hydratés dans les conditions atmosphériques. Dans le cas d'une saturation sodique une couche d'eau sépare les feuillets, et deux couches d'eau dans le cas d'une saturation calcique.

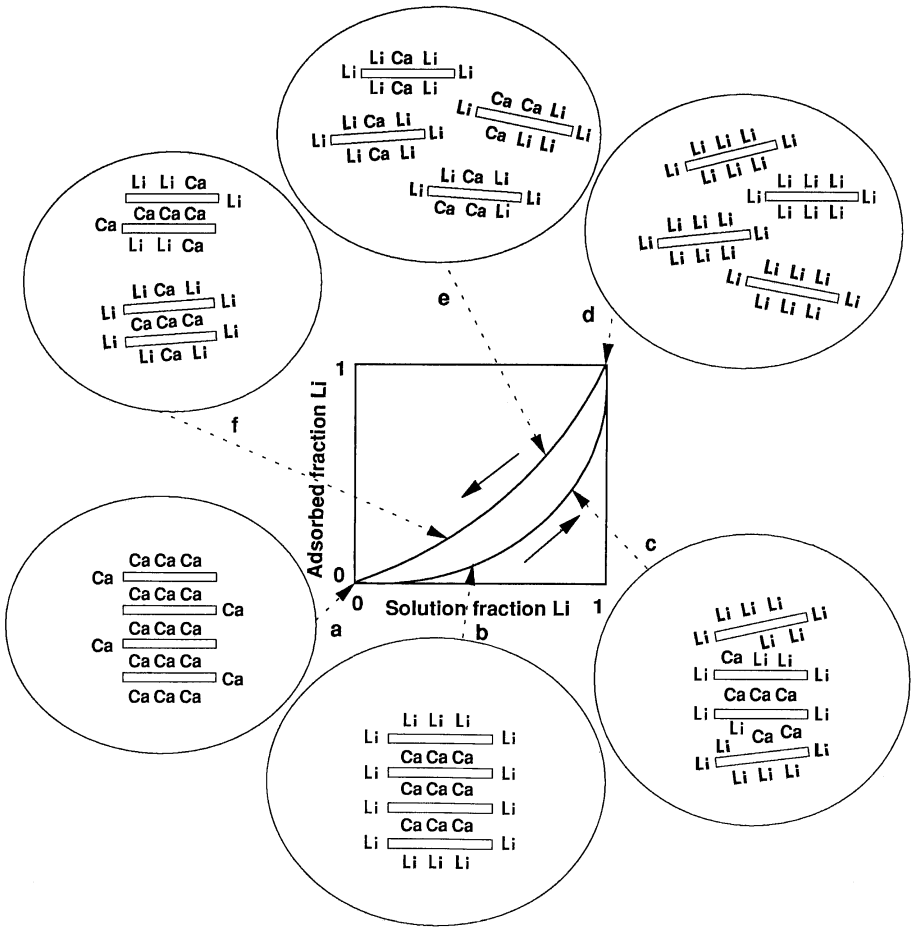


FIG. 1.9 – *Modèle d'échange des cations à l'état agrégé au cours de l'échange* Li^{+} – Ca^{2+} *dans une suspension de smectite, proposé par Verbrug et Baveye [144].*

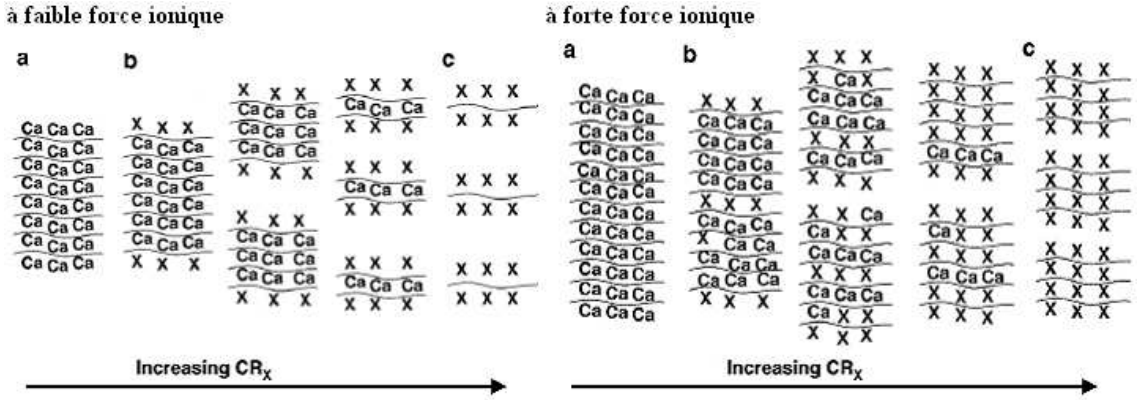


FIG. 1.10 – *Modèle conceptuel de Pils et al.[118] illustrant la formation de cristallites respectivement à faible et forte force ionique (1 et 2). – : feuillets de smectite, Ca : ion calcium hydraté, x : cation monovalent hydraté.*

Lors de la mise en suspension de la poudre, les cations interfoliaires s'hydratent, des couches d'eau supplémentaires s'intercalent entre les feuillets, c'est le gonflement osmotique. On considère que les feuillets sont alors espacés de 4 couches d'eau dans le cas d'une saturation calcique et que ce nombre augmente considérablement dans le cas d'une saturation avec un cation monovalent (sodium, lithium).

Rappelons que les cations sont issus de l'environnement chimique de la smectite mais que la composition du cortège d'échange n'est pas le reflet de cette composition. Les lois de sélectivité cationique conduisent à des différences, qui peuvent être très importantes entre la composition chimique du fluide suspendant et le cortège d'échange.

1.2.2.4 Les modes d'organisation des feuillets.

Les feuillets dispersés dans la suspension (*Fig. 1.11*, cas A) interagissent et finalement s'associent sous certaines conditions pour former des structures. Trois modes d'association élémentaire de particules ont été définis par Van Olphen [141] :

- B : association entre des oxygènes plans de deux feuillets parallèles (face/face, FF),
- C : association entre une surface périphérique et une surface plane (bord/face, BF),
- D : association entre les surfaces périphériques de deux particules voisines (bord/bord, BB).

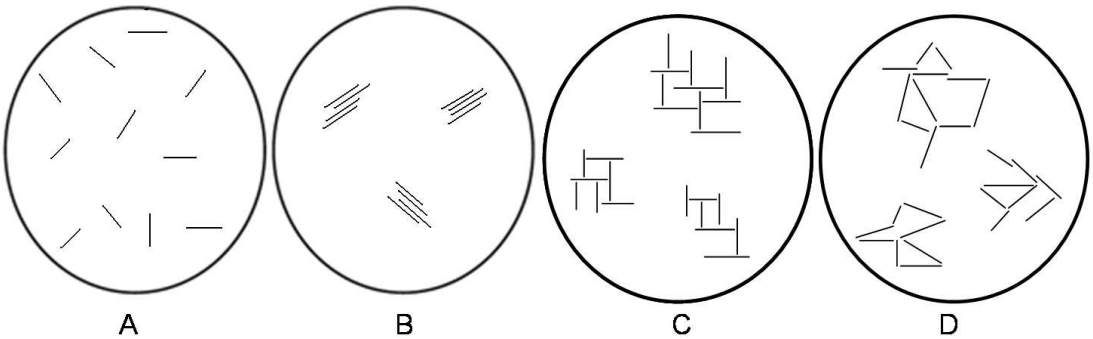


FIG. 1.11 – *Modes d'organisation supposés des feuillets de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Olphen [141] : A. dispersion, B. association face/face, C. association bord/face, D. association bord/bord.*

A–La délamination des particules n'est possible que lorsque la concentration de la suspension est suffisamment faible pour permettre le développement optimal de la double couche diffuse. Dans ce cas, les feuillets se répartissent dans la suspension en se repoussant vers une organisation minimisant les interactions. Cette situation correspond à un 'sol' [1]. En suspension, une telle dispersion des feuillets induit une forte occupation volumique donc une viscosité relativement importante dès les plus faibles concentrations.

Certains chercheurs [22] [122] décrivent la formation d'un gel appelé *gel répulsif* [1] à des pH supérieurs à 4 qui serait dû à des interactions répulsives à grande distance entre les doubles couches électriques.

B–L'association face/face des feuillets est à l'origine de la formation des cristallites, ce type d'organisation suppose la coalescence des doubles couches. Deux types d'organisation sont alors possible :

- soit l'existence de petites unités compactes avec recouvrement quasi total (*Fig. 1.11*, cas B),
- soit la création d'une structuration extensive dans la suspension par recouvrement partiel tel que le modèle en bandes de Weiss et Frank [147] (*Fig. 1.12, a*).

La flexibilité de la structure obtenue pourrait permettre l'obtention d'un réseau tridimensionnel. Plusieurs auteurs [140] [18] [77] [73] confirment cette interprétation, Abend et Lagaly [1] qualifient cet état de *gel attractif.*

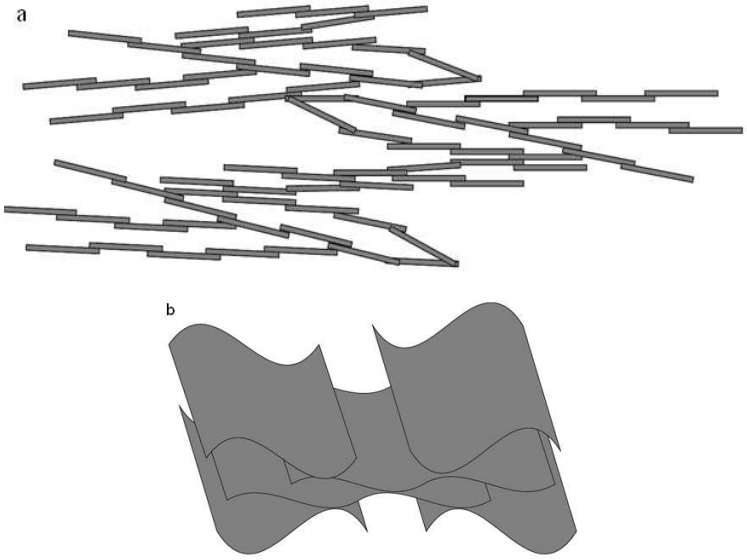


FIG. 1.12 – *Représentation schématique en deux dimensions du modèle en bandes proposé par Weiss et Frank (a) [147] et du modèle de Keren et al. (b) [70], illustration de Le Pluart [81].*

Keren *et al.* [70] proposent une structuration basée sur le mode d'association ponctuel face/face des feuillets (*Fig. 1.12*). Selon cette étude, l'hétérogénéité de répartition des charges à la surface des feuillets induirait l'existence de zones ponctuelles, non chargées, susceptibles de s'associer. La flexibilité de la structure serait alors due à la seule flexibilité du feuillet. Cependant, la flexibilité d'un feuillet seul est limitée et l'évaluation précise de l'hétérogénéité des charges reste difficile. La combinaison de ces deux modes d'association pourrait être en accord avec la description des espaces poraux intra-particulaires, inter-particulaires et inter-agrégats de Touret [138] (*Fig. 1.13*).

La combinaison des modes A et B d'association des feuillets correspond à un gel tel que décrit par Jozja [69]. Les feuillets seraient dispersés dans la suspension et ponctuellement associés (*Fig. 1.14*). Cette théorie est en accord avec les observations de Malfoy [89] qui montrent bien les différences importantes entre les associations obtenues lors d'une saturation calcique (cristallites de nombreux feuillets) et le faible nombre de sites d'associations observés dans le cas d'une saturation au lithium (*Fig. 1.15*).

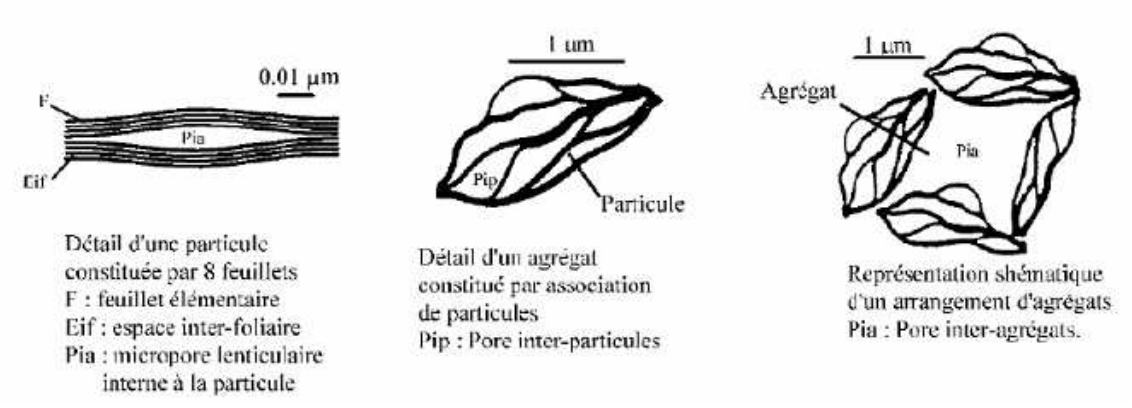


FIG. 1.13 – *Association des feuillets d'argile et types d'espaces poraux associés à différentes échelles d'observation, proposé par Touret [138].*

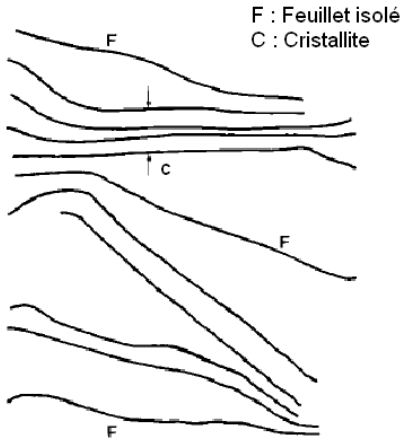


FIG. 1.14 – *Description d'un gel, d'après Jozja [69].*

C–L'association bord/face est théoriquement possible entre les faces constamment chargées négativement et les bords, chargés positivement lorsque le pH est inférieur au point isoélectrique. Ce mode d'association est à la base de la théorie de l'organisation en château de cartes proposée par Hofmann [63] (cité par Lagaly [77]). Ce mode d'association permettrait le piégeage de grandes quantités d'eau, il est donc souvent proposé pour expliquer l'apparence gélive des suspensions et leur forte viscosité.

D–L'association bord/bord des feuillets est envisageable dans la mesure où les bords des feuillets sont des zones où le potentiel électrostatique est minimal [104] (*Fig. 1.16*). Ces liaisons seraient alors privilégiées lors de la compaction du système par augmentation de la concentration. L'organisation en ruban proposée par M'Ewen et Pratt [94] s'appuie sur cette hypothèse. Elle permettrait, au même titre que l'organisation en château de carte de mobiliser une grande quantité d'eau et donc d'expliquer les propriétés mécaniques des suspensions.

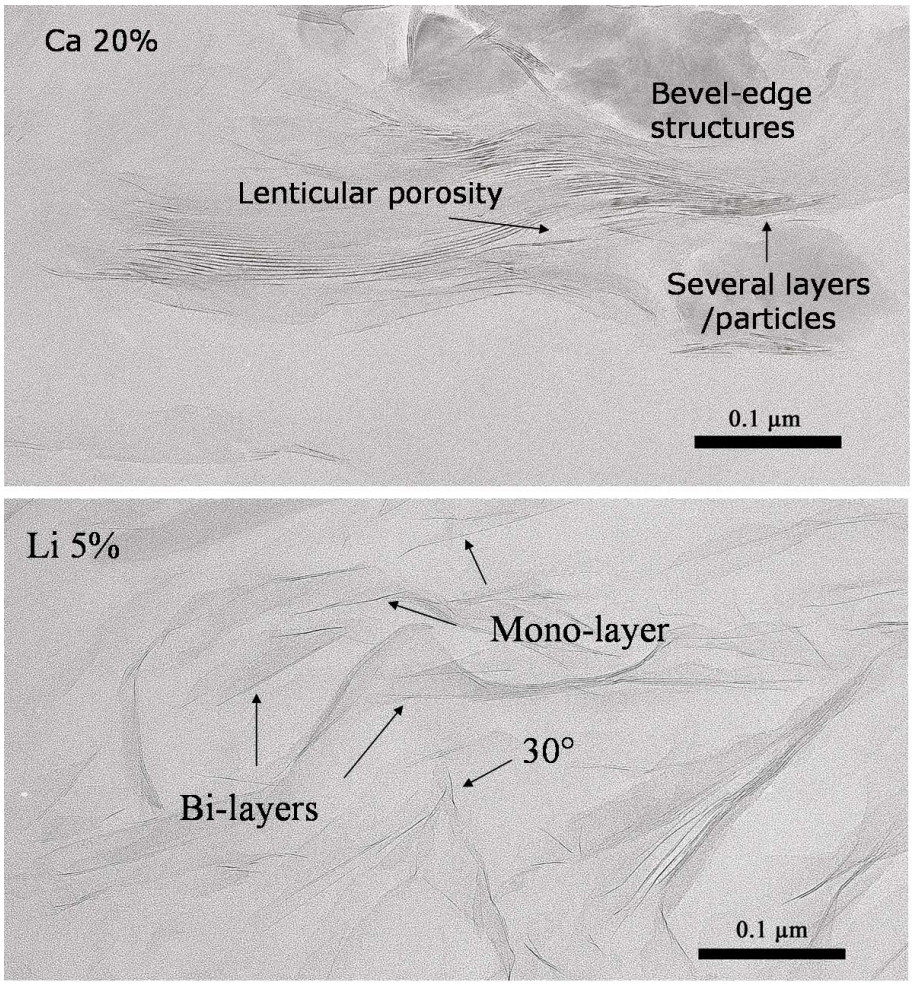


FIG. 1.15 – *Photographie MET de suspension de smectite saturée au lithium ou au calcium après inclusion, étudiée par Malfoy [89] (photos, C.Clinard CRMD).*

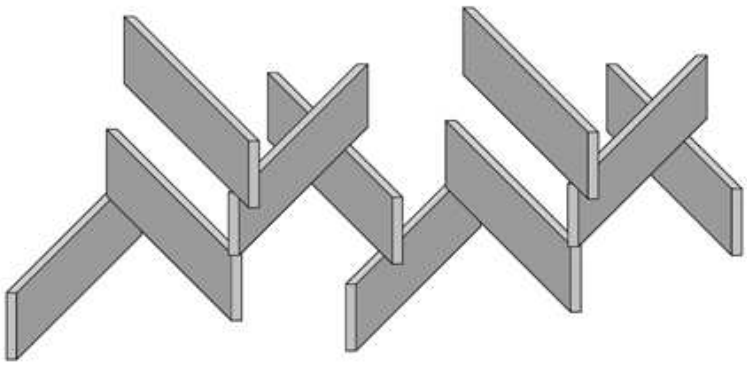


FIG. 1.16 – *Organisation en rubans proposée par M'Ewen et Pratt [94], illustration de Le Pluart [81].*

1.2.2.5 Grandeurs d'influence sur les paramètres d'association

La structuration des suspensions de smectite trouve son origine dans les **défauts cristallins** des feuillets. Ce niveau de différenciation regroupe l'effet de l'intensité de la charge, de sa localisation mais également de l'influence des cations échangeables.

La charge négative induit la formation d'une double couche (*ddl*) dont l'étendue est fonction des propriétés physico-chimiques de la suspension (pH, conductivité). L'effet de **la force ionique** sur les propriétés rhéologiques des suspensions argileuses fait objet d'une bibliographie très développée [110] [10] [33] [61] [110].

Pour des suspensions argileuses diluées (inférieure à 20 g/l, [51]) et en absence de sel, les feuillets ou tactoïdes, entourée par une large *ddl* se repoussent mutuellement par des forces électrostatiques (*Fig. 1.17, A*) [141] [56] [68] [120] [51].

L'épaisseur de la *ddl* diminue lors de l'ajout de sels, ce qui a pour effet de faciliter le mouvement des particules. La viscosité et le seuil passent alors par un minimum (*Fig. 1.17, B*), c'est ce qu'on appelle l'effet électrovisqueux secondaire [51].

A forte concentration en sel, après le passage d'un seuil (appelé point de flocculation), la courbe d'énergie potentielle évolue (*Fig. 1.8*). Comme expliqué précédemment, la barrière potentielle (M) peut être franchie et des associations bord/face et bord/bord peuvent survenir. Les propriétés rhéologiques augmentent alors fortement (*Fig. 1.17, C*). Cette situation peut résister à une nouvelle addition de sel (*Fig. 1.17, D*) mais dans de nombreux cas, l'effet des forces de Van der Waals conduisent à une rupture du réseau en entités fines ou grossières (*Fig. 1.17, E et F*) [51].

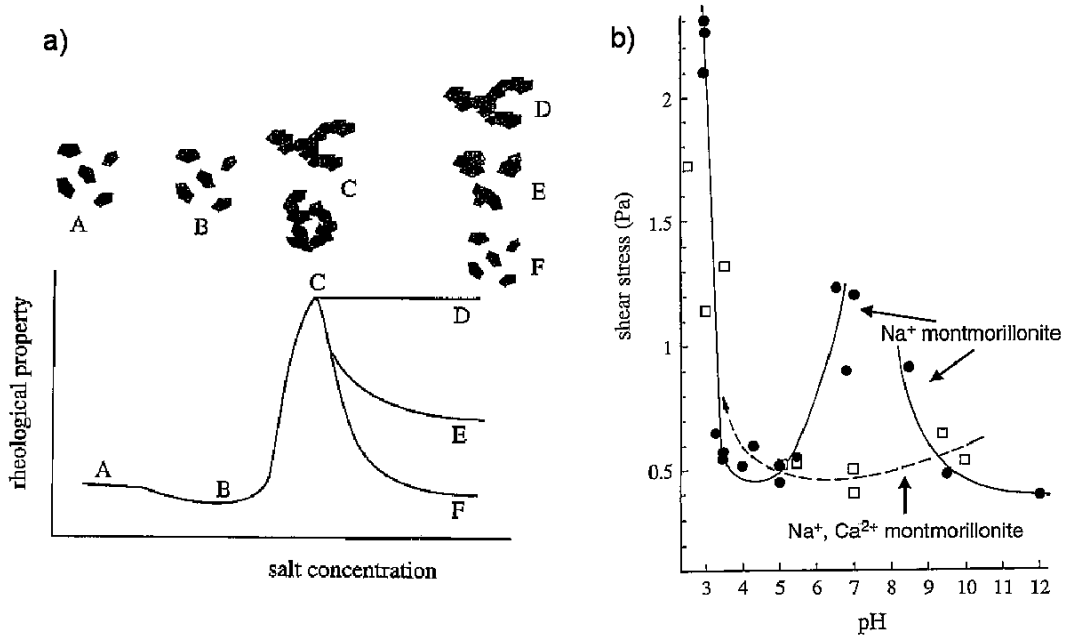


FIG. 1.17 – *a/ Influence d'un électrolyte sur le comportement mécanique de suspensions diluées d'argile, selon Lagaly [51]. b/ Evolution de la contrainte (94,5 s^{-1}) en fonction du pH pour une montmorillonite sodique (•) et la bentonite mère calcisodique (□), d'après Permien et Lagaly [112].*

Le pH joue également un rôle important, Permien et Lagaly [112] ont montré que la contrainte (déterminée à une vitesse de cisaillement de 94,5 s^{-1}) évolue en fonction du pH. Les montmorillonites calci-sodiques naturelles présentent des contraintes décroissantes avec l'augmentation du pH, ce qui signifie que la suspension est de plus en plus facilement déformable. Cependant, à pH supérieur à 6, la contrainte tend à augmenter. Lors de la saturation sodique de cette montmorillonite, l'évolution de la contrainte par pH croissant devient complexe. Les valeurs à faible pH sont beaucoup plus importante à faible pH ($> 2\ Pa$) puis passent par un minimum vers pH 4 ($\pm\ 0,5\ Pa$), un maximum vers pH 7 ($\pm\ 1,3\ Pa$) pour finalement diminuer en suspension basique.

La surface développée par les bords est faible par rapport à la surface développée par les faces. La probabilité de prédominance de l'association bord/face sur la répulsion face/face est donc faible. Toutefois, selon les travaux de Tombàcz et Szekeres [137], l'association bord/face est possible lorsque la double couche diffuse est suffisamment contractée pour dévoiler les bords des particules et permettre leur association (*Fig. 1.18*). L'occurrence de telles associations est donc liée non seulement au pH, nécessairement inférieur au point isoélectrique des bords, mais également à une concentration en électrolyte suffisante pour les dévoiler.

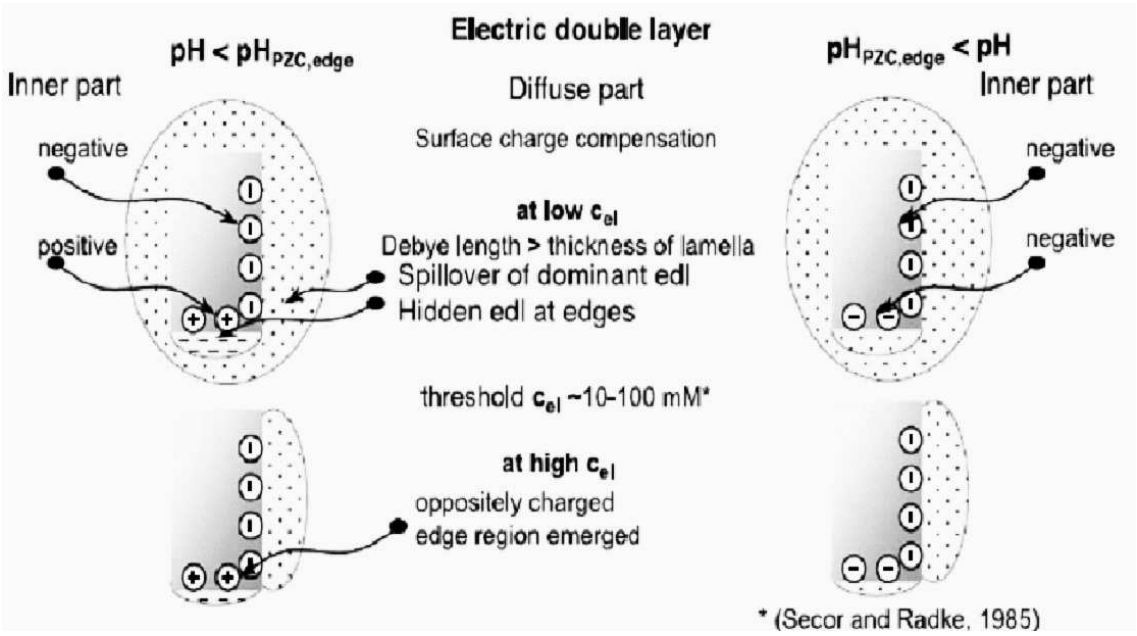


FIG. 1.18 – *Représentation schématique de la double couche dominante et de la double couche cachée entourant les feuillets de montmorillonite pour différentes composition de la solution. Effet d'un électrolyte neutre sur l'hétérogénéité des charges couplé au rôle spécifique du pH, d'après Tombàcz et Szekeres [137].*

Au vu de l'évolution complexe des relations attraction/répulsion interfeuillets en fonction de la force ionique et du pH, la probabilité d'association bord/face est controversée. Les effets couplés des modifications de la force ionique et du pH font l'objet de nombreuses recherches [70] [25] [151] [152].

L'effet de **la concentration** joue un rôle prépondérant sur les propriétés mécaniques [71] [56] [71]. A faible concentration, les particules sont libres de leurs mouvements, la viscosité est minimale. Lorsque la concentration augmente, la *ddl*, a fortiori à faible concentration en sel, limite les translations et rotations des particules. Dans ces conditions, la viscosité augmente et une rhéofluidification liée à l'orientation des particules apparaît [104] [22] [122] [111]. Lorsque les particules restent à des distances importantes, ce sont les forces répulsives qui dominent mais à plus forte concentration, lorsque les particules se rapprochent les unes des autres, des associations stables peuvent localement apparaître. Ces structures peuvent s'étendre à l'ensemble de la suspension à forte concentration pour former un réseau. Les propriétés mécaniques deviennent alors très importantes.

La structuration de la suspension est également dépendante des matériaux non argileux présents dans la suspension. **La matière organique** [129], **les oxydes** [136] et les **autres matériaux** présents à l'état naturel dans les bentonites peuvent également avoir une influence sur les capacités d'interaction inter-particulaires et donc sur les propriétés mécaniques des suspensions.

D'autres **composés chimiques** (polymères, phosphates, surfactants ...) peuvent être ajoutés aux suspensions afin d'accroître leurs propriétés mécaniques et leurs potentialités industrielles [79] [150] [134]. Les bentonites sont alors dites activées.

Enfin les propriétés mécaniques peuvent être modifiées par agitation, utilisation d'ultrasons ou plus simplement pas l'effet du temps (maturation). **Le protocole de préparation** des suspensions est donc également un paramètre important [83] [13].

Ces facteurs ont tous une influence sur le nombre de feuillets associés en suspension (7) et leur capacités d'interaction.

1.2.2.6 Glossaire

Les feuillets de smectite sont susceptibles de s'associer selon divers modes et la structure formée peut évoluer en fonction de l'environnement physico-chimique. Ainsi, la notion de particule et de ses dimensions est complexe et l'utilisation d'un glossaire est alors nécessaire.

Une *suspension colloïdale* est un système contenant deux phases : les particules colloïdales en interaction et une phase liquide [29].

Une suspension sera considérée *stable* si la distribution moyenne des tailles de particules est constante dans le temps et dans l'espace au cours de la période d'essai [109] [115].

Nous appellerons *particule* une unité structurelle élémentaire et sa double couche. Une unité structurelle élémentaire peut être composée d'un *feuillet* (ordre 1) ou d'un *cristallite* (ordre 2) donnant ainsi en suspension des particules monofeuillets ou pluri-feuillets (*Fig. 1.19*, ordre 3).

Nous appellerons *floc* le regroupement de particules dans lequel chaque particule conserve son identité et donc sa propre double couche diffuse (*Fig. 1.19*). Les particules sont alors liées par des liaisons faibles. L'ensemble forme des entités gorgées d'eau et facilement déformables sous cisaillement.

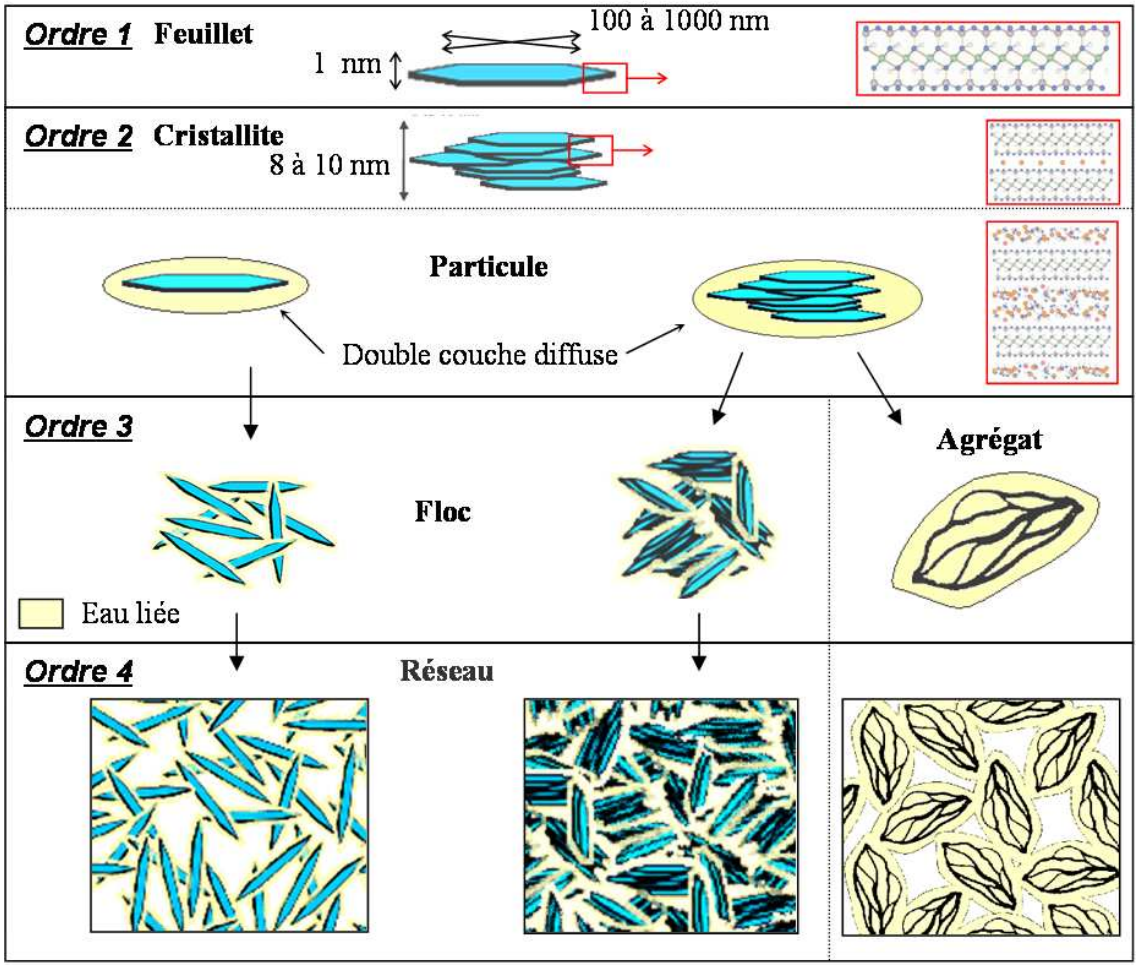


FIG. 1.19 – *Représentation schématique des différents ordres d'organisation des feuillets de smectite de l'état sec aux suspensions diluées puis concentrées.*

Nous appellerons *agrégat* l'association de particules pluri-feuillets avec coalescence de leurs doubles couches (associations face/face), des liaisons fortes se créent entre les feuillets issus de particules initialement séparées. Les agrégats sont susceptibles de piéger de l'eau intra-agrégat. La déformabilité de ces structures est liée à l'élasticité de chaque feuillet et à la structure résultante. (*Fig. 1.19*).

La connection des structures ponctuelles d'ordre 3 à l'ensemble de la suspension, par exemple lors de l'augmentation de la concentration, conduit à la formation d'un *réseau* connecté d'ordre 4. L'existence de cette structure donne à la suspension des propriétés mécaniques spécifiques (visco-élasto-plasticité).

En bref, l'étude des suspensions de smectite est liée aux propriétés intrinsèques des feuillets (ordre 1) mais également à leur environnement physico-chimique (sels) ainsi qu'à la concentration de la suspension. Les feuillets mis en suspension peuvent s'associer en cristallites (ordre 2) puis former des agrégats ou des flocs (ordre 3). Enfin ces structures locales peuvent s'étendre à l'ensemble de la suspension pour former un réseau (ordre 4).

Nous qualifierons les ordres 1 et 2 de microstructure, elle est étudiée à l'aide de nombreuses méthodes (minéralogie, forme, dimension, propriétés de surface de la particule). Les ordres 3 et 4 constituent la macrostructure, elle n'est pas directement observable mais peut être caractérisée à l'aide de techniques rhéométriques.

1.3 Etude de la microstructure

L'étude des suspensions nécessite une bonne connaissance de la phase solide, de son hydratation et de son organisation dans la phase suspendante.

1.3.1 La diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides basée sur la loi de Bragg.

$$2\ d_{hkl}\ sin\theta = n\ \lambda \tag{1.4}$$

Où d_{hkl} est la distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl ($\dot{A}$), θ est l'angle de Bragg (rad) et λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé ($\dot{A}$).

Elle consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode θ/θ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support. La position des pics de diffraction évolue en fonction de la distance inter-réticulaire (d) (*Fig. 1.20*). Chaque pic est associé à un plan atomique imaginaire passant par les atomes, désigné par les indices de Miller (hkl).

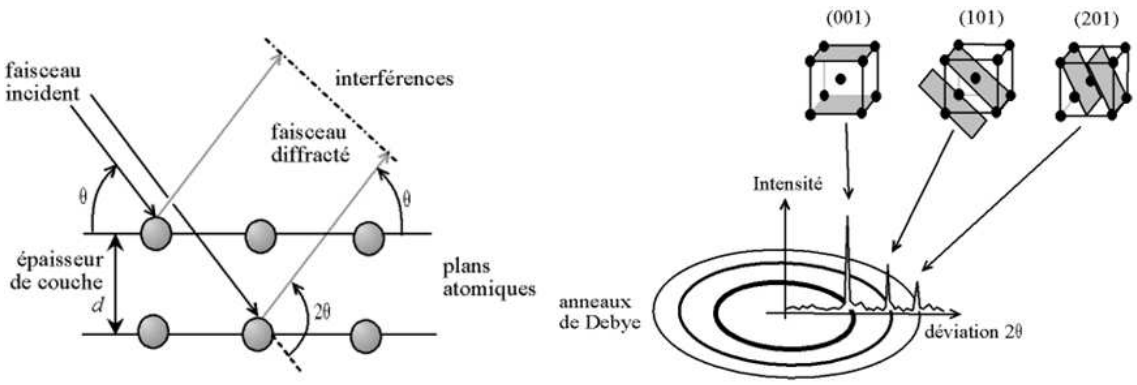


FIG. 1.20 – *Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).*

Les rapports d'intensité entre les pics caractéristiques d'un même minéral sont bien connus [19] et permettent d'identifier les minéraux présents dans l'échantillon analysé. Les pics obtenus sont souvent composites, issus de la superposition de pics caractéristiques de plusieurs minéraux. La décomposition du signal à l'aide de la modélisation des pics permet d'affiner la détermination des minéraux.

La loi de Debye-Scherrer permet de relier directement les bandes d'absorptions à la taille moyenne des cristaux du solide et d'en avoir une estimation.

$$T = \frac{K\lambda}{\omega\ cos\theta} \tag{1.5}$$

Où T est la taille moyenne des cristaux dans la direction hkl ($\dot{A}$), K est une constante égale à 0,91 et ω est la largeur à mi-hauteur (rad).

Le nombre moyen N de feuillets par domaine cohérent peut être déterminé à partir de l'équation de Scherrer :

$$N = \frac{T}{d_{001}} \tag{1.6}$$

Où d_{001} est la position du pic principal.

1.3.2 Les analyses thermiques différentielles et la thermogravimétrie

L'ATD s'appuie sur la mesure de la chaleur libérée ou absorbée par la matière au cours des transformations physico-chimiques. La différence entre l'échantillon et une référence thermiquement inerte (l'échantillon recuit) fait apparaître des pics exo- ou endothermiques [87]. L'interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés à des températures caractéristiques met en évidence des phénomènes de transition de phases et permet d'identifier les phases cristallines mises en jeu.

1.3.3 La distribution granulométrique des particules

Les tailles des particules en suspensions peuvent être appréhendées à l'aide de méthodes granulométriques telles que le tamisage, la sédimentométrie et la micro-granulométrie laser. Le tamisage est classiquement utilisé pour retirer les fractions grossières du matériau ($>$ 80 μm).

Une particule d'argile est un individu difficile à caractériser : sa surface, ses contours, ses dimensions sont souvent très irréguliers. Il est commode d'assimiler la particule à une sphère dont le diamètre serait identique à la plus grande longueur de la particule vue par l'appareil de mesure (sphère équivalente). Les dimensions équivalentes sont en réalité des dimensions fictives, relatives à la technique utilisée.

Appliqués à une même population de particules, les diamètres obtenus par différentes méthodes n'ont pas la même signification, il n'y a pas de correspondance entre les deux techniques. Les répartitions granulométriques obtenues à l'aide de différentes techniques ne sont donc pas directement comparables [123] [92]. Par exemple, une granulométrie obtenue par sédimentologie sera systématiquement inférieure à une granulométrie du même échantillon obtenue par granulométrie laser [123].

1.3.3.1 La sédimentométrie

La détermination de la granulométrie d'un échantillon par sédimentométrie est possible par application de la loi de Stokes qui relie la vitesse de chute d'une sphère dans un liquide à l'action de la gravité dès lors que la viscosité du liquide est connue.

$$v = \frac{2\ r^2\ g\ \Delta(\rho)}{9\ \mu} \tag{1.7}$$

Où v est la vitesse de chute ($m\ s^{-1}$) ; g est l'accélération de la pesanteur ($m\ s^{-2}$) ; r est le rayon de la sphère (m) et μ est la viscosité du fluide (en $Pa\ s$). $\Delta(\rho) = \rho_p - \rho_f$ est la différence de masses volumiques entre la particule et le fluide (en $kg\ m^{-3}$)

La morphologie des argiles étant très éloignée d'une sphère, l'utilisation de cette loi ne permet pas de déterminer la taille des particules mais plutôt d'évaluer une distribution hydrodynamique de leur taille [131]. Les cycles successifs, réalisé à 20 $°C$, permettent d'extraire différentes classes granulométriques [3] (*Tab. 1.3*).

temps d'attente	sphère équivalente
4 min 48 s	$<$ 20 μm
19 min 12 s	$<$ 10 μm
1 h 16 min 48 s	$<$ 5 μm
8 h 0 min 0 s	$<$ 2 μm

TAB. 1.3 – *Temps d'attente avant prélèvement calculés grâce à la loi de Stokes pour chaque classe granulométrique.*

1.3.3.2 La granulométrie laser

Lorsqu'une particule sphérique est éclairée par un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique, la lumière peut être absorbée, diffusée ou transmise. La théorie générale décrivant les phénomènes de diffusion par une particule sphérique a été définie par Mie en 1908. Lorsque la taille des particules est nettement supérieure à la longueur d'onde (particules de taille supérieure à 0,5 – 1 μm), il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges concentriques alternativement claires et sombres. Ce motif s'observe à l'infini ou dans le plan focal image d'une lentille. Selon la théorie de Fraunhoffer, l'intensité du rayonnement diffracté, mesurée en un point donné sur un détecteur, est fonction du rayon de la particule indépendamment de la position des particules et de leur mouvement. L'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites.

Les particules ne sont pas analysées individuellement mais dans leur ensemble. La distribution granulométrique est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. Ce principe est appliqué à des poudres de quelques micromètres à plusieurs millimètres. Des algorithmes de traitement du signal sont nécessaires pour le convertir en informations granulométriques (distribution en taille).

La suspension, préalablement dispersée, circule à travers une cellule de verre à faces parallèles éclairée par un faisceau de lumière laser (630 ou 750 nm). La lumière diffractée est focalisée par une ou plusieurs lentilles (selon l'étendue de la gamme granulométrique couverte), sur un détecteur multi-éléments constitué d'anneaux concentriques. Le signal fourni par chaque élément du détecteur est proportionnel au flux lumineux qu'il reçoit. Il est numérisé et traité. La méthode de déconvolution du spectre diffère selon les appareils et n'est généralement pas divulguée.

Cette méthode s'applique à des produits dont les propriétés physiques (indice de réfraction, masse volumique) sont homogènes ou du moins proches. La théorie suppose que les particules sont opaques et de formes régulières : les formes irrégulières (particules aplaties ou fibreuses) sont appréhendées de manière erronée. D'autre part, les intensités lumineuses correspondant aux plus grosses particules sont concentrées au centre de la figure de diffraction : leur analyse est plus difficile et la mesure granulométrique moins précise.

1.3.3.3 Les indices granulométriques

Les indices granulométriques expriment la position et la dispersion de la distribution statistique (l'hétérogénéité granulométrique). Les fractiles (d_p) sont des dimensions de particules correspondant à des pourcentages cumulés (p). Par exemple, le décile d_{10} et le centile d_{99} correspondent à des valeurs de diamètre pour lesquels on enregistre respectivement 10 %

et 99 % de particules plus fines. Ce sont des critères souvent utilisés car ils se prêtent bien aux interprétations intuitives visuelles.

Les indices calculés à partir des fractiles aident à la comparaison des courbes. Dans cette étude nous utiliserons principalement les coefficient d'uniformité (C_u, coefficient de Hazen) et de courbure (C_c) utilisés en géotechnique ainsi que la moyenne (M) et l'indice de classement (S_0) utilisés en sédimentologie.

$$C_u = \frac{d_{60}}{d_{10}} \tag{1.8}$$

$$C_c = \frac{d_{30}^2}{d_{60}\ d_{10}} \tag{1.9}$$

Les courbes à fort coefficient d'uniformité sont pluri-modales ou polydisperses. Les courbes avec les coefficients de courbure les plus importants sont monomodales ou monodisperses. Les modes correspondent aux pics observés lors de la représentation de la distribution des tailles en pourcentage par fraction ou aux inflexions de la courbe cumulée.

$$M = \frac{d_{16} + d_{50} + d_{84}}{3} \tag{1.10}$$

$$S_0 = \frac{d_{84} - d_{16}}{4} + \frac{d_{95} - d_5}{6,6} \tag{1.11}$$

$$\tag{1.12}$$

Ces indices sont généralement utilisés sur des sédiments plus grossiers. Leur utilisation sera ici uniquement comparative.

1.3.4 L'observation microscopique des structures

L'obtention d'images de la structure des smectites est difficile du fait de l'opacité des suspensions. De plus, malgré le développement de méthodes de fixation telles que l'inclusion, la cryogénie ou la lyophilisation, la conservation de la structure reste difficile et induit de nombreux artéfacts [150] [47] [130]. Dans cette étude nous utiliserons la méthode classique d'observation des suspensions séchées sur grille à l'aide d'un microscope électronique à transmission et une méthode d'observation des particules au sein de la suspension nommée Wet STEM.

Les microscopes électroniques à balayage environnementaux (ESEM) permettent d'observer des échantillons humides, voire en suspension, sans détruire l'objet grace à l'utilisation d'une pression partielle de vapeur d'eau dégradée dans la chambre d'observation. Un porte objet a été spécialement développé à l'INSA de Lyon par Bogner [16] pour l'observation en suspension (Wet STEM). Pour cela une goutte de l'échantillon très dilué est placée à l'aide d'une micropipette eppendorf sur une grille de microscopie en cuivre recouverte de carbone. La couche de carbone est placée vers le bas afin d'utiliser le quadrillage de cuivre comme des bassins de rétention. La grille est percée de trous d'une dimension de 1 μm à 20 μm afin de maintenir le liquide dans de petits espaces.

Le montage est fixé sur une platine Peltier afin de contrôler la température et donc de conserver l'état aqueux lors de la montée en pression. Le faisceau d'électrons incident

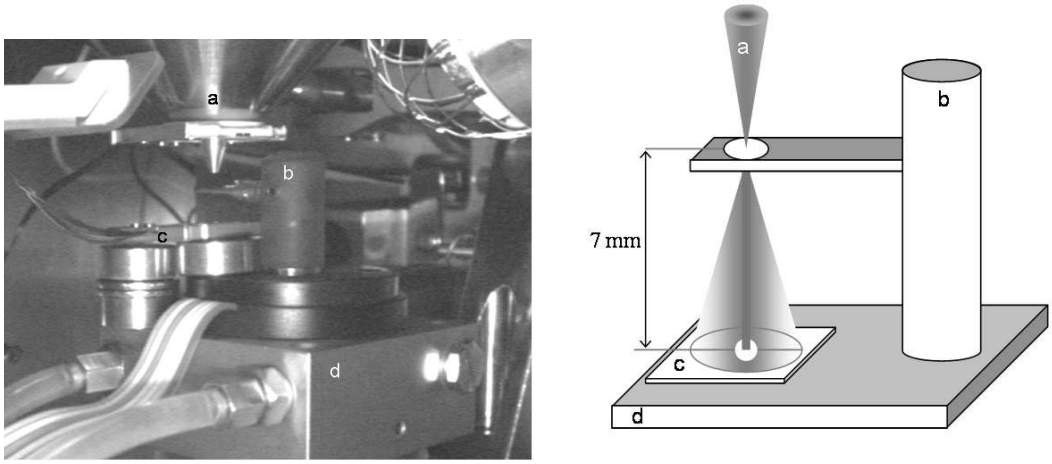


FIG. 1.21 – *Schéma et photographie du montage expérimental placé dans la chambre du microscope électronique à transmission afin d'observer les particules en suspension. a : faisceau incident d'électrons, b : porte échantillon, c : collecteur d'électrons, d : platine Peltier.*

traverse la goutte et le signal est collecté par un détecteur couramment utilisé pour collecter les électrons secondaires retro-diffusés, dans notre cas positionné sous l'échantillon (*Fig. 1.21*). Les électrons au droit du faisceau ne sont pas collectés, le type d'observation est donc qualifié de champ sombre annulaire. Les observations des échantillons hydratés sont obtenues en transmission en mode balayage (STEM) dans un microscope électronique à balayage à chambre environnementale (FEI XL 30 FEG ESEM).

Le Wet STEM permet d'observer aisément des nano-particules de 20 nm, la résolution maximale atteinte est de 5 nm sur une suspension colloïdale de particules d'or [17].

1.3.5 Les propriétés de surface des particules.

Les smectites offrent une grande surface accessible à l'eau et à d'autres réactifs qui peut être appréciée suivant différentes méthodes. Les principales méthodes d'étude des propriétés d'échanges consistent à analyser en continu l'évolution du fluide environnant (isothermes d'échange) ou à déterminer le nombre de cations susceptibles de se lier à la surface.

1.3.5.1 La surface spécifique.

Les travaux de Brunauer, Emmet, Teller (BET) qui ont généralisé la théorie de Langmuir, permettent de déterminer la surface spécifique et la constante BET à partir des isothermes d'adsorption en traçant :

$$\frac{P}{n\ (P_0 - P)} = S_{BET}\ \frac{P}{P0} + c_{BET} \tag{1.13}$$

Où :
- S_{BET} est la surface spécifique (généralement pour P/P0<0,35)
- n représente la quantité de gaz adsorbée (par exemple en unité de volume)
- c_{BET} est la constante BET

La surface externe des particules de montmorillonite deshydratée déterminée avec la méthode BET est évaluée à environ 82 m^2/g [23].

1.3.5.2 La capacité d'échange cationique

Nous utiliserons une méthode d'échange à l'ammonium pour déterminer la capacité d'échange cationique (Norme AFNOR X 31.130, Nov. 1985) et l'échange au bleu de méthylène pour déterminer la surface spécifique (norme NF P 18-592). Pour les montmorillonites, les valeurs moyennes de CEC vont de 80 à 120 $meq/100g$ [23].

1.3.5.3 Le potentiel électrocinétique, ou potentiel zêtamétrique

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir de considérations hydrodynamiques.

Le plan de cisaillement est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse (plan externe de Helmholtz). Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zêta (ζ). Il dépend principalement de deux paramètres : le potentiel au plan interne de Helmholtz, qui peut être du signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche.

Le potentiel zêtamétrique associé à la couche diffuse est obtenu à partir de l'équation de Helmotz :

$$\zeta = \frac{4\ \pi\ \eta\ \mu_{eo}}{\epsilon} \tag{1.14}$$

Où μ_{eo} est la mobilité électro-osmotique ($m^2V^{-1}s^{-1}$), ϵ est la constante diélectrique du milieu (N/m^2), ζ est le potentiel zêta (V) et η est la viscosité dynamique du milieu ($Pa.s$)

Le zêtamètre mesure le potentiel zêta de particules colloïdales en évaluant le déplacement de particule dans un champ électrique connu. Les colloïdes sont placés dans une chambre d'électrophorèse constituée de deux compartiments contenant des électrodes et d'une chambre de connexion. Une tension appliquée entre les deux électrodes produit un champ électrique uniforme dans la chambre de connexion et les particules chargées se déplacent vers l'une ou l'autre des électrodes. La vitesse des particules est directement proportionnelle à la magnitude de la charge de la particule dans le plan de cisaillement ou potentiel zêta.

De nombreuses expérimentations montrent que le potentiel zêta est plus important en milieu acide et qu'il diminue lorsque la concentration en ions dans le liquide augmente [53]. Un ion divalent aura tendance à provoquer un potentiel zêta beaucoup plus faible qu'un ion monovalent, l'attraction électrostatique avec le solide étant plus importante [107].

Les méthodes électriques sont actuellement en cours de développement pour l'étude des suspensions argileuses, on trouve quelques tentatives d'exploitations de potentiel zêtamétrique [137] [41]. Le potentiel zêta des montmorillonites est couramment mesuré autour de $-40\ mV \pm 5$ [135]. Des études plus abouties concernent les mesures par spectroscopie d'impédance [124]. Elles devraient permettre à terme d'évaluer l'étendue de la double couche et donc les capacités d'interaction entre les particules.

1.4 Analyse macroscopique des suspensions : la rhéologie

Sous certaines conditions physico-chimiques, les particules de smectite en suspension sont capables de se structurer en un réseau à l'origine de propriétés mécaniques (seuil, thixotropie) intéressantes. Divers essais permettent de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux et de corréler ces résultats macroscopique à un état de structuration microscopique. Nous nous intéresserons principalement aux méthodes rhéométriques qui permettent d'accéder à des paramètres tels que la viscosité, le seuil d'écoulement ou la thixotropie [70] [71] [56] [78] [64].

1.4.1 La rhéologie

La rhéologie est *la science des déformations et écoulements de la matière, des contraintes qui en résultent et des efforts qu'il faut appliquer pour les obtenir* [35]. La rhéologie repose sur les bases de la mécanique des milieux continus, dont l'objet est de déterminer les contraintes et les déformations en chaque point d'un milieu continu [114].

Son domaine d'application couvre l'ensemble des fluides complexes et s'élargit a mesure de l'utilisation et du développement de nouveaux matériaux tels que les émulsions, les polymères, les colloïdes, les solutions de tensio-actifs ou encore les cristaux liquides. La simple détermination des propriétés d'écoulement des fluides utilisés est insuffisante, l'objectif aujourd'hui est de comprendre l'origine moléculaire ou mésoscopique du comportement mécanique, de modéliser ces comportements et de simuler leurs conditions d'écoulement.

Cette science trouve également son application industrielle dans tous les procédés de formage et de préparation des matériaux, pour lesquels on doit produire un écoulement de la matière mais également en génie civil (rhéologie des sols, des bétons et des roches). Il est alors nécessaire de connaître les lois d'écoulement, notamment pour préciser le niveau maximal des forces à mettre en jeu et les modes de déformation associés avant d'atteindre la rupture.

1.4.2 La rhéométrie des fluides : principe de fonctionnement et limites expérimentales

1.4.2.1 Principe de la mesure

Les rhéomètres rotatifs sont constitués d'une pièce fixe, portant l'échantillon, et d'une pièce de révolution venant cisailler le fluide. Deux types de géométries seront utilisées au cours de ce travail : la géométrie en plans parallèles et les cylindres coaxiaux.

L'épaisseur du fluide contenu entre les outils doit être d'un ordre de grandeur plus grand que la taille des éléments constitutifs du matériau. Si cette condition n'est pas remplie, l'hypothèse de milieu continu n'est plus valable.

L'ensemble des essais a été réalisé avec un rhéomètre BOHLIN Gémini à contrainte imposée. Les parties mobiles sont sustentées par à un coussin d'air pour minimiser les frottements. Le couple pouvant être appliqué est compris entre 5.10^{-8} Nm et $1{,}5.10^{-1}$ Nm. Les déplacements angulaires sont mesurés à l'aide d'un capteur inductif délivrant un signal proportionnel au déplacement angulaire entre les pôles de la pièce mobile et ceux de la pièce fixe. Ce dispositif offre une précision de 50 $nrad$ indépendante du point de la circonférence

considéré. Ce type d'appareil impose une force de traction ou un couple mais ne peut pas imposer une vitesse. Cependant, des cartes électroniques, cadencées à hautes fréquences, permettent d'effectuer des mesures en vitesse de rotation asservie.

Des plans sablés de 40 mm de diamètre, espacés d'un entrefer de 500 μm seront utilisés pour tous les essais d'écoulement comparatifs relativement courts (moins de 40 min). L'obtention d'un matériel purifié est longue, la quantité de matériel nécessaire par essai est donc un facteur limitant. Cette géométrie permet de réaliser de nombreux tests avec de petits volumes de matériau. La géométrie de Couette a été réservée aux essais de longue durée.

1.4.2.2 Les hétérogénéités du gradient de vitesse

La connaissance du gradient de vitesse au sein du fluide est une condition importante pour la validité des mesures. Pour la géométrie en plans parallèles, la vitesse est nulle à proximité de l'axe central et maximale à la périphérie. Le cisaillement n'est donc pas homogène dans tout l'entrefer. De plus, pour les fluides à seuil, aux faibles vitesses de rotation, une partie de l'échantillon peut ne pas être cisaillée, un cône peut se développer au voisinage de l'axe de rotation et du plan fixe (*Fig. 1.22*). Par conséquent, le rhéogramme obtenu devra être étudié avec soin afin de définir la gamme de vitesse pour laquelle la totalité du fluide est cisaillée.

Lorsque la hauteur des cylindres est forte et l'entrefer faible, les cylindres coaxiaux présentent l'avantage d'une bonne sensibilité de mesure et d'un gradient de vitesse évoluant peu dans l'entrefer. Cependant le cisaillement interne varie en fonction de la distance à l'axe central, des bandes de cisaillement peuvent là encore apparaître longitudinalement sous l'effet de la vitesse de cisaillement (*Fig. 1.23*) ou horizontalement sous l'effet de la sédimentation [40]. Le gradient de vitesse calculé par le rhéomètre n'intègre pas cette localisation du cisaillement.

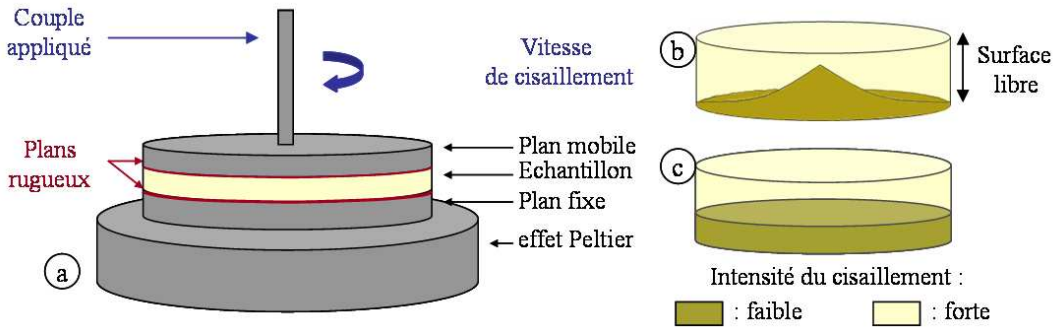


FIG. 1.22 – *Géométrie plans parallèles (a), vitesse de cisaillement inhomogène (b), bandes de cisaillement (c)*

L'utilisation d'une géométrie de type cône-plan permettrait de garantir un gradient de vitesse homogène dans l'intervalle. Cependant, l'entrefer pour ce type de géométrie est imposé par l'angle du cône. Compte tenu de la granulométrie des échantillons, l'angle à utiliser serait important (5°) induisant une grande surface libre et donc une forte évaporation périphérique.

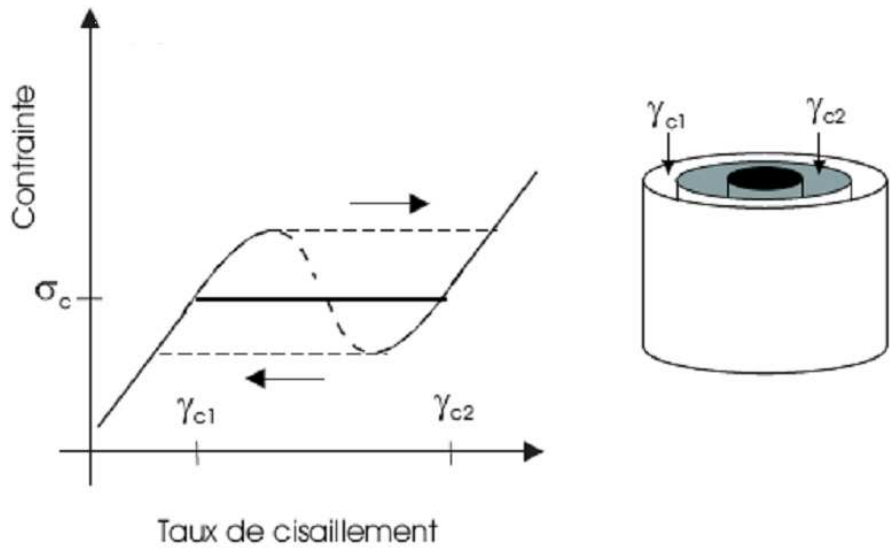


FIG. 1.23 – *Illustration du "gradient-banding" selon Drappier [40] : bandes de cisaillement coexistant à une même contrainte dans la direction du gradient de vitesse dans le cas d'un plateau horizontal.*

Quelle que soit la géométrie utilisée, il apparaît des instabilités lorsque la viscosité du fluide est faible et la vitesse de rotation élevée. Leur effet est dissipateur d'énergie et se manifeste par un changement de pente du rhéogramme qui pourrait faire penser à une augmentation de la viscosité. Cependant, il ne s'agit plus d'un cisaillement pur et l'analyse des données fournies par le rhéomètre ne peut plus s'effectuer simplement. Les valeurs obtenues sont alors retirées des rhéogrammes.

1.4.2.3 Les phénomènes de glissement

Lorsque l'on utilise des outils dont les surfaces de contact avec le matériau sont lisses, un glissement aux parois plus ou moins important peut se produire en fonction de la viscosité de la suspension et de la vitesse de rotation. En particulier, un glissement se produit lors d'essais sur des suspensions gélives à forte cohésion, le matériel reste pris en masse dans l'entrefer et une mince bande de cisaillement apparaît à proximité de l'outil [6]. Pour minimiser ces glissements, nous utilisons des plans sablés.

1.4.2.4 La surface libre de l'échantillon

Les sites où l'échantillon est en contact direct avec l'atmosphère, sont plus ou moins affectés par l'évaporation en fonction de la température, de la pression et de l'hygrométrie de l'air ambiant. L'étendue de la surface libre est d'autant plus importante que l'entrefer est large. Pour les géométries en plans parallèles, le diamètre des plans doit être grand par rapport au jeu entre les disques afin d'atténuer l'effet de l'évaporation et les effets de bords (bombement, creusement) sur les résultats. Pour la géométrie de Couette, l'évaporation est plus localisée et affecte moins le fluide cisaillé.

Un couvercle anti-évaporation disposé sur les géométries permet de confiner l'atmosphère et de réduire l'effet du séchage. Le dépôt d'un film d'huile très peu visqueuse en surface de l'échantillon pourrait également limiter cette évaporation mais il peut égalment

altérer les propriétés des suspensions argileuses [65]. De plus ce phénomène est sensible à la nature du cation interfoliaire [88], nous n'avons donc pas retenu cette solution.

1.4.2.5 Les hétérogénéités au sein du fluide

Plusieurs type d'hétérogénéités peuvent se produire. Pour les suspensions peu concentrées, la sédimentation des particules peut conduire à la formation d'une couche de densité plus faible dans laquelle se concentre le cisaillement. Il se crée alors une bande de cisaillement différenciée (*Fig. 1.22*, c). Lors de la mise en place des suspensions pâteuses une attention particulière doit être portée pour ne pas piéger de bulles d'air dans l'entrefer [5].

1.4.3 La rhéométrie locale

Notre étude porte uniquement sur des essais classiques de rhéométrie (écoulement, fluage, oscillation). Cependant, depuis quelques années, de nombreuses recherches portent sur le couplage d'essais rhéométriques classiques et de visualisations afin d'obtenir des résultats de rhéométrie locale. A terme, l'utilisation de ces techniques devrait permettre de corriger les erreurs dues aux hétérogénéités du cisaillement.

L'équipe du LMSGC (LCPC) de Marne la Vallée a développé un ensemble de techniques permettant de définir un champ de déformation dans des suspensions non ferriques et opaques [67] [30]. Pour cela des mesures de vélocimétrie IRM sont couplées à des mesures rhéométriques. Le champ de vitesse est déterminé en tout point du fluide contenu dans un rhéomètre inséré dans l'IRM, puis mis en correspondance avec le champ de contrainte. On obtient alors la loi de comportement locale du matériau.

La technique IRM d'imagerie zébrée permet de voir qualitativement comment des lignes transversales (fictives) sont déformées dans l'écoulement. La *Fig. 1.24* (a) représente les déformations tangentielles qui apparaissent dans un fluide confiné entre deux cylindres coaxiaux (plan de coupe horizontal). Le cisaillement est clairement localisé dans une région proche du cylindre intérieur, alors que le fluide n'est pas déformé à proximité du cylindre extérieur.

D'autres essais consistent à observer l'effet de l'abaissement brutal de la vitesse de rotation imposée par le cylindre intérieur à une suspension de laponite (*Fig. 1.24, b*). Le profil des vitesses tangentielles montre que la zone non cisaillée se développe au cours du temps, ce qui correspond à l'arrêt progressif du matériau dans cette zone.

L'analyse par corrélation d'images de la vitesse de déplacement des particules (PIV, Particle Image Velocimetry) permet d'obtenir le champ de vitesse dans une suspension transparente [121]. Pour cela une nappe laser traverse le fluide en écoulement et une caméra enregistre les déplacements de traceurs fluorescents ou de billes.

Cette technique offre des résultats très prometteurs mais concerne uniquement les suspensions transparentes telles qu'une suspension de laponite enrichie de microbilles de verre [66] ou des suspensions de sphères en acryliques dans une huile [82]. Jarny *et al.* [66] montrent que l'évolution du gradient de vitesse entre les deux plans parallèles mène à la formation d'un cône non cisaillé au sein du fluide (*Fig. 1.25*).

Ces études montrent l'hétérogénéité du cisaillement dans l'entrefer, due à la localisation de l'écoulement. Elles permettent de détecter les différences de structuration des matériaux et notamment d'étudier l'évolution de l'état du matériel en phase transitoire (thixotropie). Les rhéogrammes obtenus à faibles vitesses de cisaillement sur des suspensions gélives doivent donc être analysés avec beaucoup de précautions.

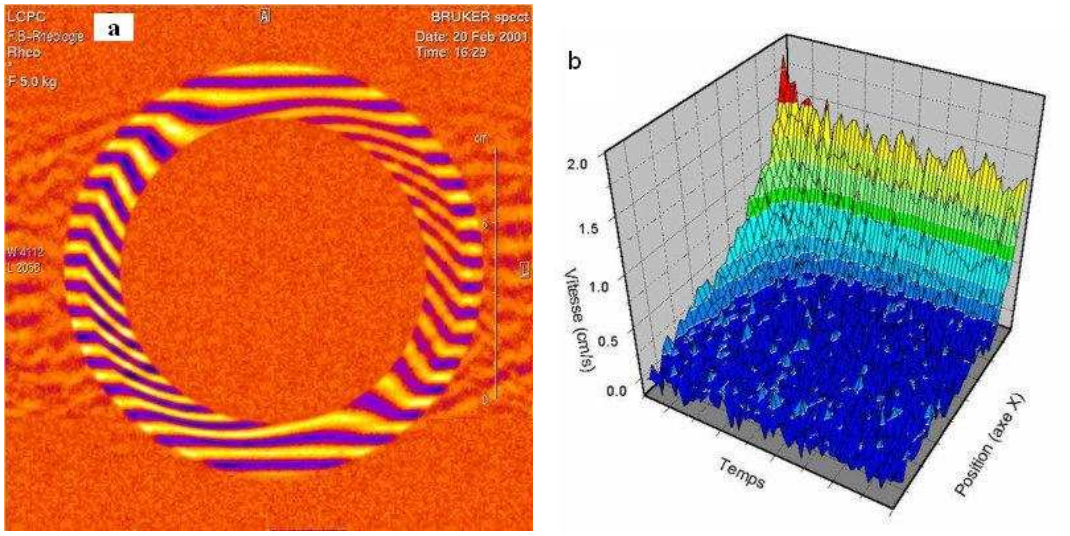


FIG. 1.24 – *a : Technique IRM d'imagerie zébrée appliquée à un fluide confiné entre deux cylindres coaxiaux. b : Evolution au cours du temps du profil des vitesses tangentielles au sein d'une géométrie à cylindres coaxiaux pour une laponite suite à l'abaissement brutal de la vitesse de rotation imposée par le cylindre intérieur. D'après Coussot [30].*

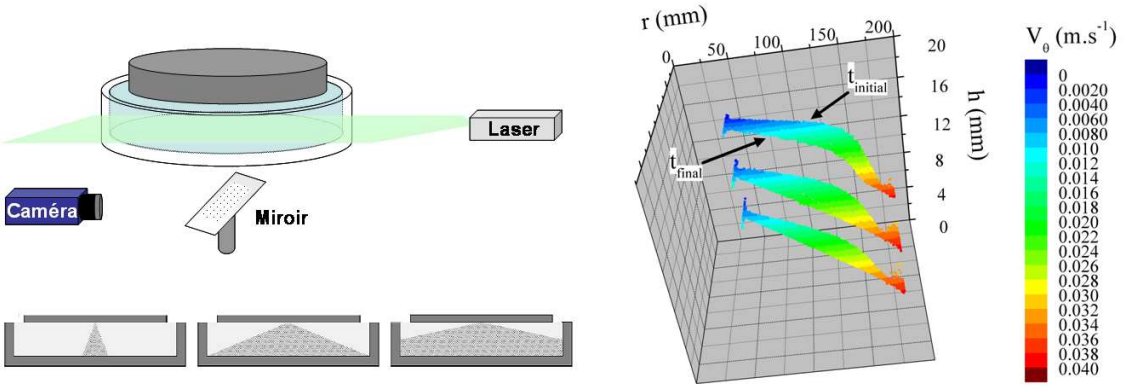


FIG. 1.25 – *a : Configuration expérimentale de détermination par PIV du champ de vitesse dans un entrefer plan–plan. b : Représentation schématique de l'hétérogénéité d'écoulement entre les deux disques. c : Evolution des profils de vitesse tangentielle au cours du temps lors d'un passage de 40 à 2 rpm pour 3 plans horizontaux au sein de l'entrefer. D'après Jarny [66].*

1.4.4 Comportement usuel des bentonites et essais rhéologiques associés.

Le comportement rhéologique de suspensions de smectite est dépendant de la concentration, de la nature de la poudre et de la composition chimique du fluide suspendant. Il varie d'un comportement newtonien à un comportement visco-plastique thixotrope à cause de l'organisation des feuillets en particules, agrégats ou flocs.

1.4.4.1 Fluides newtoniens

Une suspension est considérée comme diluée si le mouvement thermique (brownien) a un effet visqueux prédominant sur les forces interparticulaires et les effets hydrodynamiques. Dans les systèmes dilués, la distance interparticulaire est grande par rapport à la taille des particules. Les forces gravitationnelles peuvent être négligées et les propriétés sont indépendantes du temps. Les particules diffusent librement au sein de la suspension pour aboutir à un arrangement aléatoire.

La détermination de la viscosité est possible par des essais courts d'écoulement à partir de concentrations suffisantes pour garantir la non sédimentation des particules au cours de l'essai.

Les particules suivent un mouvement indépendant décrit expérimentalement par Perrin [113] et théoriquement par Einstein [44]. Le comportement des suspensions est dit newtonien. La courbe d'écoulement obtenue est une droite de pente égale à la viscosité newtonienne (1.15)(*Fig. 1.26*).

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \tag{1.15}$$

où η est la viscosité newtonienne du fluide.

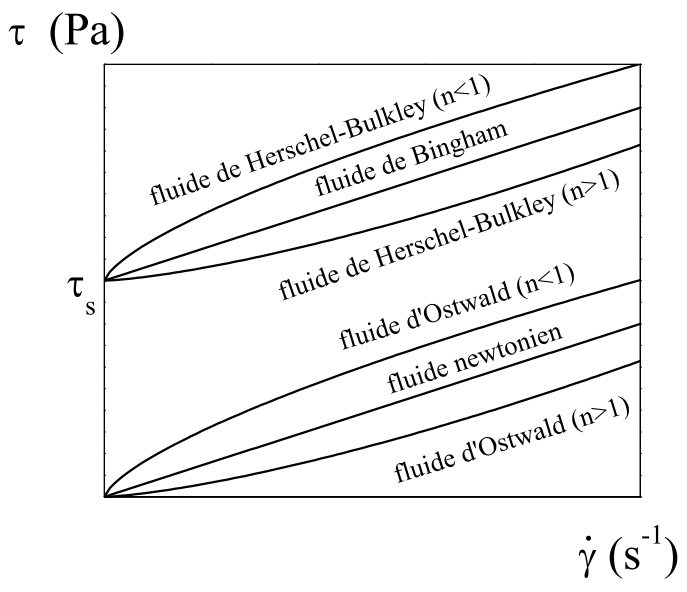


FIG. 1.26 – *Modèles rhéologiques usuels.*

Dans ce domaine, aux plus faibles concentrations, la microscopie, la zêtamétrie ou la granulométrie laser sont utilisables.

1.4.4.2 Fluides non newtoniens

Lorsque la concentration en particules augmente, la probabilité d'interactions particule – particule augmente. Les particules s'organisent en entités de plusieurs particules susceptibles de se déformer ou de s'orienter sous l'effet des forces hydrodynamiques. A ces concentrations, l'observation des structure est impossible par des méthodes directes. Seule la rhéométrie permet de caractériser ces fluides et d'en déduire des hypothèses de structuration. Cependant, les courbes d'écoulement sont complexes, elles révèlent des propriétés mécaniques particulières telles que les seuils d'écoulement, la fluidification et la thixotropie. D'autres types d'essais sont réalisables et permettent de mieux définir ces propriétés.

Dans cette étude, l'apparition de la rhéofluidification sera considérée comme la limite entre le domaine dilué et le domaine concentré.

La fluidification

Le comportement rhéofluidifiant traduit la décroissance de la viscosité apparente avec l'augmentation du gradient de vitesse. Ce phénomène peut être dû à l'orientation des entités en suspension, à leur déformation ou leur réorganisation (division en unités plus petites) sous l'effet du cisaillement (ex : polymères, pétroles lourds, suspensions ...). Le rhéoépaississement correspond au contraire à une augmentation de la viscosité à mesure que le gradient de vitesse croît. Ce phénomène est lié à la dilatance de l'échantillon ou à des réorganisations associées à un accroissement de la fraction volumique (ex : émulsions de bitume, micelles géantes ...).

La loi de puissance proposée par Ostwald de Waele permet de décrire simplement le comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant d'un grand nombre de fluides (1.16). Elle permet de définir une viscosité apparente $\eta = \tau/\dot{\gamma} = k\,\dot{\gamma}^{n-1}$ qui décroît avec $\dot{\gamma}$ lorsque n est inférieur à 1 (rhéofluidification) et croît avec $\dot{\gamma}$ dans le cas contraire (rhéoépaississement). Le cas du fluide newtonien est retrouvé pour $n = 1$.

$$\tau = k\,\dot{\gamma}^n \tag{1.16}$$

k et n représentent respectivement, la consistance et l'indice de fluidification du fluide.

La thixotropie

La thixotropie traduit la capacité de certains gels à se liquéfier sous agitation constante et se restructurer au repos. Il s'agit d'un phénomène transitoire largement dépendant du protocole et de l'historique de fracturation du matériau. Ce phénomène est consécutif à la rupture progressive puis à la recombinaison des liaisons inter-particulaires, il introduit une dimension temporelle et réversible.

Pour les corps rhéofluidifiants, on dit qu'il y a thixotropie si [35] :
- après un long repos et l'application d'une sollicitation donnée, maintenue constante dans le temps, la viscosité apparente est une fonction décroissante de la durée d'écoulement.
- le matériau retrouve son état initial après un temps de repos suffisamment long.

Il existe de nombreux modèles pour décrire ce phénomène, des revues très complètes ont été réalisées à ce sujet par Mewis [95], Barnes [7] et plus récemment par Mujumbar [100].

A partir d'un rhéogramme obtenu par valeurs croissantes puis décroissantes de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement, on peut quantifier la thixotropie en mesurant l'aire comprise entre la courbe supérieure (montée en contrainte) et la courbe inférieure (descente en contrainte). Dans notre cas, la densité de points étant suffisante, nous avons appliqué la méthode des trapèzes aux données expérimentales pour déterminer cette surface.

Cette mesure est totalement dépendante du protocole de mesure utilisé. Elle ne peut donc servir qu'à établir des comparaisons entre des matériaux soumis à un même protocole.

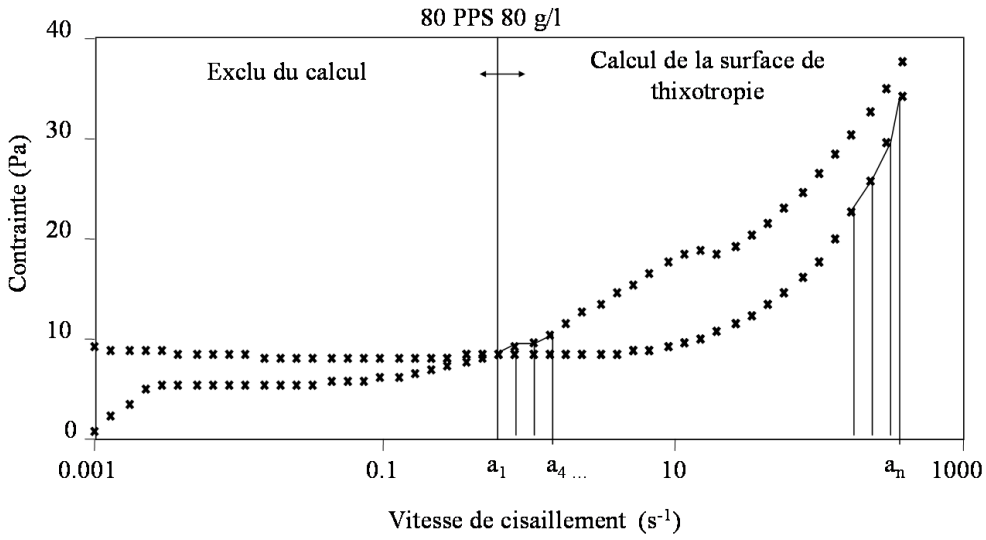


FIG. 1.27 – *Principe de l'évaluation de la thixotropie par la méthode des trapèzes.*

Le phénomène thixotropique résulte de l'effet des **cinétiques de destructuration et restructuration**. Leurs temps caractéristiques sont étudiés en observant l'évolution des contraintes au cours de paliers successifs de longue durée (jusqu'à plusieurs heures). Le modèle de Mollet [96] introduit un paramètre de structure λ dans le modèle d'Herschel-Bulkley (Eq. 1.17). Ce paramètre varie entre 0 et 1, il est fonction de l'intensité et de la durée du cisaillement, il est défini par l'équation cinétique 1.18.

$$\tau = \tau_0 \ \lambda(t) + k \ \dot{\gamma}^n \tag{1.17}$$

$$\frac{\delta\lambda}{\delta t} = a \ (1 - \lambda) - b \ \dot{\gamma}^m \ \lambda \tag{1.18}$$

Où $b = \frac{1}{\theta}$

θ est un temps caractéristique de la structuration.

Certains auteurs [13] [89] ont montré, et nos essais le confirment, qu'une seule cinétique de destructuration-restructuration n'est pas suffisante pour modéliser l'évolution sous cisaillement des suspensions bentonitiques. Nous avons donc proposé un paramètre structurel global λ fonction de deux paramètres (λ_1 et λ_2) associés à deux populations ou à deux mécanismes d'évolution. Pour faciliter les dépouillements, nous avons simplifié l'équation cinétique à deux paramètres en posant $m = 1$ (Eq. 1.19). La contrainte reste régie par l'équation 1.17.

$$\begin{aligned} \lambda &= \alpha\ \lambda_1 + (1-\alpha)\ \lambda_2 \\ \frac{\delta\ \lambda_i}{\delta t} &= a_i\ (1-\lambda_i) - b_i\ \dot{\gamma}^m\ \lambda_i \end{aligned} \tag{1.19}$$

Le seuil d'écoulement

Les fluides sont dits *à seuils* si leur écoulement n'est possible que lorsque la contrainte appliquée dépasse une valeur critique τ_0 appelée seuil d'écoulement. De nombreux auteurs ont permis de préciser cette notion [116] [127] [8] [9] [26] et de développer des modèles pour décrire de tels comportements.

Le modèle de Bingham (*Fig. 1.26*) permet de représenter les fluides dont la viscosité est constante au delà de la contrainte seuil.

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + \eta_b\ \dot{\gamma} & \text{si } \tau > \tau_0 \\ \dot{\gamma} = 0 & \text{si } \tau \leq \tau_0 \end{cases} \tag{1.20}$$

Où η_b est la viscosité de Bingham ($Pa.s$) et τ_0 est la contrainte seuil (Pa).

Le modèle d'Hershel-Bulkley (*Fig. 1.26*) décrit les fluides à seuils rhéofluidifiants ou rhéoépaississants.

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + k\ \dot{\gamma}^n & \text{si } \tau > \tau_0 \\ \dot{\gamma} = 0 & \text{si } \tau \leq \tau_0 \end{cases} \tag{1.21}$$

où τ_0 (Pa) est le seuil d'écoulement, k ($Pa.s^n$) caractérise la consistance de la structure et n est un paramètre adimensionnel compris entre 0 et 1 dans le cas des fluides rhéofluidifiants.

Le modèle d'Hershel-Bulkley peut être utilisé pour modéliser simplement le comportement de la suspension, il recouvre l'ensemble des modèles précédents :

Si $\tau = 0$ et $n = 1$: modèle de Newton
Si $\tau = 0$ et $n \neq 1$: modèle d'Ostwald de Waele
Si $\tau \neq 0$ et $n = 1$: modèle de Bingham

La contrainte seuil n'est pas une valeur absolue, elle dépend fortement de l'histoire des sollicitations appliquées antérieurement au fluide.

Caractérisation des propriétés visco-élastique

A des valeurs de contraintes inférieures au seuil d'écoulement, les particules intéragissent dans le système avec de nombreux voisins. Un ordre spécifique se créé entre les particules si bien qu'un réseau continu apparaît [132]. Dans ces conditions, l'espace interparticulaire est très faible et les particules peuvent uniquement se déplacer avec de petites amplitudes. Le système est dans un état solide dont la réponse visco-élastique peut être caractérisée à l'aide de deux types d'essais : les essais de fluages-recouvrances et les essais d'oscillation.

L'essai de **fluage** consiste à suivre dans le temps l'évolution de la déformation lors de l'application d'une contrainte constante (*Fig. 1.28*). La déformation du matériau s'opérant après la suppression de la contrainte correspond à la recouvrance. Le choix d'une contrainte de fluage inférieure au seuil d'écoulement permet d'étudier les caractéristiques visco-élastiques du gel non rompu. Le rapport de la déformation sur la contrainte est appelée complaisance ($J = \epsilon/\tau$ (Pa^{-1})).

Lorsque le matériau est dans un état solide, la complaisance de fluage tend vers une asymptote horizontale. La recouvrance permet de récupérer tout ou partie de cette déformation. En revanche, lorsque la contrainte appliquée est supérieure à la contrainte seuil, la complaisance de fluage augmente vers l'infini et aucune recouvrance n'est possible, la déformation est irréversible, un écoulement s'est produit.

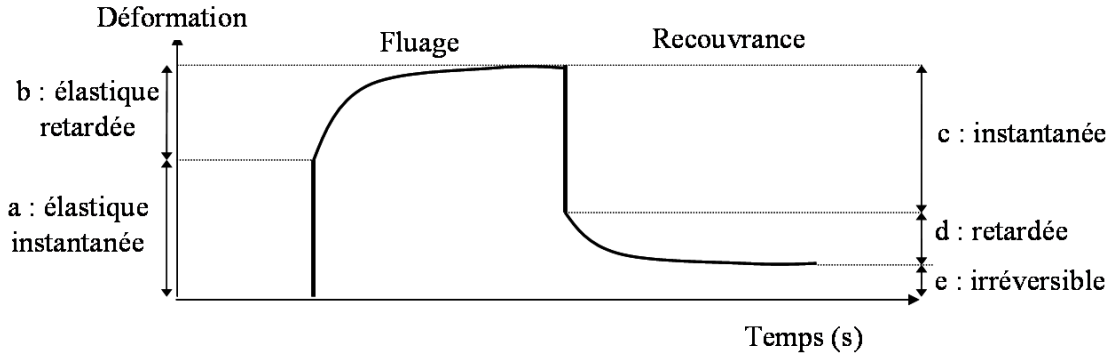


FIG. 1.28 – *Paramètres de discrétisation d'un essai de fluage–recouvrance.*

L'évolution de la déformation d'un solide visco-élastique lors d'un essai de fluage (τ= constante) peut être subdivisée en deux phases (*Fig. 1.28*) :

- l'élasticité instantanée (a), cette grandeur est difficile à obtenir expérimentalement puisque la mesure peut être influencée par des glissements ou par une fracturation de l'échantillon,
- l'élasticité retardée (b)

De même la courbe de recouvrance (τ=0) peut être subdivisée en trois phases :

- la recouvrance instantanée (c), elle est théoriquement égale à l'élasticité instantanée (a)
- la recouvrance retardée (d), elle est théoriquement égale à l'élasticité retardée (b) si l'on reste dans le domaine d'élasticité linéaire
- la déformation irréversible (e). Elle peut être due à un glissement aux parois de l'échantillon (malgré le sablage des géométries) ou à une déformation plastique de l'échantillon.

L'essai d'**oscillation** consiste à imposer au système des déformations (ou contraintes) de petites amplitudes à une pulsation donnée (ω) et à analyser la contrainte (déformation) résultante. La *Fig. 1.29* illustre schématiquement la réponse d'un fluide viscoélastique à l'application d'une déformation sinusoïdale d'amplitude γ_d. L'amplitude de la contrainte réponse (τ_c) oscille à la même fréquence mais sont déphasés. Pour un système parfaitement élastique le déphasage est nul. Pour un fluide visqueux et inélastique le déphasage est de 90 °.

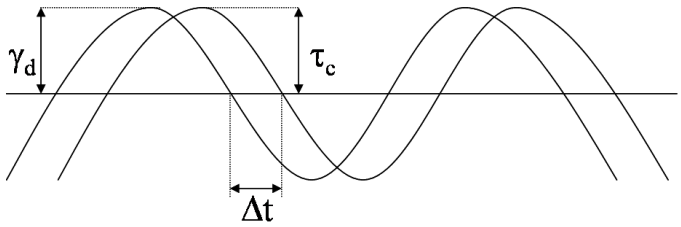


FIG. 1.29 – *Illustration du déphasage (Δt) entre la déformation sinusoïdale d'amplitude γ_d appliquée et la contrainte réponse (τ_c).*

On définit un module de rigidité complexe G dont la partie réelle G' caractérise la réponse élastique du matériau et la partie imaginaire G", la réponse visqueuse (Eq. 1.22). Le rhéomètre donne directement accès aux valeurs de G' et G".

On impose une contrainte sinusoïdale (τ) inférieure à la contrainte seuil de manière à rester dans le domaine solide.

$$\tau(t) = \tau_c \; cos(\omega t + \delta) \tag{1.22}$$

$$\gamma(t) = \gamma_d \; cos(\omega t)$$
$$\tau = G \; \gamma = (G' + iG") \; \gamma$$
$$tan\delta = G"/G'$$
$$\tag{1.23}$$

Où δ est l'angle de déphasage. Lorsque G' est une constante et G" tend vers 0 alors le matériau a un comportement de solide élastique quasi parfait.

Modèles liés au domaine visco-élastique

Les modèles de Voigt et de Maxwell sont les représentations les plus simples du comportement d'un solide visco-élastique et d'un fluide visco-élastique. En associant en série un élément de Maxwell et des éléments de Voigt on fabrique le modèle de Kelvin-Voigt généralisé (*Fig. 1.30, c*) alors qu'il faut associer n éléments de Maxwell en parallèle pour obtenir le modèle de Maxwell généralisé (*Fig. 1.31, c*).

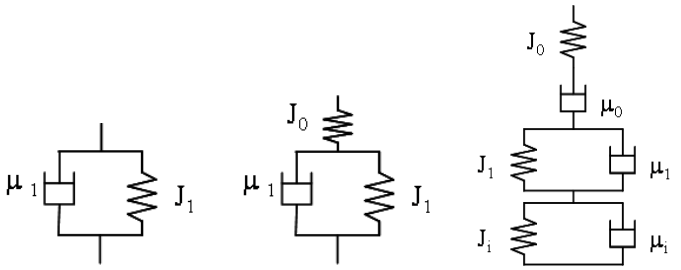


FIG. 1.30 – *Schéma illustrant les modèles de Voigt, Zener-Voigt et Kelvin-Voigt généralisé*

Ces deux modèles, s'ils sont complètement développés caractérisent un comportement de fluide visco-élastique. Si un seul des éléments de Maxwell de chacun de ces modèles

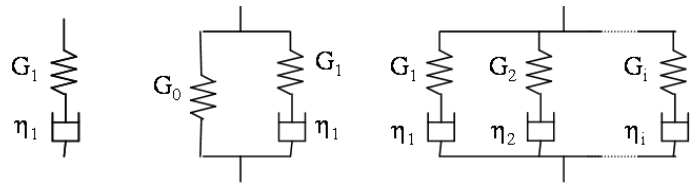


FIG. 1.31 – *Modèle de Maxwell, de Zener-Maxwell et de Maxwell généralisé pour un solide.*

est amputé de son amortisseur, on représente un solide visco-élastique. Nous avons choisi d'analyser les différents essais liés au comportement solide de nos suspensions par un modèle de Zener (*Fig. 1.30, b et Fig. 1.31, b*), ce qui est équivalent.

Les fonctions de fluage $f(t)$ et de recouvrance $h(t)$ du modèle de Zener, basé sur le modèle de Kelvin Voigt (Zener-Voigt) s'expriment par :

$$f(t) = J_0 + J_1 \left(1 - e^{\frac{-t}{J_1 \ \mu_1}}\right) \tag{1.24}$$

$$h(t) = J_1 \ \left(e^{T/J_1 \ \mu_1} - 1\right) \ e^{-t/J_1 \ \mu_1} - 1 \tag{1.25}$$

Où J_0 est la complaisance instantanée (Pa^{-1}), μ_1 et J_1 sont les viscosités ($Pa.s$) et complaisances (Pa^{-1}) du premier élément, $\Theta_1 = J_1 \ \mu_1$ est un temps caractéristique (s), T est le temps de la recouvrance (s). On peut déterminer les paramètres par l'application de la méthode d'Inokuchi.

Les modules de conservation G' et de perte G'' du modèle de Zener, basé sur le modèle de Maxwell (Zener-Maxwell) sont définis par les expressions :

$$G = G' + iG" \tag{1.26}$$

$$G' = G_2 + \frac{G_1 \ (\omega \ \theta_1)^2}{1+(\omega \ \theta_1)^2} \tag{1.27}$$

$$G'' = \frac{G_1 \ \omega \ \theta_1}{1+(\omega \ \theta_1)^2}$$

Où G' et G" sont les modules de conservation et de perte (Pa) ; G_1 et G_2 sont les modules élastiques ; θ_1 est le temps de relaxation (s) et ω est la pulsation (rad/s).

Les paramètres G_1, G_2 et θ sont déterminés par minimisation quadratique sur des essais en balayage de fréquence.

On passe facilement d'une expression du modèle de Zener à l'autre (Zener-Voigt et Zener-Maxwell) par le changement de variables :

$$\begin{aligned} G_0 &= \frac{1}{J_0 + J_1} \\ G_1 &= \frac{J_1}{J_0 \ (J_0 + J_1)} \\ \eta_1 &= \frac{\mu_1 \ J_1^2}{(J_0 + J_1)^2} \end{aligned} \tag{1.28}$$

1.5 Conclusions

La grande variété des smectites trouve son origine dans l'organisation atomique de sa structure. La charge des feuillets évolue en terme de localisation, de répartition et d'intensité. A l'état hydraté, le système devient complexe puisque nous devons considérer ce feuillet dans son environnement. En fonction de sa charge, le feuillet s'entoure d'un cortège électronique hydraté (la double couche diffuse) dont l'épaisseur est fonction de la valence des cations, de la force ionique de la solution suspendante. Les particules sont alors susceptibles ou non de s'associer en tactoïdes puis en agrégats ou en flocs. Un degré de complexité supplémentaire est atteint lors de l'ajout de substances gélifiantes dans le cas des smectites activées.

Ainsi, l'étude des matériaux argileux débute à petite échelle avec sa caractérisation minéralogique fine jusqu'aux interactions complexes avec son environnement physico-chimique. Ces informations couplées à une étude rhéologique devraient permettre de mieux comprendre les propriétés d'interactions entre les particules à l'origine de leur spécificité mécanique notamment sous cisaillement.

Chapitre 2

De la bentonite à la smectite saturée

Sommaire

2.1 Méthodes d'identification et de contrôle des matériaux. 51

2.1.1 Identification et morphologie des minéraux 51

2.1.2 Distribution granulométrique des particules. 52

2.1.3 Propriétés de surface et interactions avec l'eau. 52

2.2 Caractérisation de la bentonite 55

2.2.1 Contexte géologique du gisement 55

2.2.2 Analyse de la bentonite brute 56

2.2.3 Granulométrie et surface active 57

2.2.4 Réactivité au contact de l'eau. 57

2.2.5 Synthèse sur la bentonite brute. 59

2.3 Préparation et suivi de la fraction fine 61

2.3.1 Méthodes d'extraction issues de la littérature. 61

2.3.2 Suivi du protocole d'extraction de la fraction fine. 62

2.3.3 Choix et réalisation du protocole de fabrication en masse. 69

2.3.4 Caractérisation de la fraction fine obtenue. 70

2.4 La saturation calcique et sodique 73

2.4.1 Le contact fraction fine/eau osmosée 73

2.4.2 Efficacité du protocole classique 74

2.4.3 Utilisation des plans d'expériences pour améliorer le protocole de saturation sodique. 75

2.4.4 Caractérisation des smectites calciques et sodiques. 78

2.5 Conclusion 83

Les bentonites sont des matériaux de minéralogie et de physico-chimie très variables. L'étude spécifique d'un facteur (la saturation) requière l'utilisation d'un matériel homogène. Ce travail nécessite donc l'obtention d'une smectite proche de l'homo-minéralité (fraction fine) et dans des quantités compatibles avec la réalisation du programme rhéologique (800 g). Cette fraction fine est alors saturée afin d'obtenir deux populations homoioniques. Nous avons choisi de comparer les suspensions calciques et sodiques au vu de leur contraste de comportement en suspension et la prédominance des cations Na^+ et Ca^{2+} dans le milieu naturel environnant la bentonite étudiée.

La qualité du matériel préparé et sa quantité vont respectivement conditionner les résultats obtenus et déterminer le nombre et le type d'essais possibles. Cette étape a donc une importance toute particulière au sein de l'étude. Afin d'assurer l'homogénéité du matériel étudié, l'intégralité du stock sera constituée avant le début des essais.

L'élaboration du protocole de préparation est conditionnée par le type de matériel utilisé. Chaque étape est donc précédée d'une étude du matériel initial et suivie du contrôle qualité du matériel obtenu. Ainsi, la bentonite brute est tout d'abord étudiée puis un protocole classique d'extraction a été testé et adapté à nos besoins. La caractérisation de la fraction fine extraite permet de vérifier l'efficacité d'un protocole d'extraction (minéralogie et physico-chimie) et sert de base au développement du protocole de saturation. Une fois encore, un protocole classique est testé puis adapté à notre matériel. Finalement les deux populations extraites et saturées seront finement caractérisées.

Le but de ce chapitre est de décrire les procédures d'adaptation des protocoles classiques à notre bentonite et de caractériser le matériau aux différentes étapes de préparation (bentonite brute, fraction fine extraite, fraction fine saturée). Nous obtiendrons ainsi les caractéristiques communes aux deux fractions et leurs différences.

Une partie préliminaire décrit les protocoles expérimentaux utilisés au cours du chapitre afin d'identifier le matériel et d'en assurer le contrôle continu au cours des protocoles de préparation.

2.1 Méthodes d'identification et de contrôle des matériaux.

Dans cette partie nous présenterons les protocoles expérimentaux utilisés pour déterminer la minéralogie, la morphologie, la granulométrie et les propriétés de surface des composants de la bentonite.

2.1.1 Identification et morphologie des minéraux

Une bentonite est composée de nombreux minéraux de tailles et de natures différentes. Une large gamme de méthodes sera utilisée pour caractériser le matériau.

2.1.1.1 Détection des carbonates et de la matière organique

Le calcimètre de Bernard permet une quantification des carbonates par mesure du dégagement de CO_2 lors du contact du matériau avec un acide fort (Prolabo 05 215,00).

La présence de matière organique dans le matériau est détectée par réaction d'effervescence lors du contact du matériau avec de l'eau oxygénée.

2.1.1.2 Microscopie

Le microscope électronique à transmission permet d'observer les particules contenues dans des suspensions sédimentées et séchées. Des suspensions sont diluées dans de l'eau osmosée, éventuellement ultrasonnées et déposées sur des grilles de cuivre recouvertes de carbone. Une fois séchée (à l'air ambiant), la grille est observée au microscope électronique à transmission (JEOL 1010).

2.1.1.3 Diffraction de rayons-X

Les diffractogrammes aux Rayons-X sont obtenus avec un goniomètre Philips X'Pert PRO PW3050/6x, le voltage et l'intensité de la source sont fixés à 40 kV et 40 mA. Les diffractogrammes sur poudres désorientées sont enregistrés entre 2 °2θ et 65 °2θ Cu Kα avec un pas de 0,05 °2θ, le temps de comptage est de 3 s par pas.

Les lames orientées sont préparées par sédimentation de la suspension (0,5 g/l) sur lame de verre et séchées à température ambiante sous hotte. Elles ont été analysées sur une gamme de 2 à 35 °2θ par pas de 0,025 °2θ (4 s par pas). Afin de détecter les propriétés de gonflement des minéraux argileux, les lames orientées sont mises en atmosphère saturée à l'éthylène glycol ($HO-CH_2-CH_2-OH$) sous vide d'air pendant 24 h puis ré-analysées.

2.1.1.4 Analyses thermiques différencielles et thermogravimétrie

Les techniques conjuguées de l'analyse thermique différentielle et de la thermogravimétrie (NETZSCH Simultan STA 409 EP analyseur, ATD–TG) sont menées selon un taux de chauffage de 10 °C par minute sur la plage [20 °C – 1100 °C]. L'échantillon recuit est utilisé comme référence thermique inerte. L'évolution du poids de l'échantillon rapporté à l'évolution de la référence est tracée en fonction de la température de l'enceinte.

2.1.2 Distribution granulométrique des particules.

Diverses méthodes sont disponibles pour apprécier la granulométrie d'un matériau. L'utilisation de techniques simples à sophistiquées permet d'obtenir une image réaliste de l'échantillon. La granulométrie de la bentonite brute est étudiée par tamisages et techniques sédimentométriques. L'utilisation de la microgranulométrie laser est limitée aux matériaux fins.

2.1.2.1 Sédimentométrie

La méthode sédimentométrique s'applique à un matériel séché (5 g) introduit dans une éprouvette normalisée avec 1 l d'eau osmosée et 10 ml de défloculant (hexamétaphosphate de sodium). Les allonges sont agitées 4 h puis laissées au repos au moins 6 h en salle climatisée à 20 $°C$. L'éprouvette est agitée 30 s avant le déclenchement du chronomètre. Après un temps t déterminé par la loi de Stokes, 10 ml de suspension sont prélevés à l'aide d'une pipette d'Andreason à 10 cm sous l'interface eau – air. Les cycles successifs permettent d'extraire les différentes classes granulométriques. Les suspensions prélevées sont séchées à 105 $°C$ et rapportées au poids initial sec, en tenant compte de la surcharge due à l'ajout du défloculant et de l'humidité initiale du matériau. En fin de protocole, les sables sont lavés puis tamisés à l'état sec.

2.1.2.2 Granulométrie laser

Le microgranulomètre (Malvern Metasizer IP) peut être équipé de lentilles de diverses longueurs focales. Nous utiliserons une lentille à 45 mm de focale qui permet des mesures de 0,05 μm à 80 μm sur des suspensions diluées. La mesure est fonction de l'opacité de la suspension, la concentration ne peut donc pas être exactement imposée (environ 0,05 g/l). Le matériel (0,3 g) est mis en suspension dans 150 ml d'eau osmosée et les suspensions sont préparées selon un protocole standardisé afin de désagréger le matériau :

- ajout de 1 ml d'hexamethaphosphate de sodium (102 $g.l^{-1}$),
- ultrason 1 min à 20 kHz (Bioblock vibra-cell 75041) ,
- attente de 2 h au repos avant l'essai.

Chaque essai est précédé d'un blanc sur l'eau osmosée contenue dans l'homogénéisateur. La suspension préparée est versée dans l'eau de l'homogénéisateur jusqu'à obtention d'une concentration optimale pour l'appareil. Chaque essai est répété deux fois.

2.1.3 Propriétés de surface et interactions avec l'eau.

Les méthodes les plus couramment utilisées pour la caractérisation des propriétés de surface des argiles reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique de la smectite.

Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé, les interactions électrostatiques entre les électrons de ses cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir totalement la surface des feuillets. Toutefois, lorsque des tactoïdes sont présents en suspension, il est probable que le bleu ne pénètre que partiellement entre les feuillets.

La méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller), utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs de surface spécifique beau-

coup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des entités en suspension.

Un paramètre voisin est la détermination de la capacité d'échange cationique des phyllosilicates (CEC). Le protocole permet également de caractériser le cortège cationique du matériau contenu entre les feuillets.

Les interactions smectite/eau peuvent également être évaluées à l'aide d'essais de gonflement ou par détermination de la composition chimique de la phase suspendante.

2.1.3.1 Essai au bleu de méthylène

L'échantillon est séché à 110 $°C$ pendant 4 h puis tamisé à 2 mm. Une fraction de 2,5 g est mise en suspension dans 500 ml d'eau (5 g/l) puis dosée avec une solution de bleu de méthylène à 10 g/l. Le volume de solution de bleu nécessaire pour saturer l'échantillon (test à la tache) permet de calculer la surface spécifique de l'échantillon [80] (norme NF P 18-592, déc. 1990)) :

$$VBS = \frac{vol_b\ 0,01}{M_s} \cdot 100 \tag{2.1}$$

$$S_A = 20,93\ \frac{Vol_b}{M_s} \tag{2.2}$$

Où : VBS est la valeur au bleu (en g de bleu pour 100 g de solide sec),
vol_b est le volume de bleu introduit à saturation (cm^3),
M_s est la masse de l'échantillon sec (g), S_A est la surface active du matériau (m^2/g) et 20,93 correspond à la surface développée par 1 cm^3 de bleu de méthylène (m^2/cm^3).

2.1.3.2 BET

Préalablement à l'essai BET, l'échantillon est dégazé pendant 6 h à 120 $°C$ dans un four Micromeritics ASAP 2010. L'essai se déroule par additions successives d'azote et détection des points d'équilibre (chapitre 1).

2.1.3.3 Capacité d'échange cationique (CEC) et cortège cationique

La CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 g d'argile. Elle s'exprime généralement en milli-équivalents pour cent grammes ($meq/100\ g$).

Nous utiliserons la méthode de l'échange à l'ammonium (Norme AFNOR X 31.130, Nov. 1985). La poudre, séchée à 105 $°C$ (100 mg), est saturée avec une solution d'ammonium NH_4 1 M à pH 7 par cinq contacts successifs d'au moins 2 h. Les surnageants successifs sont collectés puis analysés par spectroscopie d'adsorption atomique à la flamme (Perkin Elmer 3110, FAAS). On quantifie ainsi les bases échangeables initialement présentes dans le matériau.

Le culot est lavé à l'éthanol afin de retirer l'excès d'ammonium. Les contacts sont renouvelés jusqu'à obtenir un test au réactif de Nessler négatif sur le surnageant (5 contacts d'au moins 1 h). La CEC est déterminée par distillation Kjeldhal sur magnésie suivi d'un dosage au H_2SO_4 2 M (norme Afnor X 31.130 Nov 1985).

2.1.3.4 Propriétés chimiques de la phase suspendante

Une bentonite est principalement composée d'argile mais également de minéraux accessoires et de sels solubles. En milieu aqueux, ces sels peuvent se dissoudre selon leur propre cinétique. La nature de ces sels ainsi que leur vitesse de dissolution sont des informations importantes pour la mise en place du protocole de préparation des poudres. Pour cela, des suspensions de bentonite brute à diverses concentrations massiques (150 g/l, 225 g/l et 300 g/l) ont été filtrées sous pression (700 kPa) à l'aide d'un filtre presse API RP131.

Les contenus cationiques et anioniques des filtrats ont étés respectivement analysés par spectroscopie d'adsorption atomique à la flamme (Perkin Elmer 3110, FAAS) et chromatographie ionique (ICS 1000). Le pH est déterminé à l'aide d'un pH-mètre Metrohm Herisau E520 calibré sur des solutions tampons à pH 7 et pH 10. La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre CONSORT K810 calibré sur une solution à 1413 $\mu S/cm$.

Plusieurs temps d'hydratation pré-essai ont été testés : essai immédiat, 3 h d'attente, une journée, un mois ou trois mois. Pour chaque test nous mesurons le volume, le pH, la conductivité et les teneurs en anions et en cations du filtrat.

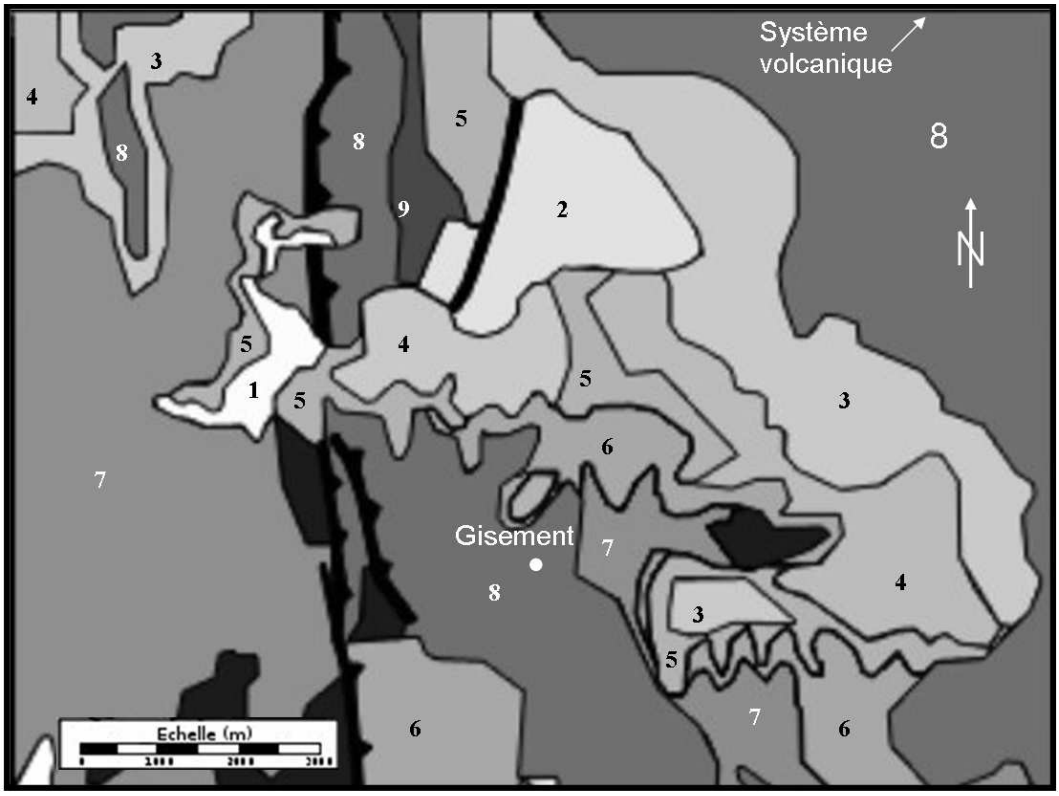
2.1.3.5 Test de gonflement

Les essais de gonflement (norme USP NF6XVII, USA) sont de bons indicateurs de la fraction volumique d'occupation des particules en l'absence de tout forçage lié à l'agitation. L'indice de gonflement correspond au volume occupé par 2 g de matériau après 24 h de contact avec 100 ml d'eau osmosée.

2.2 Caractérisation de la bentonite

2.2.1 Contexte géologique du gisement

La bentonite a été prélevée en Sardaigne dans une zone où affleurent des roches très anciennes. Pour des raisons de confidentialité, la position exacte du gisement ne sera pas révélée. Nous disposons uniquement d'une carte géologique succinte et anonymée (*Fig. 2.1*).



1 : alluvions et colluvions (graviers, sables, argiles) (Holocène)
2 : Sédiments marins (marnes, grés, calcaires) (Burdigalien – Langhien)
3 : Grés et tufs (Oligocène supérieur)
4 : Quartz gréseux et conglomérats (Eocène)
5 : Dolomie, calcaire, sables et argiles (Dogger-Malm)
6 : Dolomie et argiles (Trias)
7 : Métagrés, quartzite, schistes (Carbonifère inférieur)
8 : Roches volcaniques et Metavolcaniques (Ordovicien)
9 : Métagrés, métapelites, métaconglomérats (Cambrien-Ordovicien)

FIG. 2.1 – *Carte géologique schématique du gisement.*

Le gisement se situe au sein de roches volcaniques et métavolcaniques Ordovicienne (-500 / -435 Ma) parmi les plus anciennes à l'affleurement. Les séries 7, 8 et 9 pourraient être considérées comme le substratum sur lequel s'est déposé une série sédimentaire discordante du Trias à l'Holocène. La série présente des témoins d'une évolution marine puis fluviatile avec de nombreuses discordances. Le site a été soumis à des contraintes tectoniques importantes ayant laissé des failles et des chevauchements d'orientation principale Nord-Sud.

2.2.2 Analyse de la bentonite brute

La bentonite grossièrement concassée en éléments de 0 à 60 *mm* est de couleur crème. Elle présente des éléments argileux de consistance friable au marteau et des débris rocheux centimétriques altérés qui ont été retirés du stock. Le matériau homogène a été carté mécaniquement suivant la technique de riffles jones (Terratest - Soiltest inc) en sous-ensembles de 1 *kg* de contenu théoriquement identique.

2.2.2.1 Identification du cortège minéralogique

Les diffractogrammes (*Fig. 2.2*) nous indiquent une smectite (15,09 $\dot{A}$, 5,00 $\dot{A}$, 4,49 $\dot{A}$, 3,76 $\dot{A}$, 2,57 $\dot{A}$, 1,69 $\dot{A}$) de type dioctaédrique (d_{060}=1,50 $\dot{A}$) avec un décalage du pic principal lors de la glycolation des lames (de 15,25 $\dot{A}$ à 17,11 $\dot{A}$).

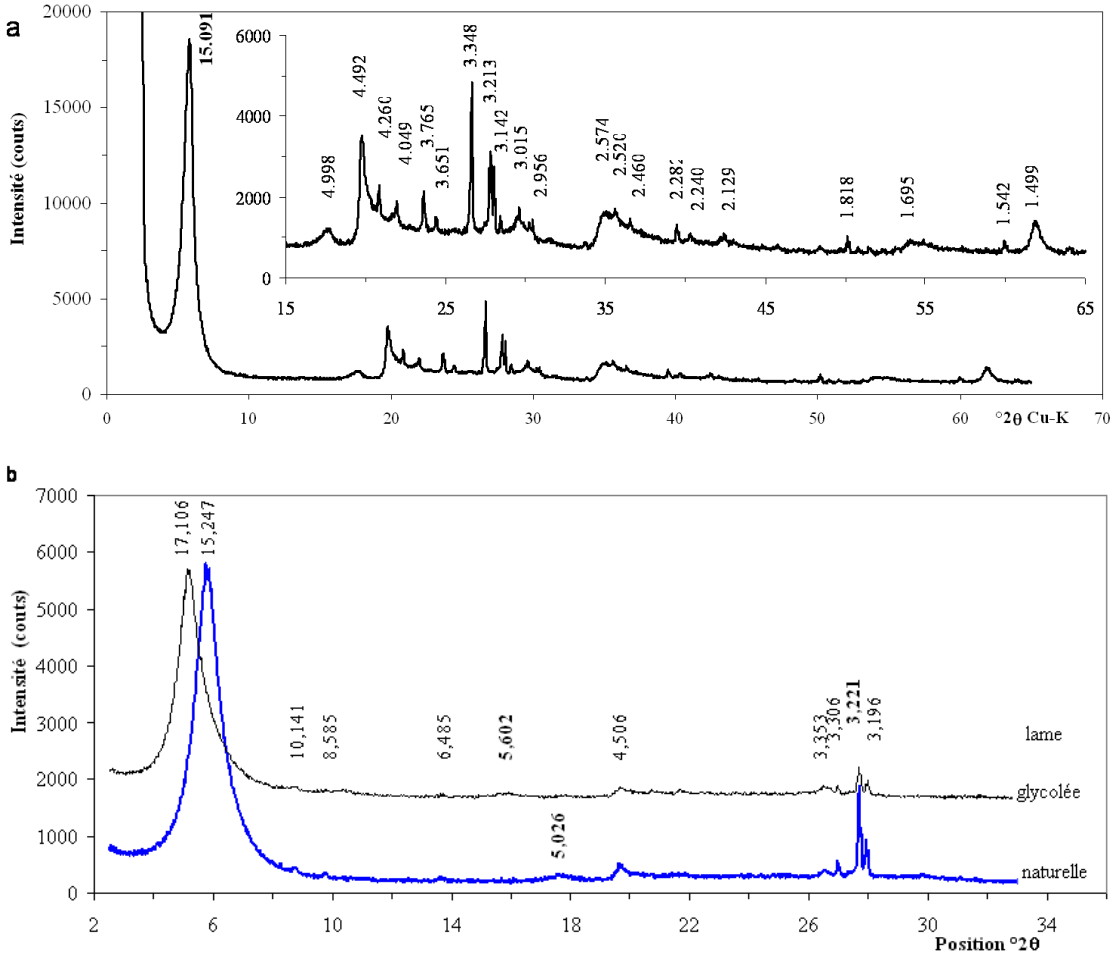


FIG. 2.2 – *Diffractogrammes de la bentonite brute, a : sur poudre désorientée et b : sur lames orientées naturelle ou glycolée.*

Le diffractogramme sur poudre désorientée indique également la présence d'autres minéraux tels que le quartz (4,26 $\dot{A}$, 3,35 $\dot{A}$ et 1,82 $\dot{A}$), l'opal CT (4,05 $\dot{A}$ et 2,46 $\dot{A}$), des micas (3,65 $\dot{A}$), l'anorthite (3,21 $\dot{A}$ et 1,54 $\dot{A}$) et la magnetite (2,52 $\dot{A}$). Les pics 2,28 $\dot{A}$ et 2,24 $\dot{A}$ pourraient se rapporter à des minéraux de type calcite et carbonate dont les

pics principaux seraient masqués. La présence de magnétite est détectée par aimantation lors de l'agitation des suspensions, elle se présente sous la forme d'une poudre fine. L'intensité maximale des diffractogrammes est très importante, le pic principal de la smectite atteint 20 000 couts. Cette intensité est largement supérieure aux intensités classiquement observées pour les argiles, elle indique un domaine diffractant étendu c'est à dire une forte cristallinité. Les harmoniques sur lame orientée d_{003} (5,03 $\dot{A}$) et d_{005} (3,22 $\dot{A}$) ont toutefois des intensités très inférieures à l'intensité du pic principal.

2.2.3 Granulométrie et surface active

Des essais de sédimentométrie en allonge ont permis de déterminer finement la distribution hydrodynamique de la taille des particules (*Fig. 2.3*). Les particules de plus de 20 μm sont quantifiées par tamisage. La bentonite étudiée comporte 20 % de sables (>50 μm), 34 % de limons (2 à 50 μm) et 46 % de particules fines (<2 μm).

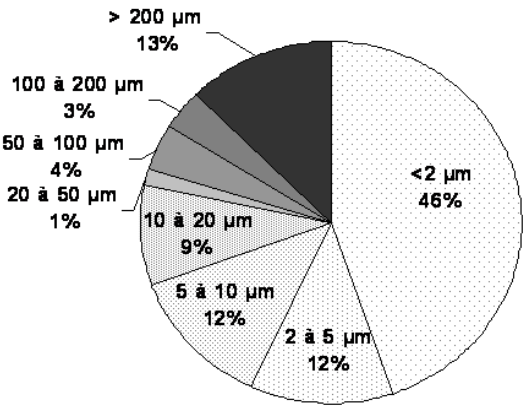


FIG. 2.3 – *Distribution granulométrique des grains de la bentonite brute obtenue par sédimentométrie et tamisage des phases grossières.*

La forte teneur en silts et sables (peu actif) réduit la valeur de la surface spécifique de la bentonite brute, évaluée à 192 m^2/g selon la méthode du bleu de méthylène.

2.2.4 Réactivité au contact de l'eau.

L'analyse des filtrats obtenus par filtre presse API met en évidence des relargages ioniques rapides et importants (*Tab. 2.1*). La conductivité des filtrats est fonction de la concentration des suspensions filtrées, elle évolue de 300 μS pour les suspensions à 150 g/l à 500 μS pour les suspensions à 300 g/l.

Le pH initial est neutre à basique (pH = 8) et évolue très légèrement au bout de trois mois (pH=8,4), cette valeur est en accord avec la littérature.

Les ions majoritairement relargués sont le chlorure (Cl^-), le sulfate (SO_4^{2-}) et le sodium (Na^+). Les autres anions et cations dosés (nitrate NO_3^-, fluorure F^-, potassium K^+, calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+}) sont présents à des teneurs très faibles.

La bentonite brute contient probablement à l'état naturel des sels solubles de type chlorures et sulfates de sodium ($NaCl$, Na_2SO_4), ainsi que des carbonates et bicarbonates de sodium (Na_2CO_3, $HNaCO_3$) par équilibrage avec le dioxyde de carbone atmosphérique.

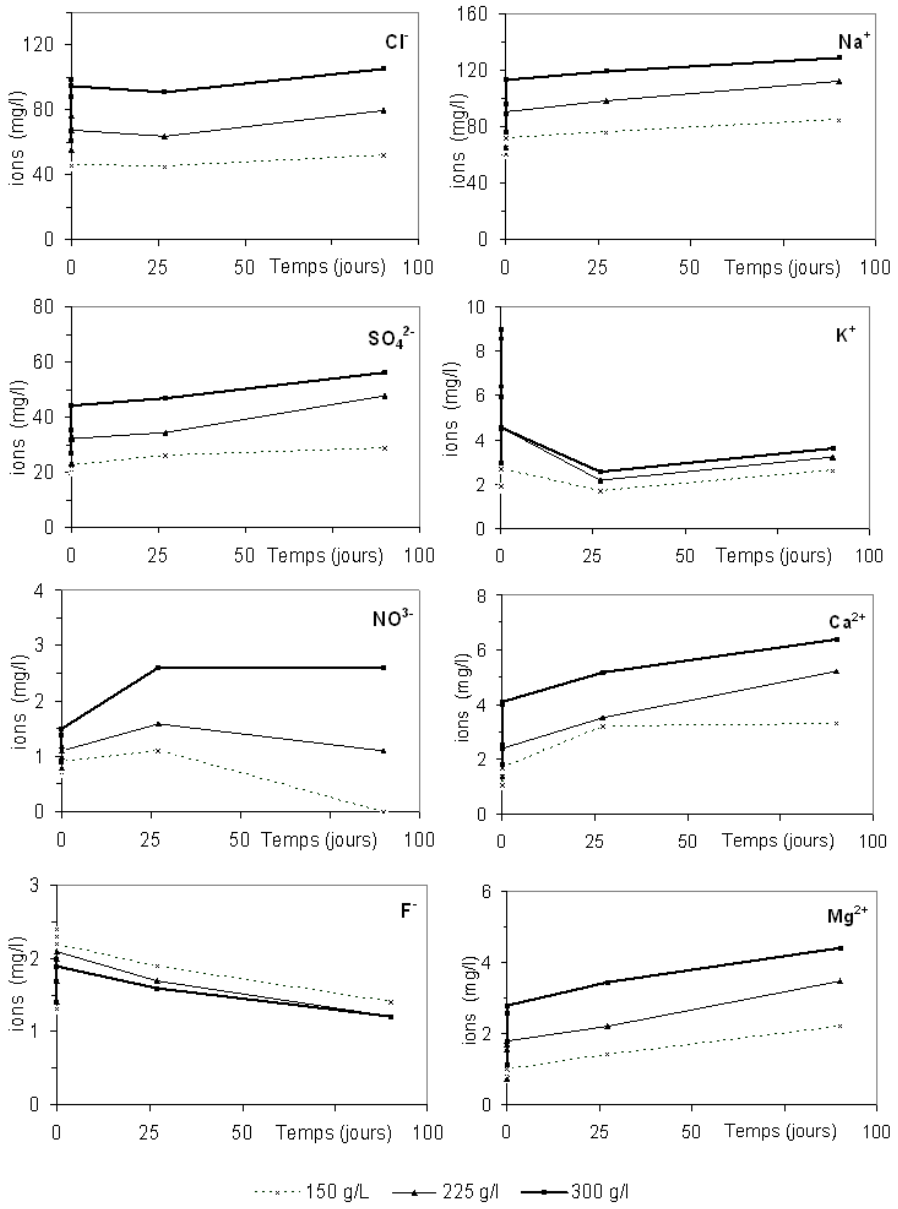


FIG. 2.4 – *Evolution de la teneur en anions et cations (mg/l) en fonction du temps de trempage de la bentonite brute pour trois concentrations des suspensions filtrées (150 g/l, 225 g/l et 300 g/l).*

La vitesse de relargage des ions majoritaires (Cl^-, $SO_4^{2^-}$ et Na^+) ralentit fortement au bout de 24 h mais continue au cours des mois suivants. La fréquence des essais est insuffisante pour préciser s'il s'agit de pics de relargage ou d'un relargage continu. La concentration en potassium et en fluorure (K^+, F^-) augmente au cours de la première journée (trois fois plus importante pour K^+) puis revient à la concentration initiale au bout d'un mois.

Des phénomènes de complexation ou de consommation par des agents bactériens peuvent se produire. Au cours des mois suivants, la concentration en K^+ augmente modérément,

Temps d'hydratation	pH	Conductivité µS	F^- $mg.l^{-1}$	Cl^- $mg.l^{-1}$	NO^{3-} $mg.l^{-1}$	SO_4^{2-} $mg.l^{-1}$	Ca^{2+} $mg.l^{-1}$	Mg^{2+} $mg.l^{-1}$	Na^+ $mg.l^{-1}$	K^+ $mg.l^{-1}$	Σ Cations	Σ Anions
aucun	8	317	1,4	60,9	0,9	26,5	1,8	1,1	75,6	2,9	81,5	89,7
3 heures	8,1	400	1,7	87,8	1,4	34,9	2,5	1,8	96,0	5,9	106,3	125,8
1 jour	8,1	478	2,0	98,1	1,5	43,9	4,0	2,6	113,0	9,0	128,6	145,5
1 mois	8,2	512	1,6	90,6	2,6	46,6	5,2	3,5	118,8	2,5	130,0	141,4
3 mois	8,4	556	1,0	110,8	2,2	55,2	7,5	4,6	137,1	3,8	153,0	169,2

TAB. 2.1 – *Tableau de l'évolution de la teneur en anions et cations (mg/l) en fonction du temps de trempage pour trois concentrations de la bentonite brute à 300 g/l.*

cela pourrait s'expliquer par une dégradation de minéraux comme la chloritisation des micas.

Afin d'éviter une telle hétérogénéité ionique dans nos produits, les protocoles de préparation seront suivis temporellement.

2.2.5 Synthèse sur la bentonite brute.

Selon les essais effectués dans cette partie, la bentonite contient un large cortège minéralogique, la phase argileuse est une smectite dioctaédrique à dominante calcique. La bentonite brute contient une forte fraction sableuse qu'il est nécessaire de retirer (par tamisage) au cours du protocole de préparation. De plus, selon les résultats chimiques, le pic de relargage est en grande partie achevé au bout d'une journée de contact avec l'eau. Une phase d'attente de l'équilibre chimique de 24 h sera respectée lors de la réalisation des protocoles.

Keren 1989 Israël	Lagaly et Ziesmer 1999 Allemagne	Benna et al. 1999 France	Janek et Lagaly 2001 Slovaquie	Vantelon 2001 France	Malfoy 2003 France	Paumier 2007 France
séparation : sédimentation	dithionite citrate H_2O_2	saturation Na^+ à 70 g/l : 7x12 h NaCl 1N	séparation : sédimentation	CH_3COONa centrifugation	hydratation 24h séparation : n centrifugations 1000 rpm 2min41	hydratation 12 h tamisage < 80 µm ultrasons 8 min hydratation 24 h
	séparation : sédimentation	séparation : centrifugation 5000 rpm 30 min et collecte du haut du culot n x jusqu'à instabilité	lavage des sels : dialyse		saturation : 3x1 h $CaCl_2$ 2N lavage des sels : centrifugations	séparation : 7 centrifugations 1000 rpm 161 s
saturation : 5 x NaCl, $CaCl_2$ ou $MgCl_2$ 1M	saturation Na^+: résine échangeuse d'ions 72 h		séchage 60°C tamisage 200 µm saturation Na^+ à 20 g/l : 5 x NaCl 1M	saturation Na^+ à 40 g/l : 2 x NaCl 1N	séchage 60°C broyage saturation : 3x1 h $CaCl_2$ 2N ou 5x24 h LiCl 1N	séchage 60°C broyage saturation à 150 g/l : 12 h + 4x2 h $CaCl_2$ 1N ou 5x12 h NaCl 2N
lavage des sels : centrifugation (CH_3CH_2OH)	lavage des sels : dialyse	lavage des sels : dialyse	lavage des sels : dialyse	lavage des sels : centrifugations	lavage des sels : dialyse	lavage des sels : dialyse
Lyophilisation Dessicateur P_2O_5	Lyophylisation	séchage < 60°C tamisage 80 µm	séchage 60°C tamisage 200 µm	Congélation Lyophilisation	séchage 60°C salle climatisée 20°C	séchage 60°C salle climatisée 20°C Dessicateur P_2O_5

TAB. 2.2 – *Comparaison des protocoles de préparation disponibles dans la littérature : Keren [71], Lagaly et Ziesmer [78], Benna et al. [11], Janek et Lagaly [64], Vantelon [142], Malfoy [89] et comparaison avec notre protocole.*

2.3 Préparation et suivi de la fraction fine

Cette partie décrit le mode d'acquisition de la fraction fine, notre objectif est d'obtenir une masse importante d'argile proche de l'homominéralité en peu de temps. Pour cela nous commencerons par faire le point sur les protocoles de préparation disponibles dans la littérature. Ensuite, nous étudierons l'influence du protocole choisi sur les qualités minéralogiques des matériaux. Les résultats obtenus permettront d'optimiser le protocole en choisissant les paramètres les plus efficaces. Enfin, la production en masse sera effectuée avec le protocole optimisé et le matériel obtenu sera contrôlé.

2.3.1 Méthodes d'extraction issues de la littérature.

Divers protocoles sont utilisés pour extraire la fraction fine puis pour la saturer. Une étude bibliographique, nous permet de distinguer de nombreuses différences au niveau des pré-traitements, des méthodes d'extraction, de saturation, de lavage et de conservation des échantillons (*Tab. 2.2*).

Des pré-traitements chimiques sont parfois utilisés pour supprimer les teneurs en carbonate, en oxydes de fer ou encore en matières organiques. Cependant, ce type de traitement peut perturber les propriétés des argiles. Etant donné les faibles teneurs en carbonates, matières organiques et oxydes dans la bentonite étudiée, aucun pré-traitement chimique ne sera appliqué à notre bentonite.

L'ordre des étapes d'extraction de la fraction fine et de saturation cationique a un rôle non négligeable sur le rendement des méthodes. En effet, si la bentonite est naturellement calcique, il est probable que les particules s'agrégent en agrégats volumineux. Dans ce cas, une saturation sodique préalable pourrait permettre la défloculation des agrégats et donc accroître la quantité de fraction fine extraite (protocole Benna). Aucune phase d'extraction n'est utilisée au cours du protocole Vantelon, la bentonite initiale utilisée était certainement à l'état de poudre.

Dans notre cas, effectuer une saturation avant l'extraction pourrait également permettre d'accroître la dispersion et donc l'efficacité de l'extraction. Cependant, nous avons pu remarquer la persistance de fortes quantités de sels, de particules grossières et de nombreux minéraux non argileux lors des essais de tamisage, de filtre presse et de DRX. Le lavage d'un tel matériel pourrait s'avérer extrêmement long. Or la vérification de l'efficacité du protocole de saturation n'est possible qu'après un lavage complet du matériel afin de ne pas confondre les cations échangeables avec d'éventuels sels solubles. De plus, le développement et l'optimisation d'une méthode de saturation repose sur de nombreux facteurs ce qui serait difficilement réalisable sur un matériel hétérogène.

Une solution intermédiaire pourrait consister à procéder à l'extraction en utilisant une solution sodique à la place de l'eau osmosée mais cela nécessiterait une grande quantité solution saline.

Nous avons choisi de suivre l'ordre généralement utilisé d'extraction puis de saturation de la fraction fine afin d'isoler la smectite des minéraux non argileux et des sels puis de saturer uniquement la fraction extraite.

Deux types de protocoles sont couramment utilisés pour extraire la fraction fine : la sédimentation ou la centrifugation. Compte tenu de la quantité de fraction fine nécessaire, nous avons choisi la centrifugation.

2.3.2 Suivi du protocole d'extraction de la fraction fine.

Compte tenu des résultats précédents, nous avons séparé les particules de plus de 80 μm par tamisage par voie humide.

La méthode d'extraction de la fraction fine consiste à centrifuger une suspension homogène de bentonite puis à pipeter le surnageant contenant la fraction fine (infra 2 μm équivalent-sédimentation). Les cycles centrifugation - pipetage sont répétés jusqu'à l'obtention d'un surnageant limpide, ce qui permet une quantification de la fraction fine.

Cependant, au bout de 16 cycles d'extraction, l'intégralité de la fraction fine n'a pas été extraite, le surnageant obtenu est translucide mais non limpide. L'évolution de la couleur du surnageant est nette sur les 10 premiers cycle puis constante. Cette difficulté vient certainement de la quantité de matériel initialement mise en suspension (20 g par pot Beckmann) mais cette masse est nécessaire au vu de la quantité de fraction fine à produire.

Une grande quantité d'eau peu chargée est ainsi extraite sans apport intéressant en matériel. Nous devons donc adapter cette méthode à nos besoins. Pour cela, nous avons suivi l'évolution des caractéristiques minéralogiques, granulométriques et chimiques du matériel extrait au cours du protocole. Notre objectif est double :
- optimiser le rendement de cette méthode
- évaluer les propriétés du matériel au cours du protocole.

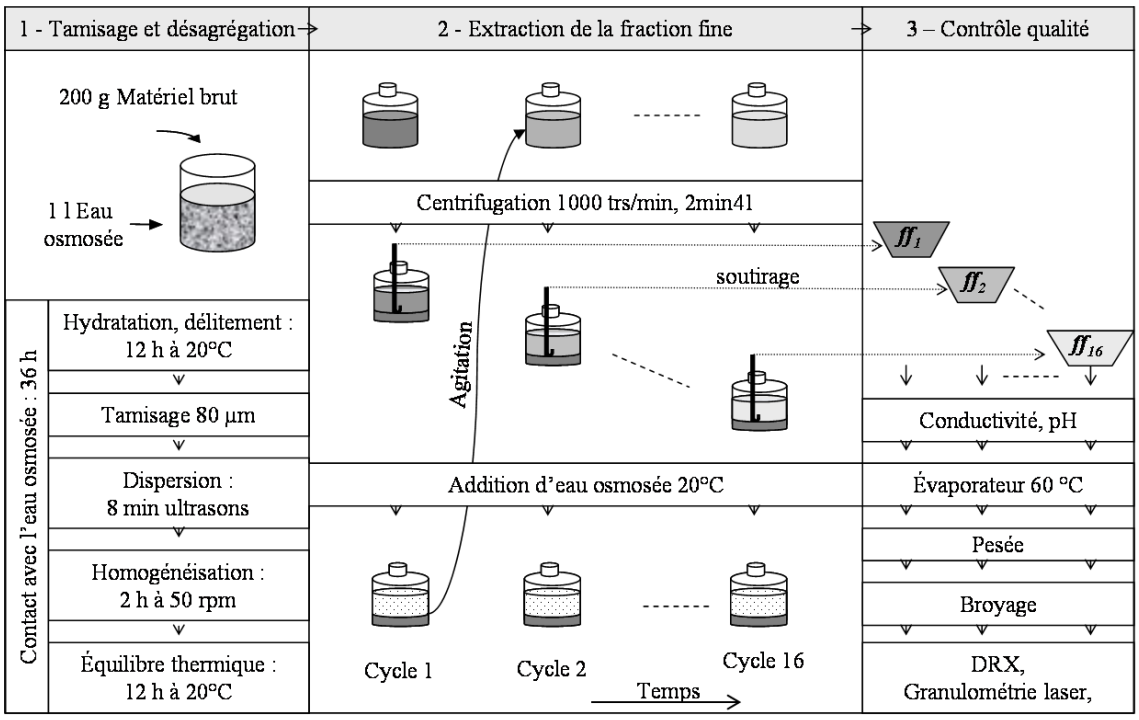


FIG. 2.5 – *Méthode de suivi du protocole d'extraction par fractionnement des suspensions extraites et suivi continu de leur masse et de leur caractéristiques physico-chimiques.*

L'intégralité du protocole (*Fig. 2.5*) a été réalisée deux fois par deux opérateurs différents [108] [99] :

1 – La bentonite brute (200 g) est mise en suspension dans 1 l d'eau osmosée et laissée 36 h en salle climatisée à 20 $°C$ afin de permettre le délitement naturel du matériau dans l'eau. Au cours de cette période, les particules de plus de 80 μm sont retirées par un tamisage manuel en phase liquide (avec 1,5 l d'eau osmosée).

Les 2,5 l de suspension obtenus sont répartis dans 4 pots Beckmann. La conductivité initiale est d'environ 120 μS. Chaque suspension est ultrasonée 8 min, agitée 2 h par rotation (environ 50 rpm) puis laissée au repos une nuit en salle climatisée (20 $°C$).

2 – Après le premier cycle de centrifugation (1 000 rpm, 2 min 41), les surnageants des quatre pots Beckmann sont pipetés à l'aide d'une pipette pasteur et réunis dans une bonbonne (notée : ff_1). Les culots des pots Beckmann sont redispersés avec de l'eau osmosée, agités énergétiquement à la main, puis subissent un nouveau cycle de centrifugation. Les surnageants des pots sont réunis dans une seconde bonbonne (noté : ff_2). Les pots subiront ainsi 16 cycles "remplissage - centrifugation - soutirage", le surnageant issu de chaque cycle est isolé.

3 – Les conductivités et pH de chaque bonbonne (ff_1 à ff_{16}) sont mesurés puis les échantillons sont séchés à l'évaporateur (70 $°C$). Les échantillons sont broyés au mortier, pesés et conservés à 20$°C$ dans des tubes en plastique. On procède à :

- une analyse aux rayons X en lame orientée,
- une analyse granulométrique au granulométre laser,
- une mesure de la CEC couplée à la mesure des bases échangeables.

2.3.2.1 pH, conductivité des suspensions et quantité de matériel extrait

Malgré les redilutions entre les extractions, le pH est stable au cours des 8 premiers cycles (environ 9,5) puis diminue rapidement jusqu'à atteindre pH 8 sur les derniers cycles (*Fig. 2.6*).

Dès 1980, Oster [105] évoque la possibilité de la dégradation des feuillets en suspension. La smectite relargue alors du fer (Fe^{2+}) et du magnésium (Mg^{2+}) qui peuvent prendre la place des cations échangeables. Les cations ainsi relargués peuvent également se complexer avec les ions OH^- en suspension, ce qui expliquerait la diminution du pH. Lors des derniers cycles, la diminution importante du pH pourrait provoquer des échanges H^+/cations échangeables non mesurés à la FAAS.

Cependant, étant donné les faibles temps de trempage ($<$ 48 h), cette diminution de pH peut plus simplement s'expliquer par la diminution du ratio poudre / eau osmosée : à faible concentration, le pouvoir tampon de l'argile ne peut plus s'exprimer et le pH se rapproche du pH de l'eau osmosée.

La conductivité des premiers surnageants extraits est de 142 μS puis la conductivité diminue très rapidement sous l'effet des dilutions successives, (*Fig. 2.6*). Elle est inférieure à 20 μS dès le 4e cycle.

La masse de fraction fine extraite diminue au cours des 5 premiers cycles de centrifugation de 7 g à 1 g (*Fig. 2.6*). Du 5e au 16e cycle, le rendement est faible et la quantité extraite est quasiment fixe (1 g).

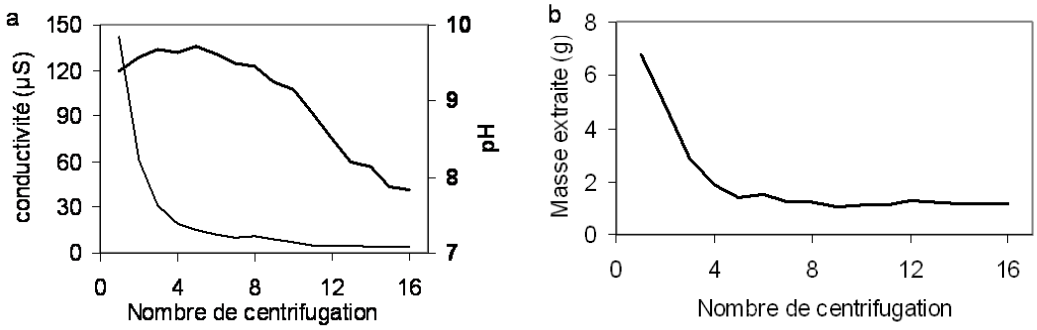


FIG. 2.6 – *Evolution du rendement, du pH et de la conductivité des suspensions obtenues en fonction du nombre de centrifugations*

Ces quelques mesures préliminaires permettent de déterminer que les 4 premiers cycles sont les plus productifs en quantité et que le pH est stable (environ 9,5) de ff_1 à ff_8. Ces fractions présentent également les plus fortes conductivités. Les sels extraits seront retirés au cours du protocole de saturation par dialyse, ce critère de conductivité n'est donc pas contraignant vis à vis du protocole d'extraction.

2.3.2.2 Minéralogie des fractions extraites

La *Fig. 2.7* montre les diffractogrammes des lames orientées préparées par sédimentation des suspensions ff_1, ff_4, ff_8 et ff_{12}. Nous ne possédons pas les étalons nécessaires à la quantification des différents minéraux présents dans la poudre. Cependant, le mode de préparation des lames est identique pour chaque cycle (même quantité de matériel par lame), nous pouvons donc comparer les résultats obtenus.

La smectite

Les diffractogrammes sont marqués par l'intensité importante du pic principal de la smectite (15,13 $\dot{A}$) qui écrase totalement le reste de la courbe. Nous pouvons également distinguer les raies de diffraction : d_{003} (5,16 $\dot{A}$) et d_{005} (3,08 $\dot{A}$) de la smectite. Elles constituent une suite rationnelle laissant supposer qu'il n'existe pas ou peu d'interstratifications.

La position du pic principal correspond à une smectite calcique ou magnésienne mais ce pic est dissymétrique et sa position et son intensité évoluent. La modélisation (Lorentz) des pics successifs permet de tracer l'évolution des indices caractéristiques au cours des cycles d'extractions (*Fig. 2.8*) :

- l'intensité maximale (I_{001}) diminue fortement,
- la position du pic (d) se décale progressivement vers les petits angles,
- la largeur à mi-hauteur (ω) diminue lors des premiers cycles et atteint un palier lors du 5e cycle.

Ces informations permettent de calculer l'évolution de la taille des cristallites et du nombre de feuillets par cristallite via les équations de Scherrer présentées dans le chapitre 1 (équations 1.5 et 1.6). Le nombre de feuillets par cristallite augmente de 1 à 6 au cours des cycles successifs, ce facteur pourrait être limitant lors de la saturation.

La position du pic principal évolue de 15,13 $\dot{A}$ à 15,92 $\dot{A}$. Mouanga Mouanga [99] a montré en suivant la même procédure sur un échantillon issu du même stock la même

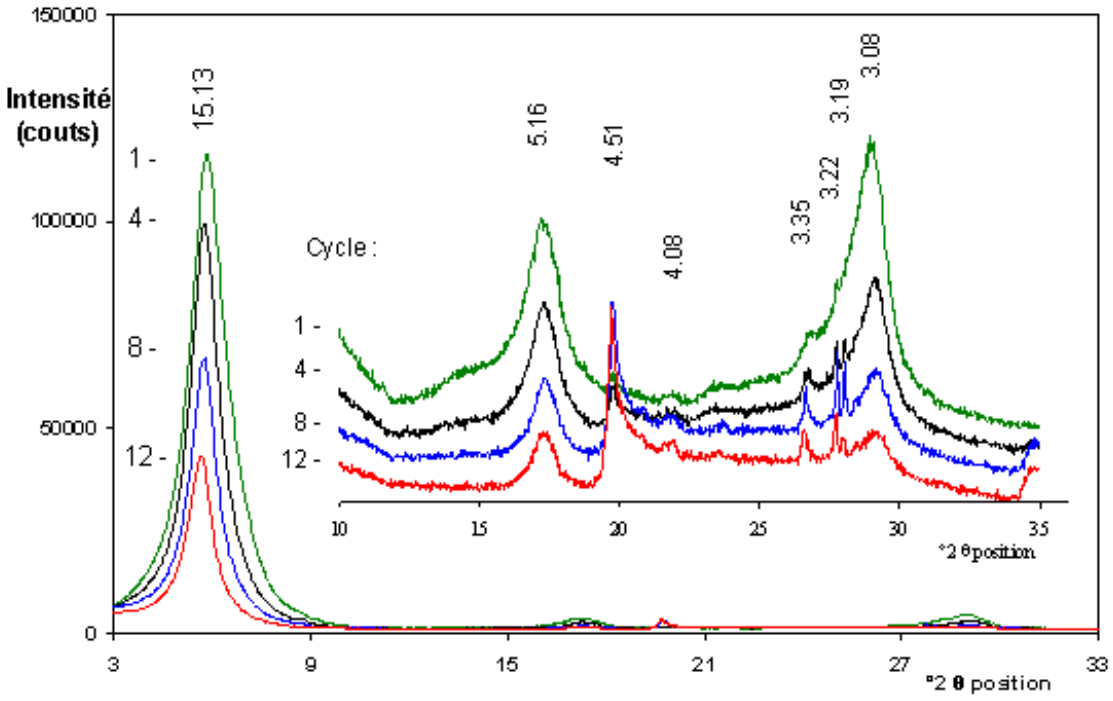


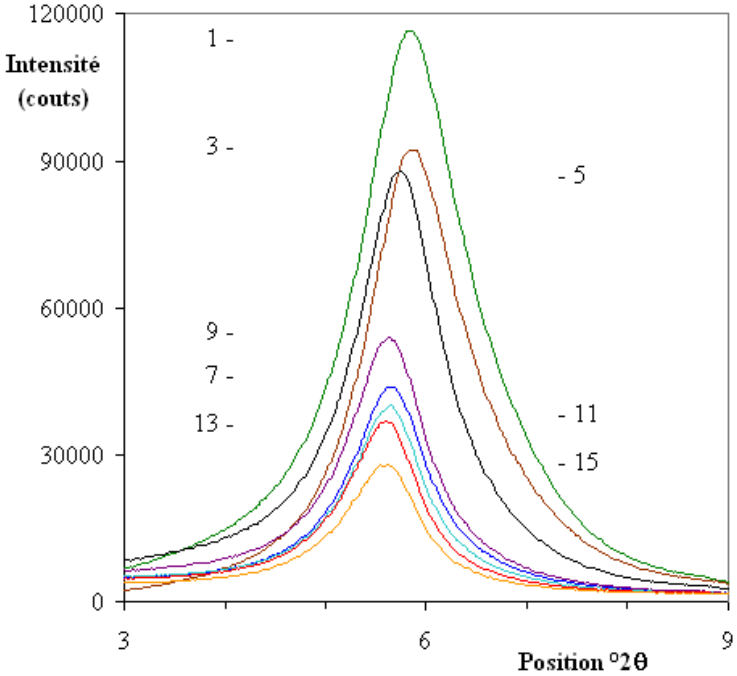
FIG. 2.7 – *DRX sur lames orientées pour les échantillons ff_1, ff_4, ff_8 et ff_12, agrandissement de la zone 10 à 35 °2θ. La distance interfoliaire d(Å) est indexée pour chaque pic.*

évolution mais de 14,85 $\dot{A}$ (cycle 1) à 15 $\dot{A}$ (cycle 14). La smectite contenue dans le matériel initial n'est donc pas homogène sur l'ensemble du stock. La dérive du pic pourrait provenir de l'évolution de la composition de la fraction fine extraite depuis une smectite calci-magnéso-sodique lors des premiers cycles à une smectite calci-magnésienne lors des derniers cycles. Ainsi, la largeur du pic principal de la smectite diminue et se décale vers la position caractéristique d'une smectite calci-magnésienne.

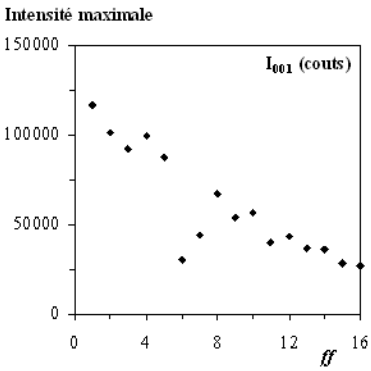
Les minéraux non smectitiques

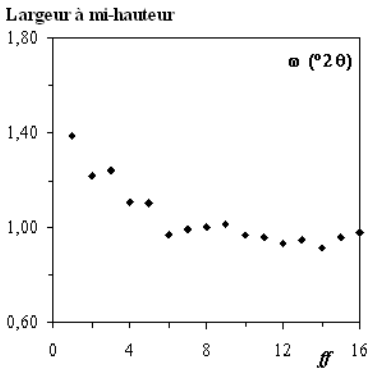
Sur l'agrandissement de la *Fig. 2.7*, les courbes sont translatées afin de faciliter la lecture, des minéraux non-smectitiques sont détectés :
- de l'illite (4, 51 $\dot{A}$)
- de l'opale CT (4,08 $\dot{A}$)
- du quartz (3,35 $\dot{A}$)
- des feldspaths (3,19 $\dot{A}$ et 3,22 $\dot{A}$)

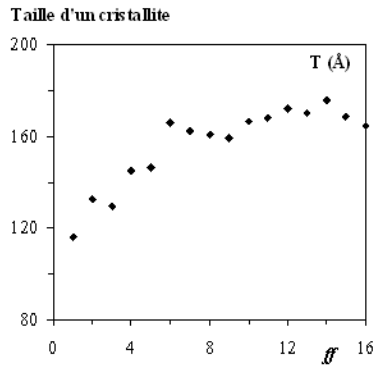
La comparaison des diffractogrammes obtenus pour chaque fraction nous informe sur l'évolution de la minéralogie des poudres extraites. Les phases minérales non argileuses de type quartz, feldspath et opal CT sont détectées à toutes les phases d'extraction. L'intensité des pics est constante mais la diminution du pic d_{005} de la smectite les rend plus apparents. L'intensité du pic de l'illite augmente significativement au cours des cycles successifs, l'hétérogénéité de la poudre augmente.

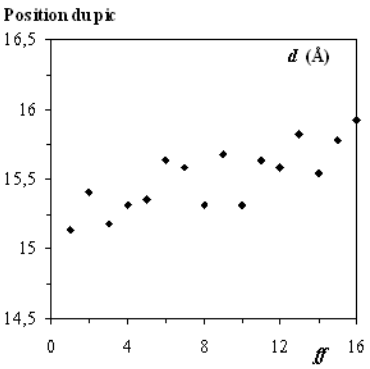


ff	I_{001} (couts)	ω (°2θ)	T (Å)	d (Å)	N
1	116470	1,39	116	15,13	8
2	101330	1,22	132	15,40	9
3	92234	1,24	129	15,18	9
4	99441	1,11	145	15,31	9
5	87714	1,10	146	15,36	10
6	30478	0,97	166	15,63	11
7	43786	0,99	162	15,59	10
8	66916	1,00	161	15,31	10
9	53974	1,01	159	15,68	10
10	56378	0,97	166	15,31	11
11	40103	0,96	168	15,63	11
12	43225	0,93	172	15,59	11
13	36699	0,95	170	15,82	11
14	36504	0,92	176	15,54	11
15	28027	0,96	168	15,78	11
16	26742	0,98	165	15,92	10









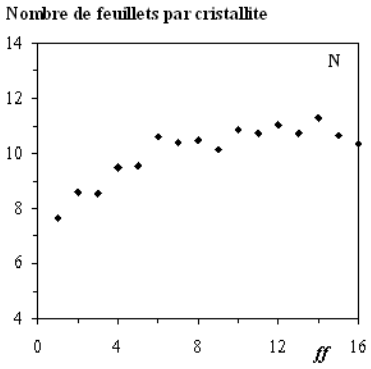
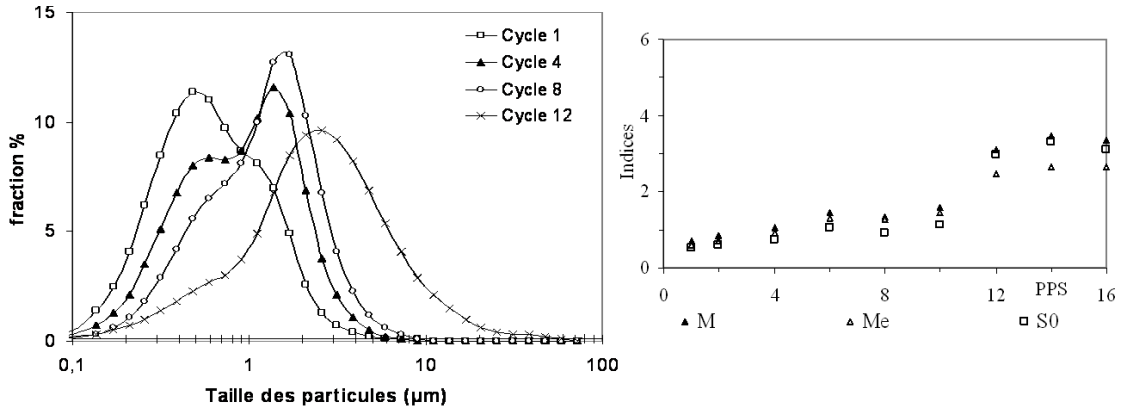


FIG. 2.8 – *Evolution des caractéristiques minéralogiques déduite du pic d_{001} de la smectite en fonction des cycles d'extraction.*

La minéralogie des fractions extraites évolue au cours des cycles successifs. L'homo-minéralité des fractions n'est jamais atteinte, des minéraux (quartz, feldspath, illite) sont extraits à chaque cycle d'extraction. La cristallinité de la smectite extraite évolue également avec une augmentation de la taille des cristallites, ce qui risque d'être un frein à l'efficacité de la saturation.

2.3.2.3 Granulométrie des fractions extraites

La granulométrie laser ne permet pas de déterminer la taille exacte des entités smectitiques anisotropes, mais elle donne des informations comparatives. Les mesures au granulomètre laser ont été effectuées sur ff_1, ff_2, ff_4, ff_6, ff_8, ff_{10}, ff_{12}, ff_{14} et ff_{16}. La moyenne (M), la médiane (M_e) et l'indice de classement (S_o : sorting) ainsi que les coefficients d'uniformité (C_u, coefficient de Hazen) et de courbure (C_c) ont été calculés pour chaque courbe et représentés en *Fig. 2.9*. Pour plus de lisibilité, seules les courbes granulométriques des échantillons ff_1, ff_4, ff_8 et ff_{12} sont tracées.



	ff_1	ff_2	ff_4	ff_6	ff_8	ff_{10}	ff_{12}	ff_{14}	ff_{16}
M	0.72	0.84	1.05	1.46	1.35	1.57	3.11	3.45	3.37
Me	0.58	0.70	0.93	1.32	1.27	1.44	2.45	2.65	2.64
S_0	0.51	0.59	0.73	1.06	0.91	1.14	2.95	3.30	3.12
Cu	2.8	4.3	4.3	3.4	3.4	4.1	5.0	4.1	4.1
Cc	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	1.2	1.4	1.2	1.2

FIG. 2.9 – *Courbes granulométriques en pourcentage par fraction pour les échantillons ff_1, ff_4, ff_8 et ff_{12}.*

Les courbes granulométriques montrent un accroissement de la taille des particules en fonction du nombre de centrifugation ainsi qu'un étalement de la distribution granulométrique. Au fur et à mesure de l'extraction, on extrait des particules de plus en plus grossières. Lors des premiers cycles de centrifugation (cycles 1 à 5), les courbes sont de type bimodales avec des modes centrés sur 0,6 μm et 1,7 μm. Le premier mode est dominant pour ff_1 mais tend à s'atténuer au profit du second mode au cours des cycles suivants. Les bornes de la courbe migrent progressivement vers des granulométries plus grossières, les indices M, Me et S_O augmentent régulièrement (*Fig. 2.9*). Progressivement, le second mode (1,7 μm) devient dominant et le premier pic est réduit à un épaulement (cycles 6 à 10). Lors des derniers cycles d'extraction (cycles 12 à 16) les courbes granulométriques sont similaires entre elles mais très différentes des courbes précédentes. Leur forme est

très évasée, le premier mode est quasiment inexistant tandis que le second mode est aux alentours de 3 μm.

Les agglomérats de particules grossières, non extraits lors des premiers cycles, peuvent se désagréger sou l'effet du cumul des sollicitations mécaniques induisant l'extraction de particules plus grossières lors des derniers cycles.

2.3.2.4 Mesure des bases échangeables et de la CEC sur le matériel extrait

Selon les mesures de la conductivité présentées précédemment (*Fig. 2.6*), il persiste des sels solubles lors des cycles 1 à 4. Dans ce cas les mesures des bases échangeables intègrent leur participation. Selon les résultats du filtre presse (*Tab. 2.1*), la bentonite est principalement dans un environnement sodique, nous nous attendons donc à une surestimation des cations sodium. Rappelons que dans le cas d'un matériel parfaitement débarrassé de ses sels solubles et bien saturé, la somme des bases échangeables est théoriquement équivalente à la CEC.

Cycle	Ca^{2+} *meq/100g*	Mg^{2+} *meq/100g*	K^+ *meq/100g*	Na^+ *meq/100g*	Σ_{BE} *meq/100g*	CEC_{NH4} *méq/100g*	α ΣBE-CEC
ff 1	62,7	35,8	2,2	40,9	141,7	89,1	52,5
ff 2	52,5	30,9	1,8	26,6	111,8	95,2	16,6
ff 3	55,2	32,5	1,0	20,1	108,8	93,6	15,2
ff 4	55,2	32,5	1,0	20,1	108,8	80,1	28,7
ff 6	59,0	36,5	1,0	11,1	107,6	94,7	12,9
ff 7	55,7	37,0	1,2	9,0	102,8	75,0	27,9
ff 8	64,9	35,5	1,6	12,1	114,1	96,0	18,1
ff 9						76,5	
ff 10	57,8	35,9	2,1	11,6	107,4		
ff 11	54,6	38,4	0,7	7,4	101,1	74,5	26,6
ff 12	56,9	39,5	1,5	3,4	101,3		
ff 13	57,9	40,2	0,5	0,0	98,6	73,4	25,2
ff 14	60,1	39,8	1,5	0,0	101,4		
ff 15	45,4	35,4	0,8	6,8	88,4	74,9	13,6

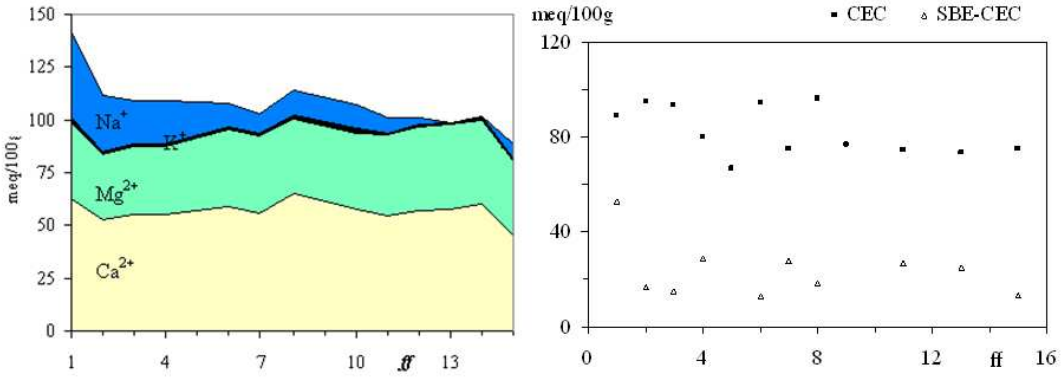


FIG. 2.10 – *Evolution de la CEC et des bases échangeables au cours des cycles successifs du protocole d'extraction de la fraction fine.*

La CEC est de 75 à 96 $meq/100g$, conformément aux valeurs généralement rencontrées dans la littérature. On note une légère diminution de la CEC au cours des cycles successifs (*Fig. 2.10*).

Ces mesures sont assez peu précises, l'erreur relative est estimée à 6 %. Le réactif de Toshiro est sensible à la pression atmosphérique et à la température, nous utilisons un témoin lors du dosage mais le changement de coloration correspond souvent à une zone de transition plutôt qu'à un virage franc. L'évaluation visuelle de la position du virage devient alors très subjective. Cette méthodologique devrait être réévaluée en prenant également en compte les travaux récents de Dohrmann [39] qui suggèrent une adaptation du temps de séchage au matériau utilisé.

Le cortège cationique se compose principalement de calcium, de magnésium et de sodium. Une faible quantité de potassium, stable au cours des cycles successifs, est détectée (1 %).

Les teneurs en calcium et en magnésium évoluent conjointement. Après une première chute (ff_1 à ff_2), probablement liée à la présence de sels, les teneurs fluctuent respectivement autour de 57 $meq/100g$ et 37 $meq/100g$. La teneur en sodium diminue fortement lors des premiers cycles puis progressivement au cours des cycles d'extraction suivants. Cette évolution peut s'expliquer par la présence de sels solubles évoquée précédemment.

A partir du cycle 5, les conductivités des suspensions sont très faibles et le cortège cationique peut être attribué intégralement à la composition des bases échangeables. La smectite extraite est calci-magnésienne avec de très faibles proportions de sodium.

Compte tenu des difficultés expérimentales concernant la CEC et du peu d'évolution du complexe d'échange cationique, ces deux critères ne permettront pas d'adapter le protocole d'extraction.

2.3.3 Choix et réalisation du protocole de fabrication en masse.

Le protocole d'extraction a pour but d'obtenir une fraction fine proche de la monominéralité et d'extraire une grande quantité de fraction fine en peu de temps. Au vu des résultats précédents, la méthode par centrifugation permet d'obtenir un matériau infra 2 μm équivalent-sédimentation contenant majoritairement de la smectite mais également des minéraux annexes. Nous allons déterminer le nombre de cycles le plus efficace pour notre matériau. Le *Tab. 2.3* regroupe l'évolution des critères d'évaluations de l'extraction avec le nombre de cycles. Le matériau est considéré de qualité optimale lorsque (zone verte claire des flèches) :

- le pH est stable,
- la conductivité est minimale,
- le poids extrait est maximal,
- la smectite est dans un état proche de la délamination,
- la granulométrie est faible (état non flocculé).

Le recoupement de l'ensemble des résultats nous conduit à utiliser uniquement les fractions fines issues des sept premiers cycles d'extraction. En conclusion, le protocole choisi comprend (*Fig. 2.11*) :

- une phase de 36 h d'hydratation comprenant une étape de tamisage afin de séparer la fraction sableuse et les étapes d'homogénéisation des suspensions,
- 7 cycles successifs de dilution-centrifugation-pipetage,

ff	pH	conductivité (µS)	Poids (g)	Smectite T (Å)	Smectite N	Granulométrie Me
1	9,39	142	6,8	116	8	0,58
2	9,58	60,6	4,9	132	9	0,70
3	9,67	31	2,9	129	9	
4	9,64	19	1,9	145	9	0,93
5	9,71	15	1,4	146	10	
6	9,61	12,3	1,5	166	11	1,32
7	9,5	9,7	1,2	162	10	
8	9,45	10,8	1,2	161	10	1,27
9	9,26	9	1,1	159	10	
10	9,15	6,9	1,1	166	11	1,44
11	8,85	5,4	1,1	168	11	
12	8,51	5	1,3	172	11	2,45
13	8,19	4,7	1,2	170	11	
14	8,14	4,4	1,2	176	11	2,65
15	7,87	4	1,2	168	11	
16	7,83	3,8	1,2	165	10	2,64

TAB. 2.3 – *Tableau récapitulatif des divers paramètres permettant d'optimiser le protocole de saturation. Les zones rouges correspondent à l'influence négative des valeurs des paramètres par rapport au matériel attndu.*

– le mélange de toute les fractions extraites et leur séchage à l'évaporateur.

La durée totale du protocole est de 48 *h* (sans le séchage). Etant donné son faible rendement (10%), ce protocole sera effectué quarante fois afin d'obtenir les 800 *g* de fraction fine nécessaires à l'étude. L'ensemble du matériau obtenu est séché, homogénéisé, broyé finement et conditionné sous cloche afin de limiter sa dégradation sur la durée de l'étude.

Cette fraction constituera l'état 0 de notre matériel d'étude. Compte tenu des évolutions notées au cours du protocole d'élaboration, l'étape suivante consiste à valider l'efficacité de ce protocole en étudiant la minéralogie, la CEC et les bases échangeables de la fraction fine homogénéisée obtenue.

2.3.4 Caractérisation de la fraction fine obtenue.

Le diffractogramme de la fraction fine (*Fig. 2.12, a*) est marqué par un pic principal caractéristique de la smectite (14,23 $\dot{A}$) très intense. Le diffractogramme est typique d'une smectite avec des reflexions à 4,85 $\dot{A}$, 4,49 $\dot{A}$, 2,96 $\dot{A}$, 2,57 $\dot{A}$, 1,70 $\dot{A}$ et 1,50 $\dot{A}$. Seuls quelques pics correspondants à l'opal-CT (4,06 $\dot{A}$) et au quartz (3,35 $\dot{A}$) restent détectables. Le pic de faible intensité à 2,50 $\dot{A}$ correspond à de la magnétite déjà détectée dans la bentonite brute. Sur les lames orientées, nous pouvons également observer la présence d'illite (4,51 $\dot{A}$).

Ces résultats sont en accord avec les essais réalisés lors de l'optimisation du protocole. Par comparaison avec le diffractogramme aux rayons-X de la bentonite brute (*Fig. 2.2*), le protocole appliqué a efficacement séparé un grand nombre de minéraux.

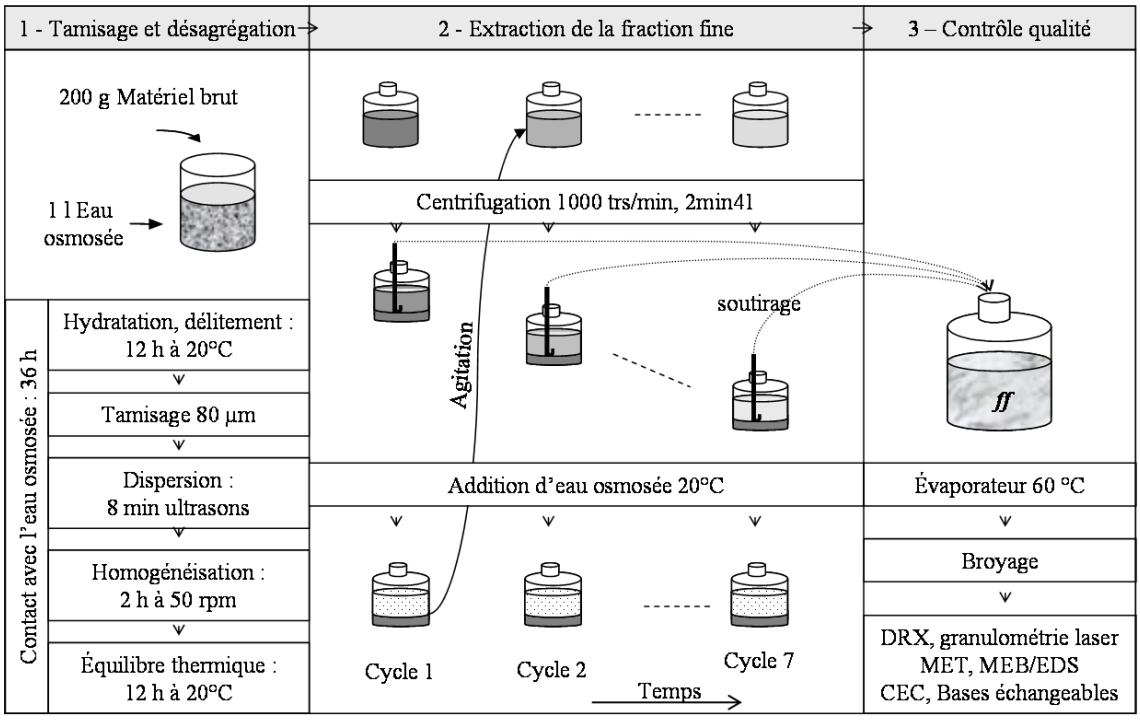


FIG. 2.11 – *Représentation schématique du protocole effectué 40 fois afin d'obtenir les 800 g de fraction fine nécessaires à l'étude.*

Etant donné la variation naturelle de la minéralogie de la smectite au sein du stock, la position du pic d_{001} obtenu sur lames orientées est homogène entre la bentonite brute (15,25 $\dot{A}$), le protocole de préparation du matériel (14,9-15,13 $\dot{A}$ au cycle 1 à 15-15,59 $\dot{A}$ au cycle 7) et la fraction fine finale (14,93 $\dot{A}$).

Le complexe d'échange de la fraction fine est composé de 51,6 % de Ca^{2+}, 31 % de Mg^{2+}, 15,9 % de Na^{+}, et 1,6 % de K^{+} (*Tab. 2.4*). La différence entre la somme des bases échangeables et la CEC (δ) est de 10,6 $meq/100\ g$. Les résultats obtenus sont de l'ordre de grandeur de ceux obtenus précédemment (*Fig. 2.10*).

Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	ΣBE	CEC	δ
55 ± 3	33 ± 2	$1,6 \pm 0,7$	17 ± 8	$106,6 \pm 4$	96 ± 2	10,6

TAB. 2.4 – *Cations échangeables (meq/100g) et CEC (meq/100g) de la fraction fine extraite. ΣBE est la somme des bases échangeables, $\delta = \Sigma BE - CEC$.*

A partir de 8 kg de bentonite brute (riche en sable), ce protocole nous a permi d'obtenir 800 g de fraction fine principalement smectitique mais contenant toujours une faible proportion d'autres minéraux et de sels. Cette étude de la fraction fine extraite apporte des informations utiles au développement de l'étape suivante : le protocole de saturation.

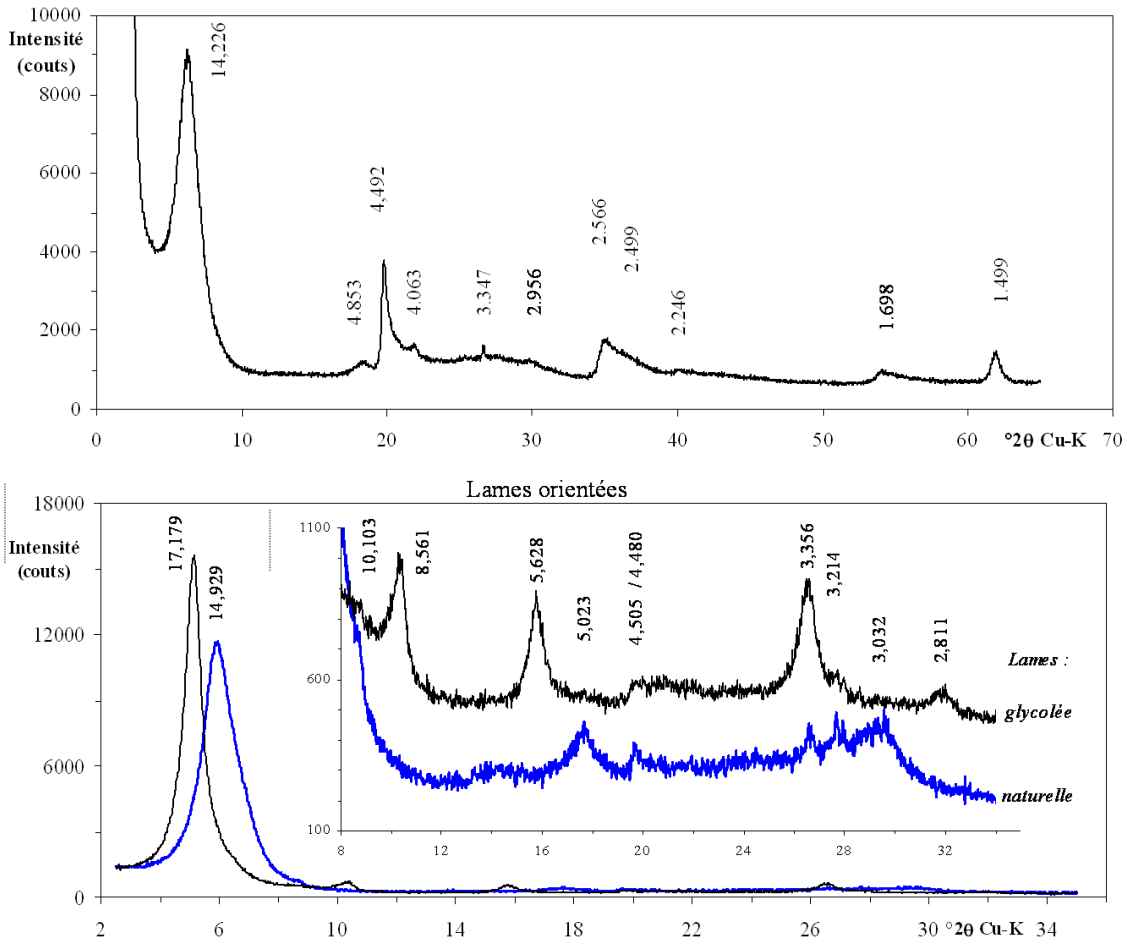


FIG. 2.12 – *Diffractogramme aux rayons X de la fraction fine extraite sur poudre désorientée (a) et lame orientée (b) naturelle et glycolée.*

2.4 La saturation calcique et sodique

Deux grandes méthodes sont couramment citées dans la littérature pour saturer les argiles : les résines échangeuses d'ions et les contacts successifs avec des solutions salines contenant le cation d'intérêt (*Tab. 2.2*, page 60). Pour des raisons matérielles nous avons choisi d'utiliser la seconde méthode. Lors de son utilisation dans la littérature, les auteurs précisent généralement les temps et le nombre de contacts réalisés mais d'autres paramètres, tels que l'agitation et la concentration massique des suspensions préparées, le sont plus rarement. Dans notre cas, le paramètre concentration est très important en regard de la quantité de matériel escomptée (200 g de chaque population).

Le protocole classique de saturation des matériaux argileux consiste en cinq contacts d'une heure du matériau avec une solution saline contenant le cation d'intérêt. Il correspond au protocole utilisé par Keren [71] et Janek *et al.* [64]. D'autres auteurs, tel que Benna *et al.* [11], la durée du protocole a été augmentée pour palier certainement à une faible efficacité du protocole classique.

Dans cette partie nous chercherons tout d'abord à déterminer l'effet des contacts successifs entre l'eau osmosée et la fraction fine. Puis nous testerons l'efficacité du protocole classique de saturation. Nous chercherons ensuite à l'améliorer en modifiant les paramètres expérimentaux à l'aide d'une méthodologie de plans d'expériences. Finalement nous proposerons des protocoles de saturation calciques et sodiques et testerons les échantillons produits en masse, homogénéisés et séchés ainsi obtenus.

2.4.1 Le contact fraction fine/eau osmosée

Avant l'essai de saturation, la première étape est la réalisation d'un témoin. La fraction fine est mise en suspension dans 35 ml d'eau osmosée puis brièvement dispersée à la canne à ultrasons. En fin de contact, le tube est ultra–centrifugé 10 min à 15 000 rpm. Le culot est redispersé dans de l'eau osmosée et un nouveau cycle débute, on procède à 5 contacts successifs d'une heure. En fin de protocole, le culot est transféré dans une membrane de dialyse placée dans un bêcher de 5 l d'eau osmosée (quatre échantillons par bêcher). L'eau de dialyse est changée régulièrement (environ toutes les 3 h) jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif. Les membranes sont alors vidées dans des capsules en porcelaine et séchées dans un évaporateur à 70°C.

Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	ΣBE	CEC	δ
85,2	21,0	2,9	0	109,1	90 ± 1	19

TAB. 2.5 – *Cations échangeables (meq/100g) et CEC (meq/100g) de la fraction fine après cinq contacts d'une heure avec de l'eau osmosée.*

Les résultats montrent des évolutions par rapport à la fraction fine (*Tab. 2.4*). Les quantités de calcium et de potassium en interfeuillet augmentent tandis que les quantités de magnésium et de sodium diminuent (*Tab. 2.5*). La somme des bases échangeables et la CEC n'ont pas évolué, l'écart de 20 $meq/100g$ persiste après lavage.

L'écart entre la somme des bases échangeables et la CEC (δ) est important et peut difficilement être expliqué par une imprécision de mesure de la CEC (6 %). On peut

imaginer qu'il résulte de l'intégration dans les mesures de cations ne faisant pas partie du cortège d'échange tel que des sels solubles ou des cations issus de l'éventuelle dégradation de la smectite.

L'évolution de la saturation lors des contacts fraction fine/eau osmosée est due à plusieurs phénomènes. Le premier est la présence de sel dans la fraction fine : lors de son élaboration, nous avons mesuré des conductivités fortes au cours des premiers cycles d'extraction et le protocole ne comprend pas de phase de lavage ou d'osmose. Selon les résultats de filtration (*Fig. 2.1*), les sels solubles sont principalement sodiques, la diminution de la teneur en sodium après les lavages et l'osmose pourrait donc être attribuée au retrait des sels solubles.

Cependant, les fractions ff_{10} à ff_{16} conservent une proportion non négligeable de sodium en interfeuillet malgré leurs faibles conductivités. Le sodium ne correspond pas uniquement à des sels solubles. Par ailleurs, lors des essais de filtrations, les teneurs en magnésium sont très faibles, cette première hypothèse n'est donc pas suffisante pour expliquer la diminution du sodium et du magnésium après contact avec de l'eau osmosée.

Une seconde réponse pourrait provenir de la perte de matériel au cours du processus de fabrication. En effet, entre chaque ultracentrifugation, le surnageant limpide est retiré et remplacé par une solution saline propre. Lors de cette étape, la solution retirée contient des particules très fines dont nous pouvons évaluer la quantité par différence de pesées pré- et post–essai (*Tab. 2.6*). Ce matériau perdu correspond à la fraction la plus fine, la plus apte à rester en suspension malgré l'ultracentrifugation. Il pourrait s'agir de smectite sodique, le matériel testé serait alors relativement enrichi en calcium. Cette perte de matériel se confirme lors de l'utilisation de solutions salines à la place de l'eau. L'amélioration du protocole de saturation ne pourra pas s'appuyer sur une multiplication des contacts car cela augmenterait la perte en matériel.

solution saturante	Poids initial (mg)	Poids final (mg)	perte (mg)	perte (%)
H_2O	150	119,4	30,6	20,4
$CaCl_2$	150	131,7	18,3	12,2
$NaCl$	150,4	134,9	15,5	10,3

TAB. 2.6 – *Perte de matériel au cours des protocoles de saturation.*

2.4.2 Efficacité du protocole classique

Des essais de saturation classique, suivant le protocole décrit précédemment (5 x 1 h) ont été réalisés avec des solutions de $NaCl$ et $CaCl_2$ 1 N.

Les résultats (*Tab. 2.7*) doivent être comparés à ceux obtenus lors de la réalisation du témoin à l'eau osmosée (*Tab. 2.5*). En ce qui concerne la saturation calcique, les résultats sont encourageants : 88% de la somme des bases échangeable est constituée de calcium. Les teneurs en magnésium ont diminué. Pour la saturation sodique, seul 16% du cortège d'échange est occupé par du sodium. Les teneurs en calcium et magnésium diminuent sensiblement tandis que la teneur en potassium augmente.

Saturation	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	ΣBE	CEC	δ
calcique	84,5	11,7	2,9	0,0	99,1	96	3,1
sodique	66,3	13,2	3,8	13,4	96,7	84	12,7

TAB. 2.7 – *Cations échangeables (meq/100g) et CEC (meq/100g) de la fraction fine après application des protocoles classiques de saturation calcique et sodique. δ est la différence entre la somme des bases échangeables (Σ BE) et la CEC.*

Les CEC mesurées pour les deux échantillons sont du même ordre de grandeur que la CEC de la fraction fine (*Tab. 2.4*) et du témoin (*Tab. 2.5*). Les sommes des bases échangeables sont identiques pour les deux échantillons et du même ordre de grandeur que la CEC, les sels solubles ont donc été correctement séparés.

Le protocole de saturation classique est insuffisant pour assurer la saturation de l'échantillon, une démarche de contrôle de la qualité des produits obtenus est donc engagée.

2.4.3 Utilisation des plans d'expériences pour améliorer le protocole de saturation sodique.

Dans cette partie nous souhaitons déterminer les facteurs influant sur la qualité de la saturation de l'argile afin de déterminer le protocole donnant les résultats optimaux. Pour ce premier plan, la durée de trempage est allongée à cinq fois une journée plutôt que cinq fois une heure, et une agitation est systématiquement appliquée. Les facteurs testés afin d'améliorer l'efficacité des protocoles sont :

- le mode d'agitation : rotatif ou horizontal,
- le temps d'agitation : pendant l'intégralité du contact (24 h) ou uniquement la moitié du temps de contact,
- la concentration de la solution saturante de $1N$ ou $2N$,
- la quantité de matière à saturer de 0,5 g ou 1 g pour une quantité de solution saturante de 35 ml.

Un grand nombre d'essais (16) serait nécessaire pour tester chaque facteur séparément. Nous avons choisi d'utiliser une méthodologie de plans d'expériences telle que celle exposée par Fisher [48] et Tagushi [133] afin de réduire le nombre d'expériences à 8 et de hiérarchiser les facteurs. Cette méthode, largement utilisée dans l'industrie, permet de quantifier l'influence de chaque facteur sur la saturation avec un poids statistique raisonnable.

Le plan comporte quatre facteurs à deux niveaux définis dans le *Tab. 2.8*. Par exemple, $A1$ correspond au facteur A positionné au niveau 1 : agitation rotative au cours de l'essai. $D2$ signifie que la concentration de la suspension formée par la poudre d'argile et la solution saturante est de 30 g/l. Les niveaux des facteurs sont fixés pour chaque essai selon un plan de type $L8$ orthogonal (*Tab. 2.9*), son poids statistique est de 4. Le principe d'orthogonalité est respecté : un même nombre d'expériences est affecté à chaque niveau de facteur.

Pour chaque essai, nous déterminons la CEC ($meq/100g$) et les bases échangeables ($meq/100g$). L'efficacité des essais est évaluée par le calcul du pourcentage de sodium par rapport à la somme des bases échangeables.

L'évolution de la CEC est peu significative au vu de la précision de la méthode, on obtient une CEC de 99 $\pm$ 6 $meq/100g$. La somme des bases échangeables est de 101$\pm$ 2

	Facteurs		Niveaux
A	Type d'agitation	1	Rotative
		2	Horizontale
B	Durée d'agitation	1	5 x 24 h
		2	5 x 12 h
C	Concentration de	1	1 N
	la solution saturante	2	2 N
D	Concentration de	1	15 g/l
	la suspension	2	30 g/l

TAB. 2.8 – *Le plan d'expérience comprend 4 facteurs (A – D) à deux niveaux (1 – 2).*

	Facteurs				Résultats expérimentaux				Modèle	Résidu
Essai	A	B	C	D	ΣBE	CEC	δ	Y	$\hat{Y}$	d
					$meq/100\ g$	$meq/100\ g$		%	%	
1	1	1	1	1	103,3	n.d.	n.d.	87,3	89,0	-1,7
2	1	1	1	2	104,0	106	-1,52	93,5	91,8	1,7
3	1	2	2	1	98,7	102	-3,38	91,5	91,7	-0,2
4	1	2	2	2	103,8	106	-2,20	94,7	94,5	0,2
5	2	1	2	1	98,3	90	8,34	91,5	91,7	-0,2
6	2	1	2	2	101,8	98	3,52	94,7	94,5	0,2
7	2	2	1	1	102,7	96	7,04	90,0	87,8	2,1
8	2	2	1	2	99,7	94	5,67	88,5	90,6	-2,1

TAB. 2.9 – *Paramètres, résultats et modélisation du plan d'expériences. L'application du modèle du plan permet de calculer l'espérance mathématique ($\hat{Y}$). Le résidu (d) est la différence entre Y et $\hat{Y}$. δ corresponds à l'écart entre la somme des bases échangeables et la CEC (ΣBE-CEC).*

$meq/100g$. La différence entre la somme des bases échangeables et la CEC est faible pour chaque essai, les saturations peuvent donc être considérées comme efficaces.

Les résultats concernant la saturation sodique (Y) vont de 88,5 % d'efficacité à 94,7 %, ils sont satisfaisants en comparaison avec les résultats obtenus à l'aide de la méthode classique (16 %). La modification générale des temps de contact, l'augmentation de la concentration et l'agitation des suspensions a permis une amélioration importante de la saturation.

Cette analyse peut être précisée en examinant l'influence spécifique de chaque facteur sur la saturation. Pour cela, il convient de calculer la valeur médiane du plan I, l'équivalent de son centre de gravité, dans notre cas il est de $91,44$ %.

$$I = \frac{1}{8}\,(Y1 + Y2 + Y3 + Y4 + Y5 + Y6 + Y7 + Y8) = 91,4\ \% \tag{2.3}$$

Où Yi correspond au pourcentage de sodium obtenu lors de l'essai i.

Nous pouvons déterminer l'influence du niveau d'un facteur comme la différence entre la moyenne des résultats obtenus à ce niveau (m_{A1}) et la moyenne générale (*Tab. 2.10*).

Par exemple, l'effet du facteur A au niveau 1 (e_{A1}) est l'écart entre I et $m(A1)$. $m(A1)$ est la moyenne des résultats obtenus lors des quatre premiers essais du plan (*Tab. 2.9*).

Facteur	effet du niveau 1	effet du niveau 2
A	e_{A1}= + 0,30	e_{A2}= - 0,30
B	e_{B1}= + 0,29	e_{B2} = - 0,29
C	e_{C1}= - 1,64	e_{C2}= + 1,64
D	e_{D1}= - 1,39	e_{D2}= + 1,39

TAB. 2.10 – *Effet des niveaux de chaque facteur sur l'efficacité de la saturation.*

Les effet de C2 et D2 sont positifs, de même que A1 et B1 dans une moindre mesure. Ce résultat reflète les informations obtenues dans le *Tab. 2.9*, les meilleures saturations sont obtenues pour les essais 4 et 6, lorsque les facteurs C et D sont au niveau 2, quels que soient les niveaux des facteurs A et B. En pratique, le protocole optimal consisterait à former des suspensions à 30 g/l en masse de poudre avec une solution saturante à 2 N.

Chaque essai du plan est modélisé en ajoutant à la médiane I les effets de chaque niveau de facteur, on obtient ainsi les $\hat{Y}$. Par exemple, pour l'essai 3 :

$$\hat{Y}_3 = I + e_{A1} + e_{B2} + e_{C2} + e_{D1} = I + 0,30 - 0,29 + 1,64 - 1,39 \tag{2.4}$$

L'agitation est un facteur essentiel dans la saturation d'un échantillon, il permet un meilleur contact entre les particules en suspension et la solution saturante. Les résultats obtenus montrent que si l'agitation est nécessaire, un temps de 12 h est suffisant et le mode d'agitation est sans-effet. Nous avons choisi d'utiliser l'agitation horizontale. D'autres essais seraient nécessaires pour déterminer le temps optimal d'agitation (sans doute inférieure à 12 h). Nous avons conservé ce temps d'agitation de 12 h qui correspond à une phase nocturne et qui ne ralentit pas notre protocole de fabrication de la poudre.

On aurait pu s'attendre à ce que les saturations soient plus proches de l'homo-ionicité lorsque peu de matière est en contact avec une grande quantité de solution saturante. Au contraire, les meilleures saturations sont acquises lorsque beaucoup de matière est présente dans le milieu (1 g au lieu de 0,5 g). Cette observation pourrait s'expliquer par la formation à forte concentration d'une structure encourageant la redistribution des ions et ainsi leur échange.

2.4.3.1 Protocoles de saturation optimisés.

Le plan d'expérience a clairement montré que la saturation sodique est optimale lors de l'utilisation d'une solution saturante de $NaCl$ à 2 N, en 5 contacts de 12 h sous agitation. De plus, des essais réalisés en augmentant progressivement les concentrations des suspensions ont montré que l'on conservait une efficacité satisfaisante en portant la concentration par tube à 150 g/l. Ce résultat est important étant donné les quantités de matériel nécessaires au projet. Les résultats obtenus sont représentés en *Tab. 2.11*, la saturation est efficace, les échantillons sont saturés au sodium à 93 %.

Une procédure analogue de plan d'expérience a permis la mise au point du protocole de saturation calcique. Au terme des essais, le protocole comprend 5 contacts de la fraction

	Ca^{2+} meq/100g	Mg^{2+} meq/100g	K^+ meq/100g	Na^+ meq/100g	ΣBE meq/100g	CEC meq/100g
Ca-sm	105 ± 7	$4,7 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,8$	114 ± 6	102 ± 5
Na-sm	$1,5 \pm 0,6$	$5,3 \pm 0,9$	0 ± 2	$94,3 \pm 3,9$	101 ± 2	99 ± 6

TAB. 2.11 – *Cations échangeables et CEC de la fraction fine après application des protocoles de saturation optimisés.*

fine avec une solution de $CaCl_2$ (1 N) à une concentration de 150 g/l. Les 4 premiers contacts durent deux heures et le dernier une nuit, sous agitation constante. Ce protocole permet d'obtenir des échantillons saturés au calcium à 93 %.

Une fois le protocole de saturation achevé, les échantillons sont transférés dans des membranes de dialyse et placés dans des bassines d'eau osmosée renouvellées toutes les trois heures jusqu'à obtention d'un test au nitrate d'argent négatif. En moyenne, les échantillons restent deux jours en dialyse. Les membranes sont alors vidées dans des capsules en porcelaine et les échantillons sont séchés dans un évaporateur à 70 $°C$. Les produits obtenus sont récoltés, mélangés puis broyés ensemble au broyeur à anneaux pendant 1 min.

Malgré le soin apporté aux saturations, les teneurs en potassium et magnésium restent détectables (*Tab. 2.11*). Nos résultats montrent que la diminution de ces taux ne sera pas atteinte avec une simple modification des paramètres du protocole. De plus, il faut noter que l'augmentation prononcée des concentrations des solutions saturantes ou des temps de trempage pourrait induire d'autres phénomènes tels que la dégradation de l'argile. L'utilisation de résines échangeuses d'ions pourrait peut être améliorer le rendement.

Bien qu'imparfaits, nous avons choisi d'utiliser ces protocoles sous cette forme puisqu'ils permettent d'obtenir le matériel voulu dans un temps raisonnable et avec un rendement satisfaisant. Nous disposons pour cette étude de 200 g Ca-sm et 200 g Na-sm correctement saturés.

2.4.4 Caractérisation des smectites calciques et sodiques.

Suite à l'application du protocole, les échantillons saturés ont été mélangés et contrôlés. A l'état sec, des DRX, des ATD et des observations au MET permettent conjointement de vérifier l'efficacité des protocoles et de caractériser finement les deux échantillons.

2.4.4.1 Minéralogie de Ca-sm et Na-sm

Chaque échantillon a été analysé par **diffraction de rayons X** sur lames orientées. La distance interfeuillet est de 15,02 $\dot{A}$ pour Ca-sm et seulement 12,59 $\dot{A}$ pour Na-sm. Cet écart s'explique par l'hydratation du cation calcium avec deux couches d'eau qui conduit à un écartement important des feuillets (*Fig. 2.13*). Selon les équations de Scherrer [19], les unités de Na-sm sont plus grandes ($B = 211$ $\dot{A}$) et contiennent plus de feuillets ($N = 17$) que les unités de Ca-sm ($B = 186$ $\dot{A}$ et $N = 12$).

L'**analyse thermique** des poudres sodiques montre un premier pic endothermique symétrique à 92 $°C$ caractéristique de la perte d'eau d'hydratation (4,3 % du poids initial). Un minimum relatif de la courbe est visible vers 484 $°C$ puis deux pics endothermiques apparaissent vers 648 $°C$ et 842 $°C$ liés à la deshydroxylation de la smectite (*Fig. 2.14*). La

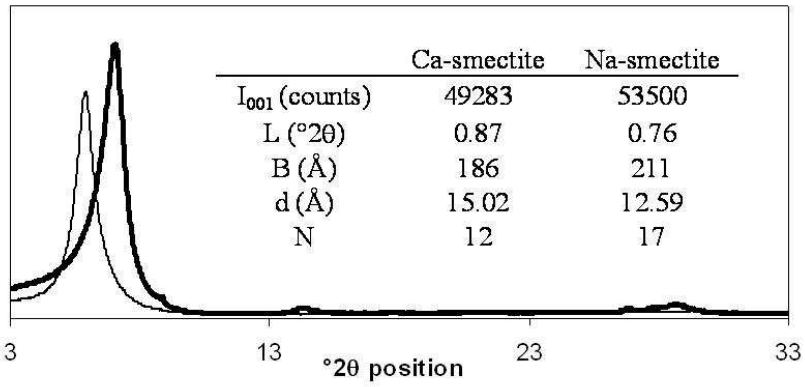


FIG. 2.13 – *DRX sur lame orientée de Ca-sm et Na-sm et paramètres liés au pic principal* d_{001} *: intensité (*I_{001}*(couts)), espacement inter-feuillets* $d(\dot{A})$*, distance angulaire à mi-hauteur* $L(°2\theta)$*, épaisseur* $B(\dot{A})$ *et nombre de plans* N *dans un ensemble cristallin.*

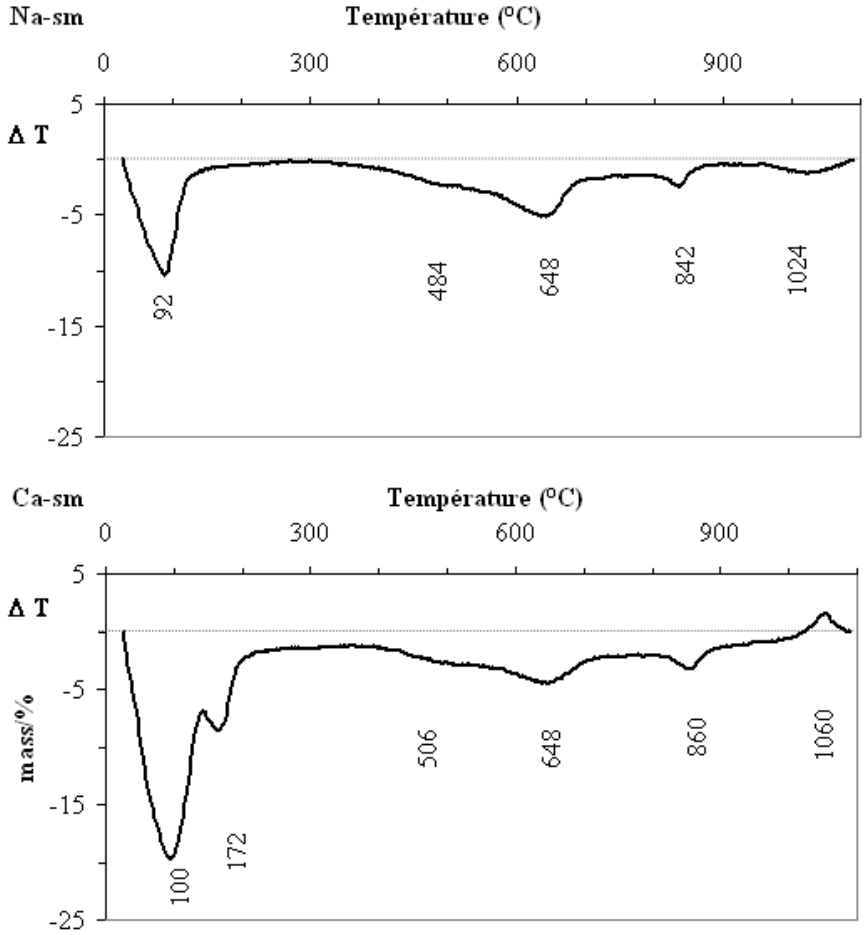


FIG. 2.14 – *Analyses thermiques différenciées de Ca-sm et Na-sm*

poudre calcique contient 14,5 % d'eau d'hydratation. La déshydratation s'opère en deux étapes : une première couche d'eau est évaporée à 100 $°C$ tandis que la seconde, plus réduite, s'évapore à 172 $°C$. Ces deux pics correspondent à des pertes en poids respectivement de 9,7 % et 5,5 %. La forme de ce pic est typique des smectites calciques [87]. Avec l'augmentation de la température on retrouve, comme pour la smectite sodique, une série de pics endothermiques : un minimum relatif à 506 $°C$, un petit pic très évasé à 648 $°C$ et un petit pic prononcé à 860 $°C$. A 1060 $°C$ apparaît un petit pic exothermique, parfois observé lors de l'étude des smectites, et classiquement attribué à une réorganisation structurelle du matériau.

La différence majeure entre les deux poudres provient de la différence d'hydratation du cation saturant. En effet la poudre de Ca-sm contient à température ambiante 15,3 % d'eau divisée en deux couches, Na-sm contient trois fois moins d'eau. Les cations divalents ont une sphère d'hydratation plus importante avec des énergies de liaisons différentes des cations monovalents, ce qui explique ces différences maintes fois décrites.

2.4.4.2 Observation au MET de Ca-sm et Na-sm

Les suspensions de Na-sm séchées sont observées au MET sans utiliser d'ultrasons (*Fig. 2.15*). Les particules dispersées sur la grille sont de tailles variées (0,2 à 1 μm en moyenne). Les particules les plus grossières sont composées de plusieurs feuillets associés sous la forme de flocons (*Fig. 2.15, e, f*). Leur forme est arrondie, proche d'une ellipse en projection plane.

L'espace compris entre les particules grossières est occupé par de nombreuses petites particules (de l'ordre de 10 nm) qui forment un fond continu (*Fig. 2.15, d, f*). Ces petites particules semblent jointives, leur morphologie est asymétrique, on distingue des faces planes et des arêtes en cohérence avec la morphologie en feuillets des argiles.

Les suspensions de Ca-sm observées ont été ultrasonnées, pourtant nous observons des agrégats massifs (plus de 1 μm) de formes irrégulières, isolés sur la grille (*Fig. 2.16* a). Le nombre d'agrégats observé est faible, leur environnement est composé d'eau, très peu de particules infra-micrométriques sont individualisées. La photographie b est un agrandissement de la partie inférieure de l'agrégat observée en a, il contient de nombreux feuillets. La photographie c est un agrandissement de la b, les agrégats sont formés d'éléments très fins de 20 à 50 nm de diamètre.

Les observations MET permettent également d'observer des minéraux non argileux tels que de la philipsite et de petites boules de silice colloïdale. L'extraction de la fraction fine n'a donc pas permis de séparer la smectite de l'ensemble des minéraux accessoires les plus fins présents initialement dans la bentonite.

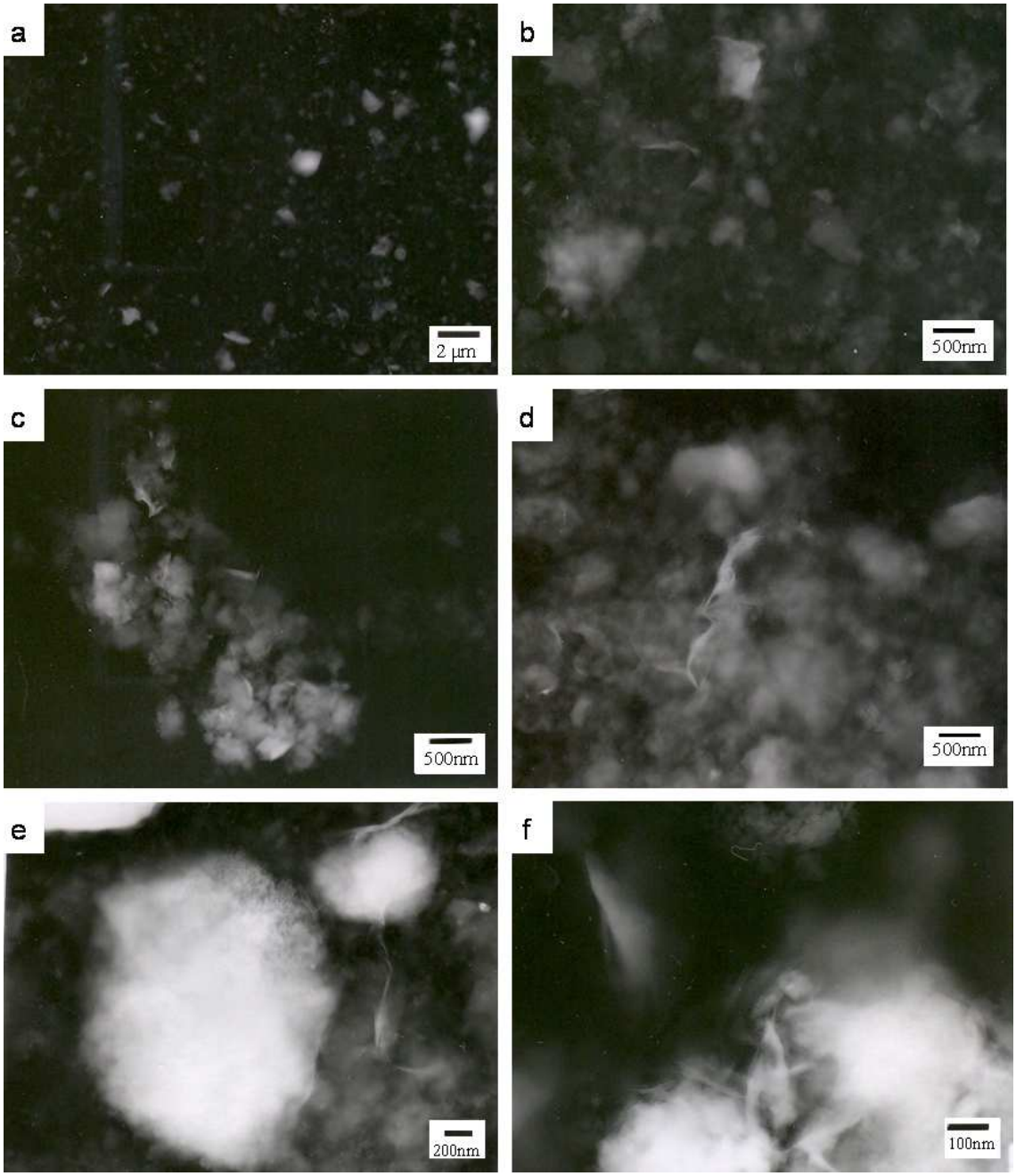


FIG. 2.15 – *Observation MET de suspensions de Na-sm non ultrasonées, séchées 48 h à 50°C. (C. Boissart)*

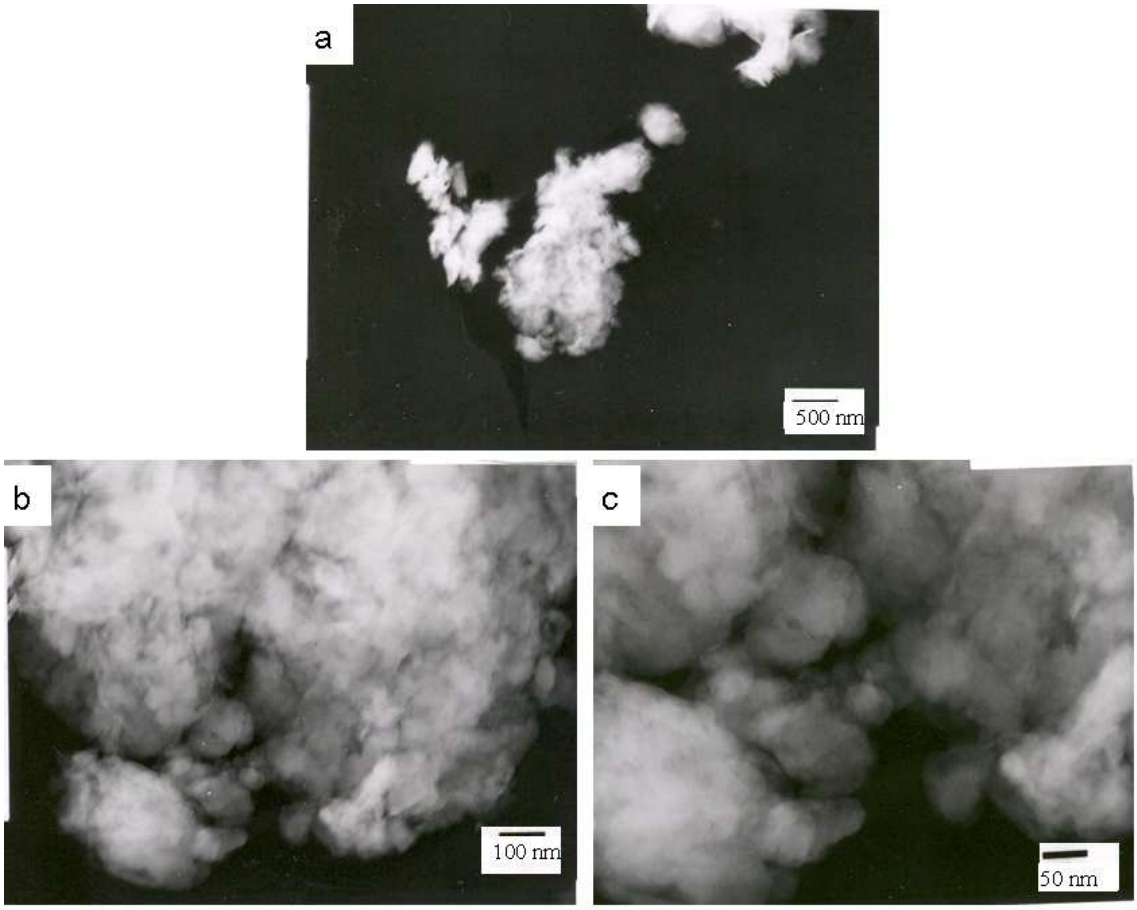


FIG. 2.16 – *Observation MET de suspensions de Ca-sm ultrasonées, séchées 48 h à 50°C. Les photographies a, b et c sont des agrandissements successifs du même agrégat. (C. Boissart)*

2.4.4.3 Gonflement de Ca-sm et Na-sm

Les essais de gonflement réalisés sur les deux échantillons montrent un fort contraste de comportement. Na-sm gonfle au contact de l'eau osmosée pour atteindre en 24 h une occupation de 3,5 cm^3 tandis que Ca-sm n'atteint que 1,1 cm^3. Ainsi, le comportement en eau des deux échantillons est très différent, les propriétés mécaniques seront donc fonction de la saturation des échantillons.

2.5 Conclusion

L'obtention d'une quantité de fraction fine suffisante pour l'étude rhéologique à partir d'une bentonite naturelle est une opération délicate et longue. Le processus d'extraction comporte de nombreuses étapes : depuis le retrait des nodules oxydés, au cartage puis à la séparation par tamisage des particules les plus grossières et enfin à l'extraction par centrifugation de la fraction fine selon un protocole optimisé. Ces étapes successives nous ont permis d'extraire la fraction fine de 8 kg de bentonite brute avec un rendement de 10 %. Les divers essais montrent que la fraction fine contient quelques minéraux de type quartz, feldspath, mica, philipsite et de la silice colloïdale en faible quantité.

La smectite naturelle est calci-magnéso-sodique malgré un environnement ionique principalement sodique (analyse des eaux de dilution). Elle a été efficacement saturée (94 %) avec du sodium ou du calcium. Les deux populations ont des caractéristiques minéralogiques différenciées en accord avec la littérature (ATD, DRX). Leur réactivité dans l'eau (essai de gonflement libre) est contrastée avec une smectite sodique nettement plus gonflante que la smectite calcique. Ce comportement s'explique par une organisation spécifique à chaque population (MET) : les particules des suspensions sodiques se dispersent en entités fines tandis que les particules des suspensions calciques s'assemblent en entités volumineuses dans la suspension.

Nous disposons d'un stock conséquent de chaque population qui sera utilisé pour réaliser les suspensions qui seront étudiées dans la suite de ce travail.

Chapitre 3

Etude multicritère des suspensions diluées.

Sommaire

3.1 Protocoles expérimentaux 89
3.1.1 Préparation des suspensions 89
3.1.2 Granulométrie laser 90
3.1.3 Microscopie Wet STEM 90
3.1.4 Zêtamétrie 90
3.1.5 Rhéométrie 91
3.2 Etude comparative des suspensions homoioniques 91
3.2.1 Taille des particules. 91
3.2.2 Morphologie des particules 93
3.2.3 Potentiel zêtamétrique des suspensions 103
3.2.4 Viscosité des suspensions 104
3.2.5 Evaluation des volumes occupés par les particules 105
3.2.6 Ce qu'il faut retenir 109
3.3 Etude des mélanges bi-ioniques. 111
3.3.1 Minéralogie et répartition des cations 111
3.3.2 Taille des particules 114
3.3.3 Gonflement des poudres 116
3.3.4 Sédimentation des suspensions 118
3.3.5 Viscosité des suspensions 121
3.3.6 Discussion sur le minimum de viscosité 122
3.4 Conclusion 131

L'étude des suspensions de smectite est rendue complexe par leur forte réactivité. Les interactions entre particules et avec l'eau conduisent à la formation d'entités de volumes différents (voir chapitre 1). L'influence de la concentration est majeure sur le comportement, ce chapitre porte sur le domaine dilué dans lequel les particules sont dans leur état le moins contraint.

L'étude rhéologique nécessite un fluide homogène et non sédimenté, ces conditions ne sont remplies qu'à partir de 2 g/l pour notre matériel, sous réserve d'adapter le protocole d'essai. Cependant, certains phénomènes d'interactions peuvent se produire à plus faible concentration. Nous avons donc utilisé au préalable d'autres méthodes telles que la microscopie Wet STEM, la zêtamétrie, la granulomètrie laser, la diffraction de rayons X et les essais de gonflement. Ces méthodes permettent de caractériser les propriétés texturales et structurales des suspensions aux plus faibles concentrations. Elles peuvent toutefois être perturbées par l'anisotropie, la finesse, l'opacité et la flexibilité des feuillets de smectite. Ainsi, chaque méthode a ses propres exigences de concentration et de préparation du matériel. Les essais réalisés à des concentrations voisines pourront être directement confrontés.

Après une brève description des protocoles expérimentaux utilisés dans ce chapitre, nous analyserons séparément les suspensions de smectite homoionique sodiques (Na-sm) et calciques (Ca-sm). Nous pourrons ainsi étudier les propriétés minéralogiques, granulométriques, morphologiques, surfaciques et mécaniques de chaque population. Ces résultats nous permettront d'évaluer les modes de distribution et d'association des feuillets en suspension et la taille des entités formées.

Ensuite, nous nous intéresserons aux suspensions mixtes, issues du mélange des deux poudres. Nous chercherons à déterminer si les formes homoioniques mélangées à divers ratio restent indépendantes ou interagissent en suspension.

3.1 Protocoles expérimentaux

Les méthodes de caractérisation des suspensions diluées comportent chacune leurs limites liées au mode de préparation (*Tab. 3.1*) et aux théories permettant le traitement du signal. Dans les cas de la granulométrie laser et de la zêtamétrie, la détermination des caractéristiques des particules repose sur des hypothèses de colloïdes sphériques, et non de particules fortement anisotropes.

Méthode	Gamme approximative de concentration
Microscopie Wet STEM	0,01 g/l à 0,1 g/l
Zêtamétrie	0,1 g/l
Granulomètre laser	moins de 0,5 g/l
Essai de gonflement	20 g/l
Rhéologie	2 g/l à 60 g/l

TAB. 3.1 – *Gamme de concentration à laquelle peuvent être utilisés chaque méthode.*

Ces techniques ont en commun de fournir des informations caractéristiques d'un milieu dilué. Les principes des appareils utilisés sont décrits dans le chapitre 1, nous présenterons ici uniquement les protocoles expérimentaux qui seront utilisés dans ce chapitre. Les essais de diffraction de rayons X et de gonflement sont décrits dans le chapitre 2.

3.1.1 Préparation des suspensions

Le protocole *référence* consiste à agiter le mélange eau osmosée/poudre pendant 1 min à 11 000 rpm (IKA Ultra-Turrax T25) puis à l'homogénéiser 10 h à 50 rpm et enfin à le laisser au repos 14 h à 20 $°C$ (*Tab. 3.2*). Ce protocole permet d'obtenir des suspensions stables de 10 ml utilisées en rhéométrie. Ces échantillons seront ensuite redilués si nécessaire en fonction de la méthode utilisée (granulomètre laser, microscopie).

D'autres protocoles visant à modifier l'état d'organisation des suspensions ont également été utilisés, notamment lors des essais granulométriques.

Le protocole *hydratation* consiste à homogénéiser 10 h la suspension par agitation rotative (50 rpm) puis à la laisser au repos 14 h à 20 $°C$ (*Tab. 3.2*). Ce protocole très doux permet d'observer l'état d'agrégation naturel des particules. La comparaison de ce protocole avec le protocole *référence* fournit des informations sur l'influence de l'agitation mécanique (ultraturax) sur les tailles des particules.

Le protocole *standard* consiste à ajouter 1,1 ml d'hexamétaphosphate de sodium (102 g/l) à 150 ml de suspension afin de désagréger totalement les feuillets d'argile (*Tab. 3.2*). Ce protocole revient à transformer la saturation naturelle de l'échantillon en une saturation parfaitement sodique. La suspension est ensuite dispersée 1 min aux ultrasons (20 kHz, Bioblock vibra-cell 75041) puis homogénéisée 10 h à 50 rpm et enfin laissée au repos 14 h à 20 $°C$. Ce protocole, couramment utilisé dans la littérature, permet de déterminer la granulométrie des échantillons après leur désagrégation par action chimique. La comparaison de ce protocole avec le protocole *référence* permet d'observer l'influence de la saturation calcique sur l'état d'agrégation.

Protocole		
Hydratation	**Référence**	**Standard**
	1 *min* ultraturax	défloculant 1 *min* ultrasons
10 *h* d'hydratation 50 *tr/min*		
14 *h* d'hydratation au repos		

TAB. 3.2 – *Tableau récapitulatif des trois modes de préparation des suspensions pour les essais de granulométrie laser.*

3.1.2 Granulométrie laser

Les tailles des unités ont été mesurées à l'aide d'un granulomètre laser Malvern Metasizer IP équipé d'une lentille de 45 mm. Chaque essai est précédé d'un blanc sur l'eau osmosée contenue dans l'homogénéisateur.

Les suspensions préalablement préparées (selon le protocole *hydratation*, *référence* ou *standard*) sont diluées dans le circuit d'eau du granulomètre jusqu'à l'obtention d'une concentration optimale pour l'appareil (environ 0,5 g/l). Le circuit d'eau est équipé d'un mélangeur qui permet la bonne dispersion de la suspension, deux essais consécutifs sont effectués sur chaque suspension.

3.1.3 Microscopie Wet STEM

Les suspensions homoioniques sont préparées suivant le protocole *référence* (*Tab. 3.2*) puis laissées au repos une semaine. Préalablement à l'observation, les suspensions sodiques sont diluées afin d'atteindre les conditions optimales de transparence pour la visualisation (environ 0,1 g/l). Une goutte de suspension est placée sur la grille puis maintenue en température et en pression dans la chambre environnementale.

Les photographies numériques sont traitées à l'aide du logiciel NIS (Nikon). Les particules sont approximées par des ellipses de grand axe a et de petit axe b, afin de calculer leurs surfaces ($S = \pi\ a\ b$). Une répartition statistique de largeur de classe 1 μm est établie puis l'histogramme de répartition est lissé en utilisant un panneau glissant sur 5 classes. Ce lissage améliore la probabilité de remplissage des classes les moins peuplées.

3.1.4 Zêtamétrie

Le potentiel zêtamétrique est déterminé à l'aide d'un zetasizer 2000 (Malvern) sur une gamme de pH de 3 à 10 pour des suspensions diluées (0,1 g/l). La conductivité des suspensions a été ajustée à 5 mS à l'aide de solutions de $NaCl$ pour Na-sm et de $CaCl_2$ pour Ca-sm.

La tension utilisée pour chaque suspension a été déterminée par des tests successifs jusqu'à l'obtention d'un pic unique de largeur faible et constante (1,6 mV) et d'une reproductibilité suffisante (écart inférieur à 1,5 mV pour 5 mesures). Le bon amortissement des franges permet également de confirmer le choix du voltage. Nous avons utilisé une tension de 150 mV pour Na-sm et de 130 mV pour Ca-sm.

3.1.5 Rhéométrie

Les mesures rhéologiques sont effectuées avec un rhéomètre à contrainte imposée Gemini HR (Malvern Instrument). Les suspensions d'argiles (10 ml) de 2 g/l à 60 g/l sont préparées selon le protocole de *référence* (*Tab. 3.2*). Les courbes d'écoulement sont obtenues en géométrie à plans parallèles sablés (diamètre : 40 mm, entrefer : 500 μm, aspérité : 5-10 μm). Cette géométrie nous a permis de réaliser de nombreux essais comparatifs avec peu de smectite.

Deux protocoles de mesure ont été adoptés. Le premier, adapté aux suspensions les plus diluées, est réduit en temps et en gamme de vitesse afin d'éviter respectivement tout phénomène de sédimentation et les instabilités secondaires. L'essai de 7 min consiste à imposer 20 paliers de vitesses de cisaillement croissants de 0,1 s^{-1} à 150 s^{-1}. Chaque palier comporte 15 s d'attente de l'établissement de la vitesse et 5 s d'intégration. Pour minimiser la durée de l'essai, aucun précisaillement ni temps d'attente n'ont été appliqués.

Le second, adapté aux suspensions les plus visqueuses, comprend un précisaillement à 100 s^{-1} imposé avant chaque essai pendant 60 s et suivi par une période de repos de 180 s afin de mettre la suspension dans un état structurel de référence. L'essai, d'une durée de 40 min, est constitué de 50 paliers de vitesse de cisaillement de 20 s (15 s d'attente et 5 s d'intégration) qui se succèdent par valeurs croissantes puis décroissantes de 10^{-3} s^{-1} à 500 s^{-1}.

Deux essais successifs sont réalisés sur le même échantillon afin de s'assurer que les effets de la sédimentation et du séchage sont négligeables sur le résultat.

3.2 Etude comparative des suspensions homoioniques

Dans cette partie, nous présenterons les caractéristiques granulométriques, morphologiques et rhéologiques de suspensions calciques et sodiques homoioniques. L'objectif est d'évaluer la taille et l'occupation volumique de chaque population prise individuellement.

3.2.1 Taille des particules.

La granulométrie des particules en suspension est fonction du temps d'hydratation et de l'énergie de malaxage des suspensions. Les courbes (*Fig. 3.1*) et les indices granulométriques (*Tab. 3.3*) de chaque population sont reportés en fonction du protocole de préparation.

Preparation	Hydratation		Référence		Standard	
Echantillon	*Na-sm*	*Ca-sm*	*Na-sm*	*Ca-sm*	*Na-sm*	*Ca-sm*
M	1,37	28,30	1,33	13,58	1,23	1,58
Me	1,10	11,81	1,12	7,33	0,91	1,37
S_0	1,15		1,11		1,10	1,28

TAB. 3.3 – *Tableau récapitulatif des indices granulométriques caractéristiques des courbes présentées en Fig. 3.1 : moyenne (M), médiane (d_{50}=Me), indice de classement (S_o : sorting).*

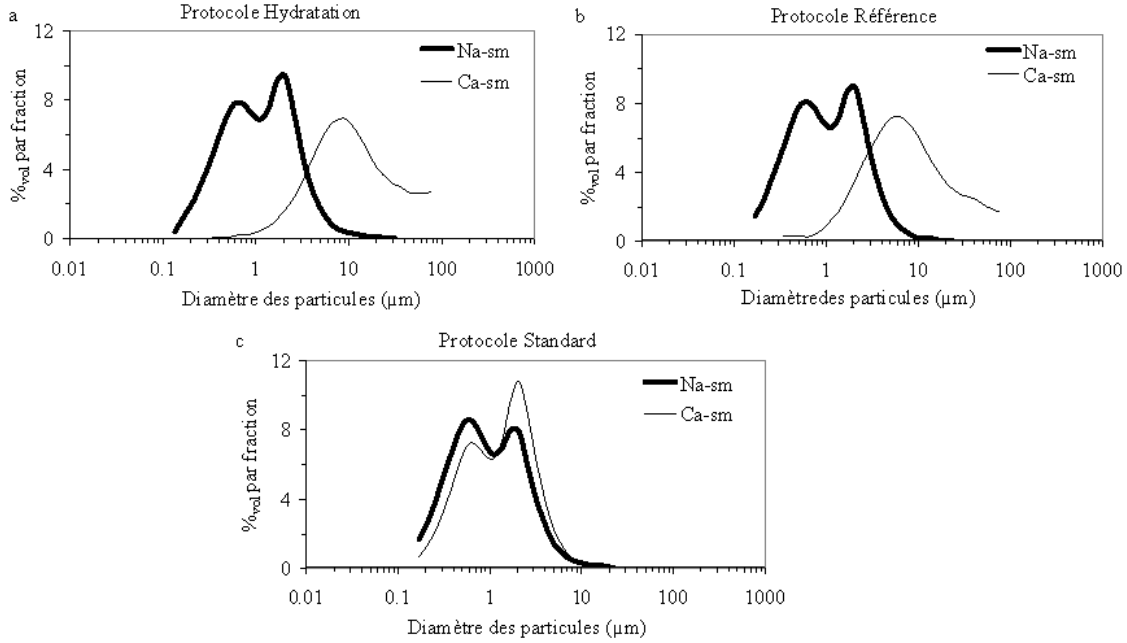


FIG. 3.1 – *Répartition des tailles des unités obtenues par granulométrie laser sur des suspensions de Na-sm et Ca-sm pour les protocoles de préparation hydratation (a), référence (b) et standard (c).*

La granulométrie des **entités sodiques** en suspension diluée est quasiment indépendante du protocole de préparation. Les courbes sont bimodales avec un premier pic à 0,6 μm et un second à 2,1 μm. Le rapport d'importance entre les deux pics évolue faiblement. Ainsi, la simple hydratation des particules (protocole *hydratation*) est suffisante pour obtenir un état de désagrégation comparable à celui obtenu lors de l'utilisation d'un traitement chimique (protocole *standard*). Les indices granulométriques reflètent la similarité des résultats obtenus avec cependant une légère évolution vers un affinement des particules (diminution de M et M_e) lors du protocole *standard* (*Fig. 3.3*).

Les **suspensions calciques** sont constituées d'entités grossières. Lors de l'application du protocole *hydratation*, la distribution granulométrique est composée d'un premier pic à 7,7 μm et d'une forte part d'entités grossières : 16 % des entités font plus de 70 μm. La fin de la courbe est en limite de détection de la lentille du granulomètre, sa position et sa forme exacte ne peuvent donc pas être obtenues avec exactitude. L'indice S_o s'appuie sur la valeur de d_{95}, hors de la limite de détection, cet indice ne sera donc pas déterminé.

L'application du protocole *référence* réduit considérablement la quantité d'entités grossières : 6 % des entités font plus de 70 μm. L'application d'une agitation est efficace pour détruire les entités de plus de 200 μm mais insuffisante pour détruire les entités d'environ 8 μm (*Fig. 3.3*). En l'absence de défloculant (protocole *hydratation* et *référence*), les feuillets saturés au calcium s'associent en cristallites pouvant atteindre plus de 100 μm.

L'utilisation du défloculant (protocole *standard*) conduit à une évolution très importante du spectre vers les petites tailles. Les entités grossières se disloquent en entités plus

fines à distribution bimodale : 0,6 μm et 2,1 μm. Les modes granulométriques sont similaires, à un décalage des proportions relatives près, à ceux obtenus pour Na-sm. Ce résultat est logique puisque l'utilisation d'hexaméthaphosphate de sodium revient à saturer l'échantillon au sodium, il permet de vérifier que la granulométrie initiale des deux échantillons est identique.

Les particules délaminées par traitement chimique et ultrasons montrent toujours une distribution bimodale, la suspension est donc bipopulée. Cette observation peut s'expliquer soit par la persistance d'entités grossières, non détruites par l'agitation mécanique ni par l'action de défloculant, soit par l'existence dans la bentonite de deux tailles de particules.

Les résultats obtenus par granulométrie laser sont relatifs à des fractions volumiques de sphères alors que nos particules sont plutôt assimilables à des disques. Nous avons donc traduit les courbes granulométriques précédentes en surface de plans équatoriaux correspondants (*Fig. 3.2*).

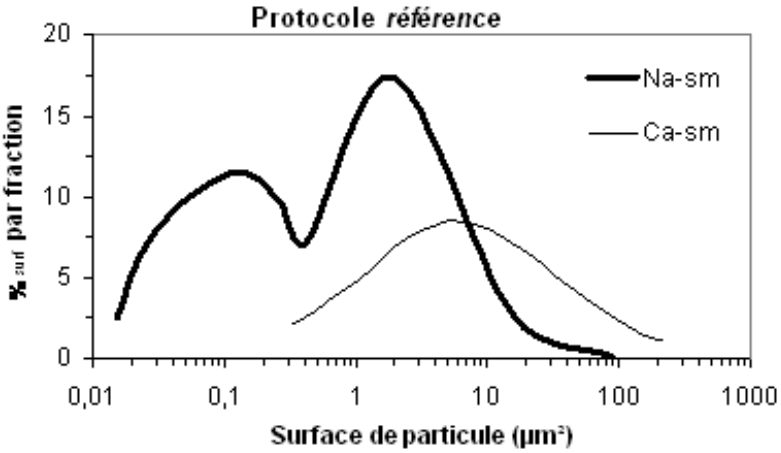


FIG. 3.2 – *Répartition en surface de plans équatoriaux équivalent des entités.*

La transformation des courbes granulométriques permet de réduire la sur-représentation des particules grossières du fait de leur taille. Ce traitement confirme la répartition bimodale des particules sodiques ayant des surfaces de 0,1 μm^2 ou 2 μm^2. Les bornes de la courbe s'étendent de 0,02 μm^2 à 80 μm^2. Les particules calciques sont nettement plus grossières avec un mode centré sur 6 μm^2. La courbe très évasée (0,3 μm^2 à 300 μm^2), caractérise une grande diversité des particules et agrégats en suspension.

3.2.2 Morphologie des particules

3.2.2.1 Description des photographies acquises au Wet STEM

Les **unités sodiques** en suspension (0,1 g/l) occupent tout l'espace disponible (*Fig. 3.4*, a). Rappelons que ces observations traduisent la projection dans un plan d'une suspension tridimensionnelle, ce qui peut renforcer cette perception d'occupation totale de l'espace. Quelques entités grossières (2 μm) en forme de sphères (e) ou de rubans plus ou moins scindés (c, f) viennent se superposer à ce fond continu. Certaines particules semblent former un halo autour des particules grossières (d).

La dilution des suspensions (0,01 g/l) permet une meilleure observation des tailles des particules en suspension. De très nombreuses particules sont toujours visibles et occupent encore l'intégralité de la surface (*Fig. 3.5*). La taille des entités a diminué, elle ne dépasse que rarement le micromètre. On retrouve une diversité de taille (c) qui pourrait expliquer la granulométrie bipopulée des suspensions. Quelques entités superposées au fond continu apparaissent sous la forme de pétales souples (g, h) ou de rubans scindés (e, f). La dicotomisation des entités en rubans rappelle le modèle de Weiss et Frank [147]. Les formes en *pétale* peuvent être :

- composées de plusieurs feuillets dont les limites ne sont pas visibles sur ces photographies,
- constituées de feuillets uniques, il s'agirait alors d'une seconde famille de smectite.

Au contraire des unités sodiques, les **unités calciques** s'agrègent ponctuellement en entités d'environ 2 μm (*Fig. 3.6*, b, d et f) pouvant atteindre 20 μm exceptionnellement (a). Les entités ont des morphologies très différentes allant de l'ellipsoïde lisse (d) au flocon de forme très irrégulière (f). Les flocons sont parfois connectés entre eux (b). Ces ensembles riches en particules jouxtent de larges espaces uniquement occupés par de l'eau (a, c).

Afin de détruire les grosses entités nous avons dispersé les suspensions aux ultrasons (4 min). Des entités de forme irrégulière de plus de 2 μm sont toujours visibles (*Fig. 3.7*, b). De nombreux flocons d'environ 2 μm sont dispersés dans la suspension (a, c). Malgré le traitement aux ultrasons, les particules ont toujours une distribution hétérogène, de grands espaces sont uniquement occupés par de l'eau (f), les ellipsoïdes détectés précédemment n'ont pas été ré-observés.

Des minéraux de type philipsite sont visibles au sein des suspensions (*Fig. 3.3*).

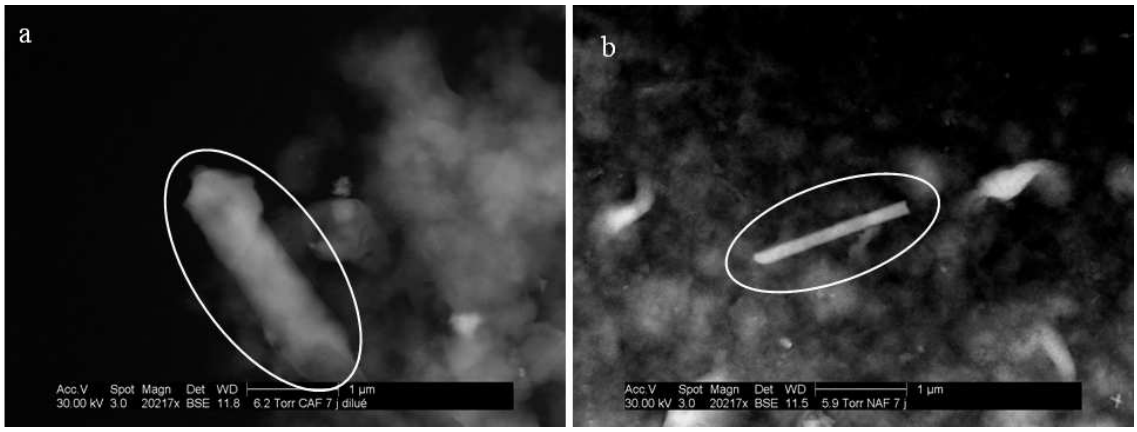


FIG. 3.3 – *Observation de philipsite lors de l'étude au Wet STEM des suspensions de Ca-sm (a) et de Na-sm (b)(Photo A. Bogner et G. Thollet).*

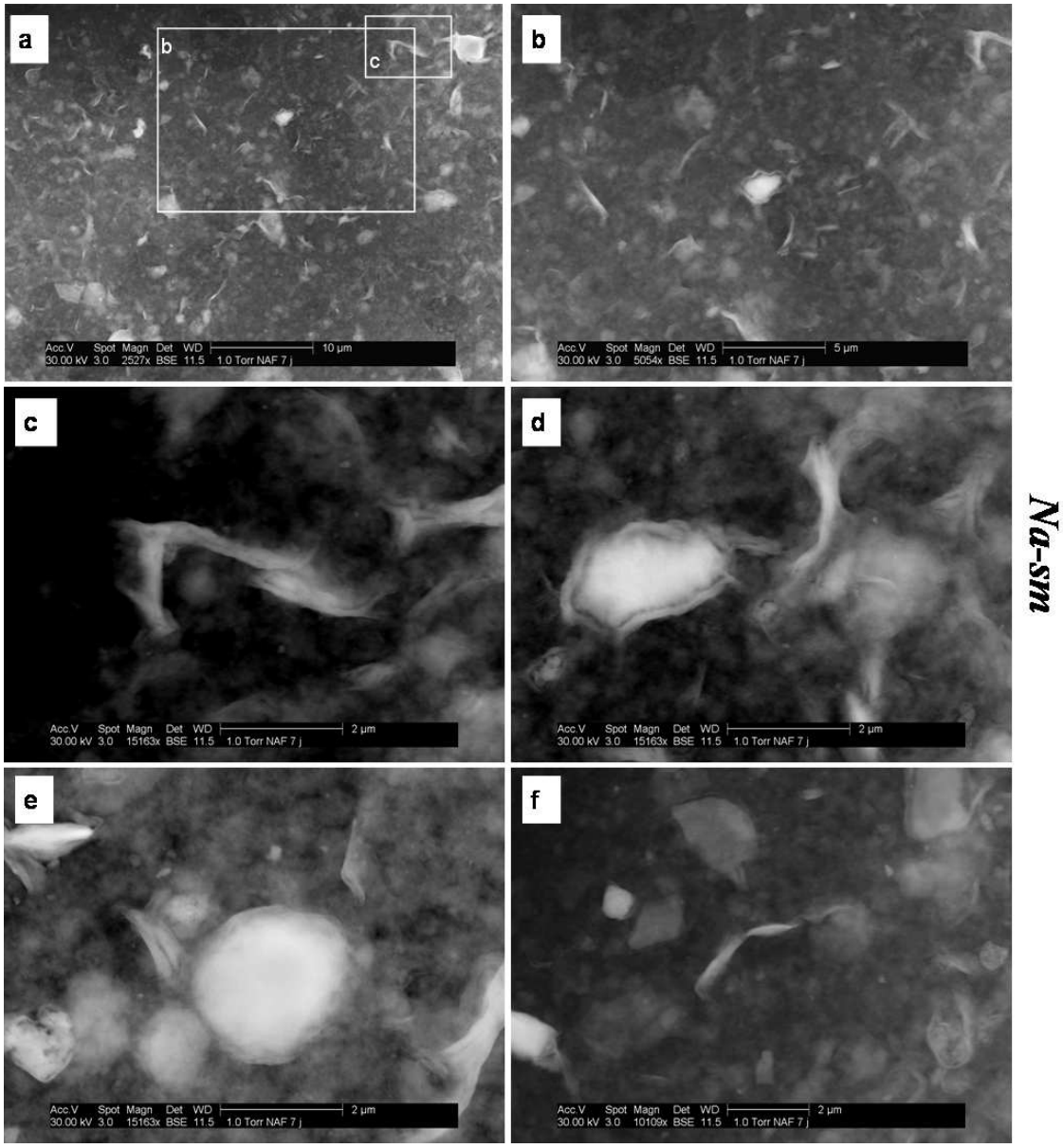


FIG. 3.4 – *Images obtenues au Wet STEM sur des suspensions de Na-sm à environ 0,1 g/l(Photo A. Bogner et G. Thollet).*

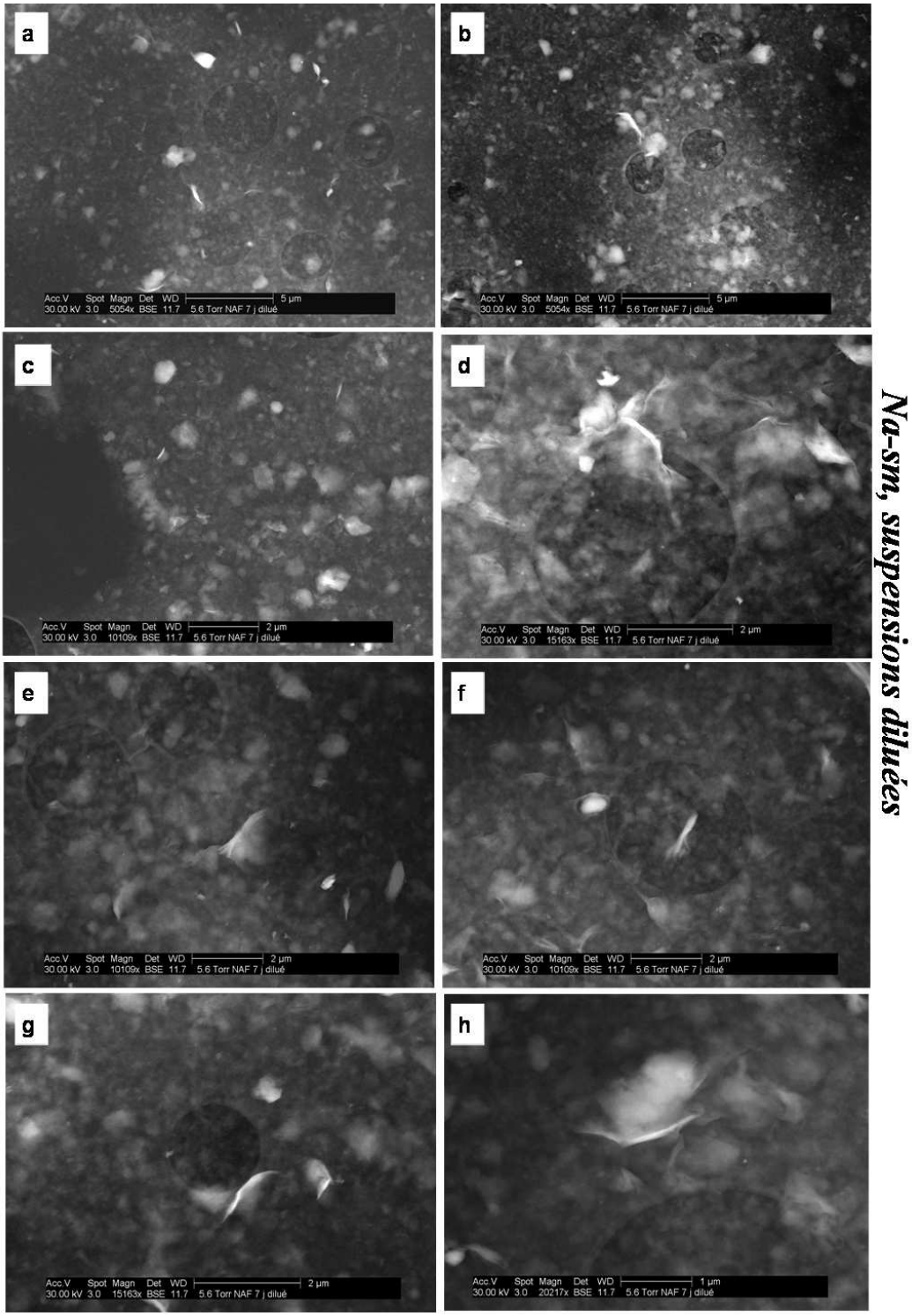


FIG. 3.5 – *Images obtenues au Wet STEM sur des suspensions de Na-sm après dilution de la suspension (environ 0,01 g/l)(Photo A. Bogner et G. Thollet).*

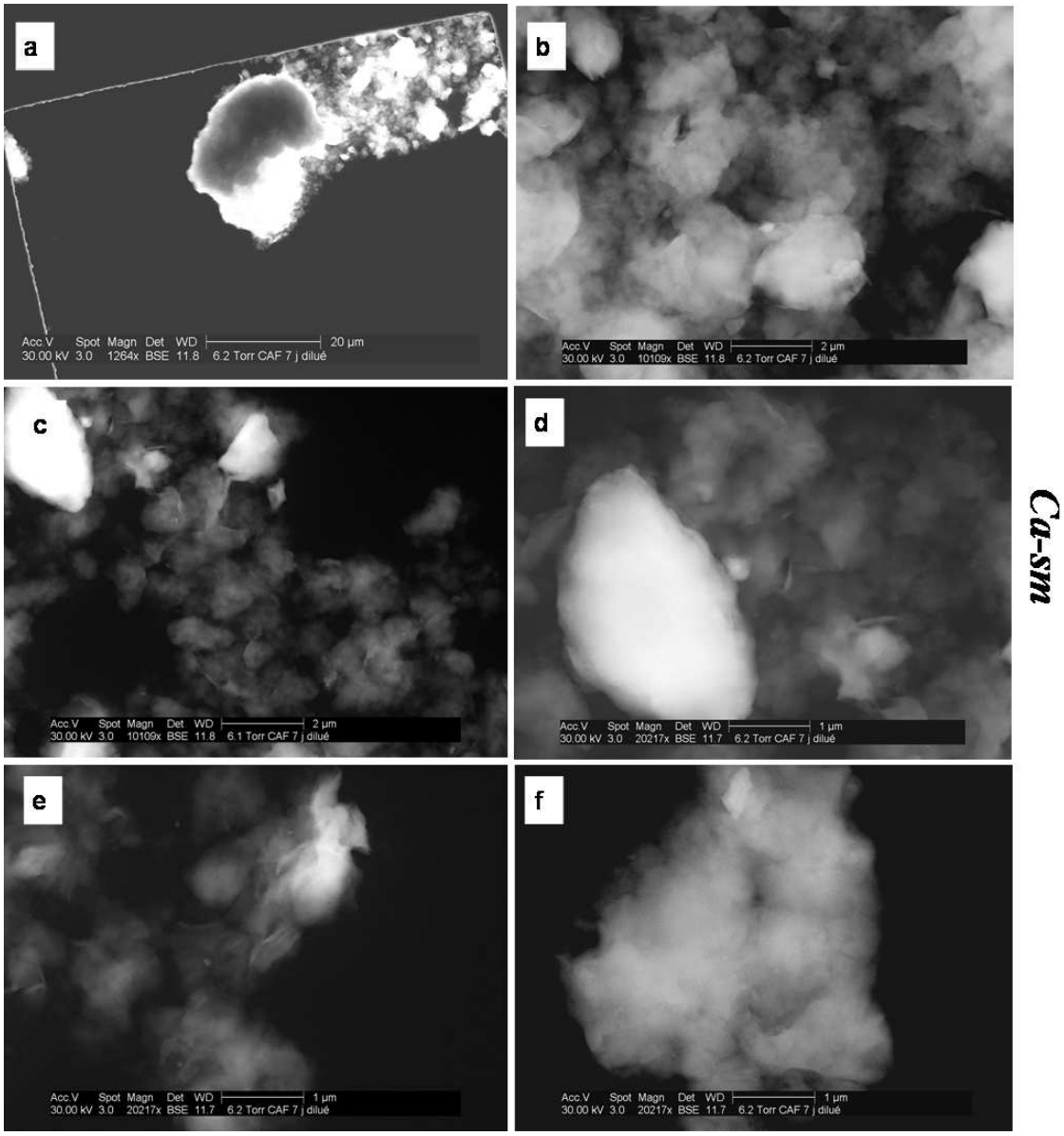


FIG. 3.6 – *Images obtenues au Wet STEM sur des suspensions de Ca-sm non ultrasonnées (0,1 g/l)(Photo A. Bogner et G. Thollet.*

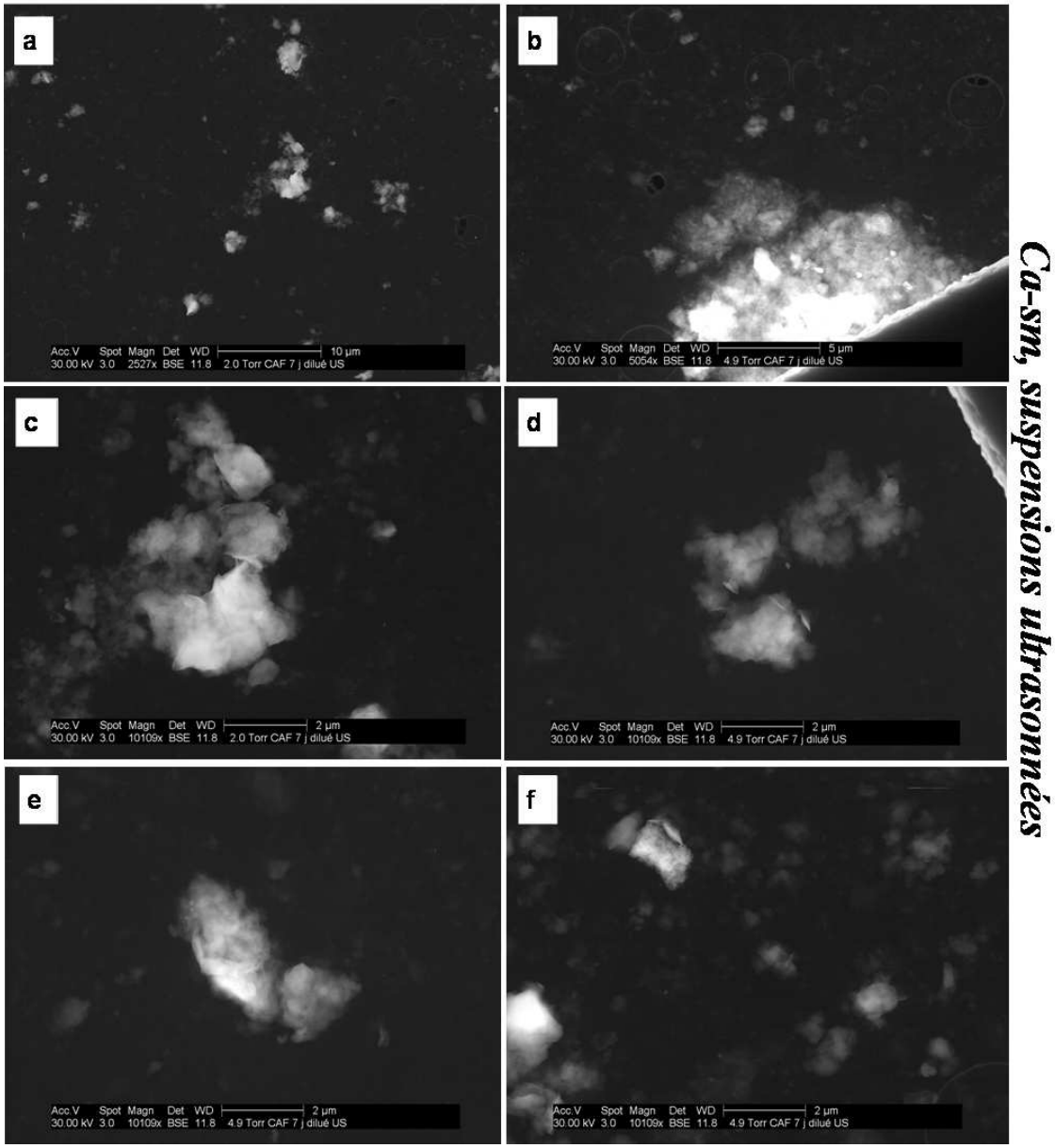


FIG. 3.7 – *Images obtenues au Wet STEM sur des suspensions de Ca-sm après traitement aux ultrasons (0,1 g/l)(Photo A. Bogner et G. Thollet).*

3.2.2.2 Estimation de la géométrie des particules

Les dimensions des entités en suspension ne peuvent être acquises que sur des suspensions très diluées afin d'éviter les perturbations dues aux liaisons inter-entités et aux superpositions. Dix images de suspensions calciques diluées et ultrasonnées et dix images de suspensions sodiques diluées ont été analysées à l'aide du logiciel NIS. Chaque particule est assimilée à une ellipse dont on mesure les axes pour en calculer la surface. Nous avons mesuré 500 unités de Na-sm et 300 unités de Ca-sm sur les 10 photographies de chaque population.

Les mesures sont perturbées par l'organisation des entités et leur position dans l'espace, rappelons que notre vue est bidimensionnelle. Par exemple, les tailles mesurées des entités de type *pétales* seront inférieures à leurs tailles réelles. On peut supposer que certaines petites entités sont également ondulées, donc sous-estimées. Plus généralement, la simple inclinaison des entités dans la suspension produit une surface projetée nettement inférieure à la taille réelle de l'entité.

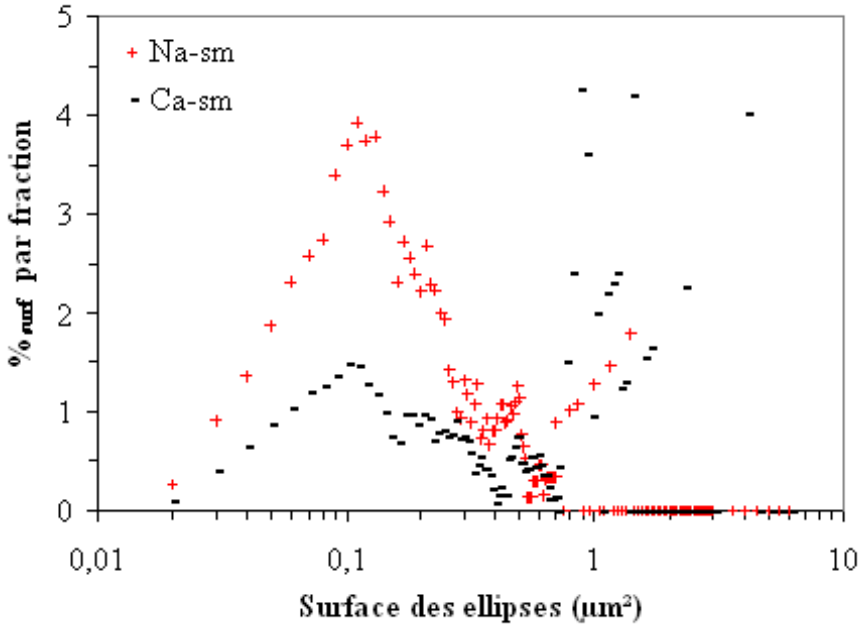


FIG. 3.8 – *Histogramme de répartition des mesures et répartition de la contribution surfacique de chaque classe pour Na-sm et Ca-sm.*

La surface moyenne des **unités sodiques** est évaluée à 0,13 μm^2 avec une faible dispersion : de 0,035 μm^2 (d_{10}) à 0,31 μm^2 (d_{90}) (*Fig. 3.8*). On retrouve ici le premier pic des résultats de granulométrie laser rapportés en surface des plans équatoriaux (*Fig. 3.2*). Les suspensions sodiques sont composées de particules extrêmement fines, dont la surface mesurée est majoritairement inférieure à 0,81 μm^2. Quelques particules plus grosses sont détectées mais ne dépassent jamais les 2 μm^2.

Cadene *et al.* [20] ont observés une montmorillonite sodique MW-80 à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) couplé à de la spectroscopie par corrélation de photons

(PCS). Leurs résultats révèlent la présence de deux populations de smectites de taille très différentes : 320-400 nm de long sur 250 nm de large pour la plus grande et 65 nm de long et 35 nm de large pour la plus petite. Soit des surfaces de 0,251 μm^2 à 0,314 μm^2 et 0,007 μm^2 très proches de nos résultats.

Les surfaces des **unités calciques** varient de 0,04 μm^2 (d_{10}) à 0,8 μm^2 (d_{90}), la valeur moyenne est de 0,32 μm^2 (*Fig. 3.8*). Les courbes sont très étalées, de nombreuses grosses entités (> 1 μm^2) sont détectées.

Les courbes des contributions surfaciques obtenues au Wet STEM sont différentes des courbes obtenues au granulomètre laser (*Fig. 3.2*). Plusieurs points peuvent expliquer ces différences :

- notre observation est une projection, ce qui réduit fortement les dimensions des particules inclinées par rapport à l'horizontale,
- la concentration des suspensions lors des observations est 50 fois plus faible que lors des essais granulométriques pour Na-sm et 5 fois plus faible pour Ca-sm,
- les ultrasons utilisés sur les suspensions de Ca-sm avant les observations ont pu affiner les entités,
- les agrégats qui apparaissent comme des entités uniques au granulomètre laser ont pu être dissociés lors de la mesure directe des particules.

3.2.3 Potentiel zêtamétrique des suspensions

Le potentiel zêtamétrique donne des informations sur l'environnement électro-cinétique des particules en suspension. Nos résultats (*Fig. 3.9*) sont en accord avec la littérature [142] [135] : le potentiel zêtamétrique est négatif sur toute la gamme de pH et aucun point isoélectrique n'est observé. Les suspensions étudiées sont de type répulsives.

Le potentiel zêtamétrique obtenu pour les suspensions de Ca-sm a une valeur absolue plus faible que pour les suspensions de Na-sm, ce qui s'explique par la différence de valence des ions compensateurs. La faible valeur absolue du potentiel de Ca-sm indique que ces particules auront plus de facilité à se rapprocher les unes des autres que les particules de Na-sm.

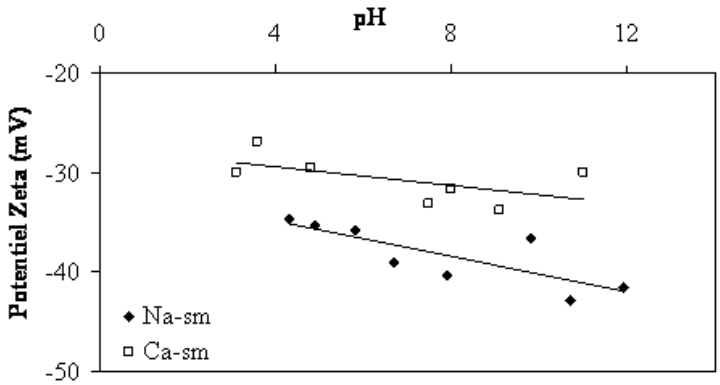


FIG. 3.9 – *Evolution du potentiel zêtamétrique pour des suspensions de Ca-sm et Na-sm en fonction du pH de la suspension.*

La détermination du potentiel zêtamétrique pour des suspensions de smectites se heurte à de nombreuses difficultés. Les feuillets, même à forte dilution sont assemblés en entités assez grossières, spécialement pour les suspensions calciques (Wet STEM). Au sein de la cellule, la trajectoire de ces entités massives est perturbée par leur sédimentation. Le potentiel ainsi déterminé peut être faussé.

De plus, la granulométrie laser et le Wet STEM montrent que les suspensions sont polydisperses même dans le cas de suspensions homoioniques à faible concentration. Le potentiel zêtamétrique est une mesure globale sur l'ensemble de la suspension, il intègre donc le déplacement de toutes les tailles de particules en une seule valeur.

Du fait de ces incertitudes, l'utilisation de la zêtamétrie sur des matériaux de taille micrométrique s'est encore peu développée. Il semble pourtant être un indicateur performant de l'évolution des potentialités d'interaction entre particules (floculation) pour les composés chimiques monodisperses, monominéraux et nanométriques avec la variation du pH.

3.2.4 Viscosité des suspensions

Les rhéogrammes obtenus à faible concentration pour Na-sm et Ca-sm sont représentés en *Fig. 3.10*. Les suspensions Na-sm sont newtoniennes aux concentrations inférieures ou égale à 30 g/l. La viscosité des suspensions augmente régulièrement avec la concentration pour atteindre 3,34 $mPa.s^{-1}$. A partir de 40 g/l, les suspensions ont un comportement rhéofluidifiant. Les viscosités de Ca-sm aux faibles concentrations (de 2 g/l à 10 g/l) sont à peine supérieures à la viscosité de l'eau et les variations sont dans la marge d'erreur de la mesure. La viscosité augmente faiblement de 12 g/l à 20 g/l et dès 30 g/l le régime rhéofluidifiant est atteint malgré une très faible viscosité à cisaillement nul (pente à l'origine de 1,8 $mPa.s^{-1}$).

La rhéofluidification des suspensions peut s'expliquer par l'orientation, la déformation ou la désagrégation des unités structurelles en suspension sous l'effet des forces hydrodynamiques. Selon les résultats obtenus précédemment, les particules Na-sm occupent une grande surface. Dans ce cas, le passage du régime newtonien à rhéofluidifiant non thixotrope peut s'expliquer par l'orientation (l'alignement) des particules dans le sens de l'écoulement du fait de la gêne inter-particulaire (forte viscosité) et des forces hydrodynamiques.

Ca-sm est composé d'entités volumineuses pluri-feuillets espacées dans la suspension, leur probabilité de collision est donc faible. La rhéofluidification des suspensions peut s'expliquer par la déformation dans le sens de l'écoulement principalement sous l'effet des forces hydrodynamiques.

On définit la grandeur $\eta^* = \eta_0/\eta_{eau}$ où η_0 est la pente du rhéogramme à l'origine (viscosité à cisaillement nul). et η_{eau} est la viscosité du fluide suspendant (eau osmosée). Lorsque le fluide est newtonien η^* n'est autre que la viscosité relative η_r. Pour chaque population, η^* augmente de façon exponentielle avec la concentration (*Fig. 3.11*).

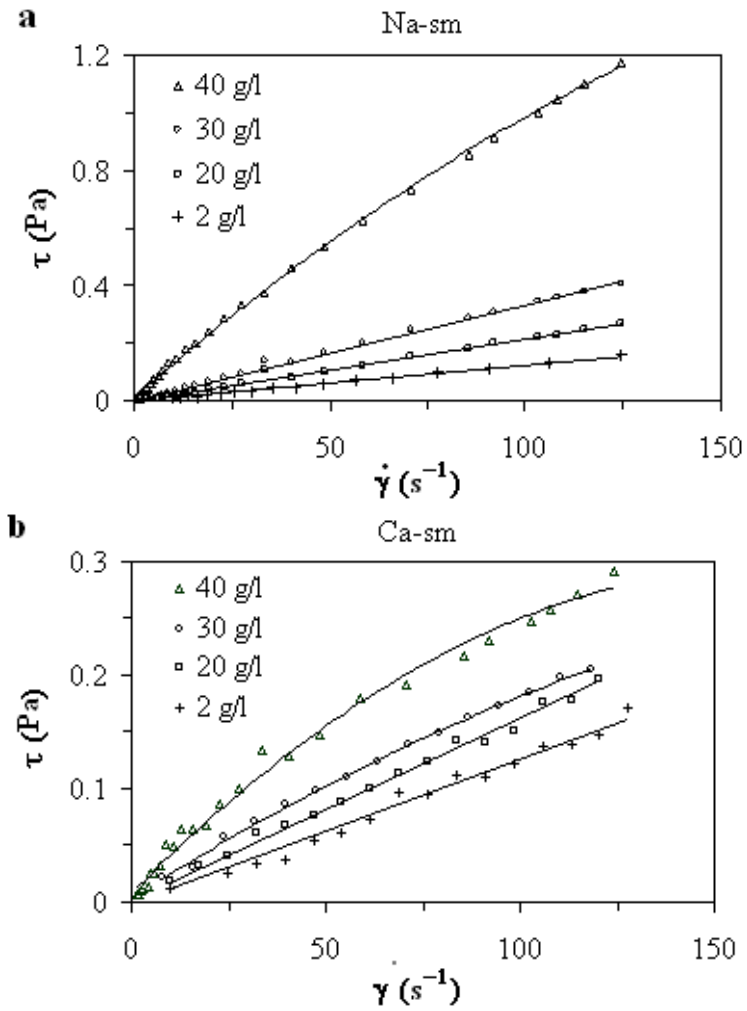


FIG. 3.10 – *Rhéogrammes obtenus pour Na-sm (a) et Ca-sm (b) à quatre concentrations (2 g/l, 20 g/l, 30 g/l et 40 g/l).*

3.2.5 Evaluation des volumes occupés par les particules

Dans le cas des matériaux non réactifs (billes de verre), le calcul de la fraction d'occupation volumique est simple, il est directement lié à la masse des matériaux mis en suspension et à leur densité. Cette fraction volumique n'évolue pas durant l'expérience (*Eq. 3.1*).

$$\phi = \frac{1}{1 + \frac{\rho_S \ m_E}{\rho_E \ m_S}} \tag{3.1}$$

Où ϕ est la fraction volumique, ρ est la masse volumique (g/cm^3) et m est la masse du constituant (g). Les indices S et E font respectivement référence au solide en suspension et à l'eau (liquide suspendant).

Dans le cas des matériaux réactifs (ciments, argiles) où des phénomènes d'hydratation se produisent, l'évaluation de la fraction volumique n'est pas directement liée à la densité sèche du matériau.

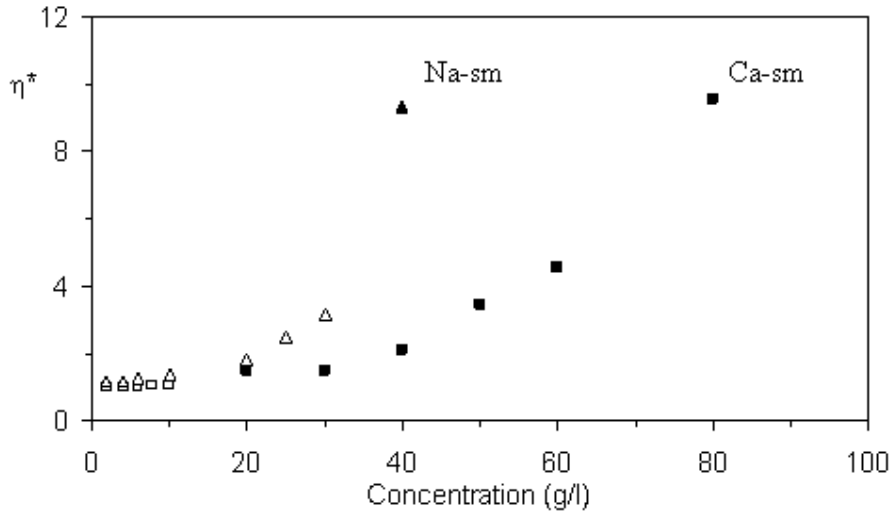


FIG. 3.11 – *Evolution de η^* en fonction de la concentration pour des suspensions de Na-sm (▲) et Ca-sm (■). Les formes creuses (△ □) correspondent aux cas où $\eta^* = \eta_r$.*

La littérature propose plusieurs équations reliant la viscosité relative (η_r) à la fraction volumique d'occupation des particules (ϕ). La première a être établie fut celle d'Einstein (*3.2*), elle ne s'applique qu'à des suspensions très diluées de sphères monodisperses :

$$\eta_r = 1 + \kappa\ \phi_h \tag{3.2}$$

Le coefficient de Simha κ est un facteur de forme généralement fixé à 2,5 pour des particules sphériques mais il augmente avec l'ellipticité des particules.

Dans notre cas, le volume de solide initial est hydraté (eau interfeuillets et développement de la double couche), le matériau gonfle. La fraction volumique évolue, elle correspond à la somme des volumes occupés par les feuillets entourés de leur double couche (ddl) et de l'eau éventuellement piégée lors de leur association en entités volumineuses, nous l'appellerons alors fraction volumique hydratée (ϕ_h).

Selon la littérature et les résultats précédents, les **suspensions sodiques** sont proches d'un état monofeuillet, les particules ont donc une grande extension latérale et une faible épaisseur. Selon Güven [56], les particules plates ayant un rapport longueur/épaisseur de 50 à 100 ont un facteur κ compris entre 30 et 70. Nous adopterons une valeur intermédiaire de $\kappa = 50$ pour Na-sm.

Les **suspensions calciques** sont constituées d'entités pluri-feuillets dès les plus faibles concentrations. Les visualisations Wet STEM montrent que les particules sont assimilables à des ellipsoïdes aplatis de rapport d'ellipticité (ψ) de 2 à 3. Selon la formule de Kuhn et Kuhn (*Eq. 3.2*) [76] [56], pour ce type d'entités, κ est compris entre 2,9 et 3,7. Nous adopterons une valeur intermédiaire de $\kappa = 3,3$ pour Ca-sm.

$$\kappa = \frac{5}{2} + \frac{32}{15\ \pi}\left(\frac{1}{\psi} - 1\right) - 0,628\left[\frac{1-\psi}{1-0,075\ \psi}\right] \tag{3.3}$$

L'évolution exponentielle de η^* en fonction de la concentration (*Fig. 3.11*) suggère d'utiliser la loi de Krieger-Dougherty (Eq. 3.4) pour discuter du développement de la fraction volumique des smectites et de l'évolution de la fraction volumique d'empillement.

$$\eta^* = \left(1 - \frac{\phi_h}{\phi_m}\right)^{-\alpha} \tag{3.4}$$

ϕ_m est la fraction volumique d'empilement maximum et $\alpha = \kappa\ \phi_m$, α est généralement compris entre 1,5 et 2. Pour cette analyse nous utiliserons une valeur couramment utilisée de $\alpha = 2$ [119].

On peut noter que la relation d'Einstein peut être considérée comme un développement limité au premier ordre de la relation de Krieger-Dougherty, ce développement est tout à fait satisfaisant dès lors que ϕ_h/ϕ_m reste petit devant 1.

La mesure de la viscosité et l'utilisation de la loi de Krieger Dougherty permettent de remonter au rapport ϕ_h/ϕ_m. On peut vraisemblablement supposer que pour chaque espèce, la fraction volumique d'occupation ϕ_h est proportionnelle à la concentration massique C ($\phi_h = f\ C$). Le facteur de proportionnalité f est un paramètre qui dépend du gonflement, du mode d'association des feuillets et du volume d'eau piégé dans les unités structurelles. On peut donc écrire l'équation de Krieger Dougherty sous la forme suivante :

$$\eta^* = \frac{\eta}{\eta_{eau}} = \left(1 - \frac{f\ C}{\phi_m}\right)^{-2} \tag{3.5}$$

$$\eta^{*\ -1/2} = 1 - A\ C \tag{3.6}$$

$$A = f/\phi_m = 1/C_m$$

Où C_m est la concentration d'empilement maximum

En traçant l'évolution de η^* en fonction de la concentration (*Fig. 3.12*) on peut déterminer A pour chaque espèce. A partir des valeurs de κ adoptées précédemment, on peut déterminer ϕ_m ($= \alpha/\kappa$) puis $f(= \phi_m\ A)$ et $C_m(= 1/A)$ pour chaque espèce (*Tab. 3.4*). Les résultats expérimentaux suivent bien le modèle de Krieger Dougherty (*Fig. 3.13*).

	A	κ	ϕ_m	f	C_m
Ca-sm	8,4 10^{-3}	3,3	6,1 10^{-1}	5,1 10^{-3}	119 g/l
Na-sm	1,6 10^{-2}	50	4 10^{-2}	6,2 10^{-4}	64 g/l

TAB. 3.4 – *Paramètres déterminés à l'aide de la loi de Krieger–Dougherty pour Ca-sm et Na-sm.*

La notion de fraction volumique d'empilement maximum (ϕ_m) utilisée ici est quelque peu différente de la notion d'empilement maximum de grains ou de sphères généralement utilisée en rhéologie. Classiquement, si on remplit un récipient au hasard avec des billes, elles n'occupent au mieux que 64 % du volume (ϕ_m=0,64). Le ϕ_m peut être augmenté uniquement si l'on vide le récipient et qu'on le remplit en empilant soigneusement les billes en configuration tétraédrique, on parvient alors à occuper 74 % du volume du récipient (ϕ_m=0,74). Ainsi, le ϕ_m est atteint pour des billes lorsqu'un nombre maximal de billes est entré dans le récipient, au delà du ϕ_m le blocage est irréversible.

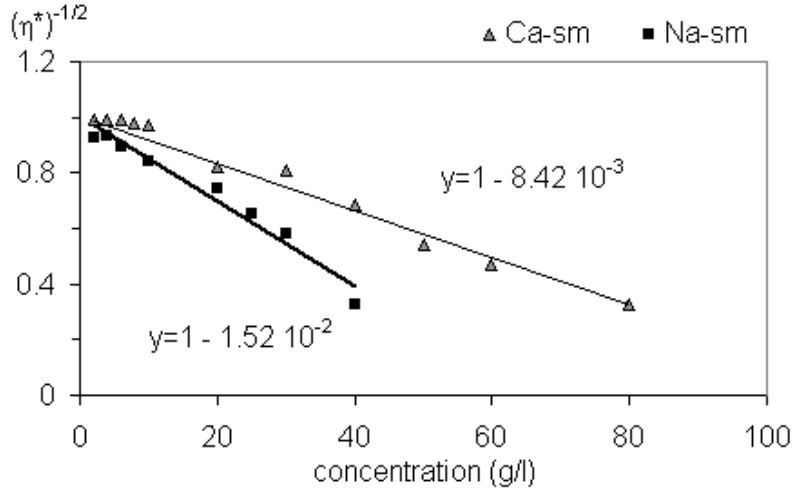


FIG. 3.12 – *Détermination du paramètre A à l'aide de la loi de Krieger–Dougherty .*

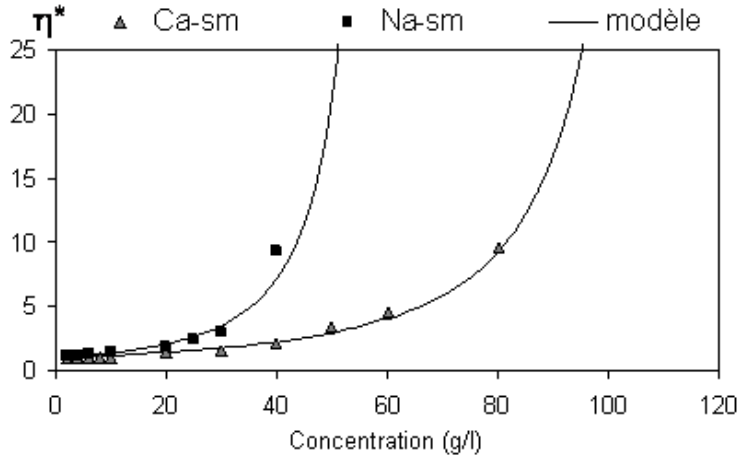


FIG. 3.13 – *Application du modèle de Krieger–Dougherty à l'évolution des viscosités relatives des deux suspensions homoioniques en fonction de la concentration.*

Le ϕ_m que nous utilisons ici correspond à l'obtention dans la suspension d'une organisation en réseau qui occupe tout l'espace à cisaillement nul. Les particules s'assemblent et s'arrangent dans l'espace, elles réussissent à atteindre une situation de blocage avec peu de matériel, d'où un ϕ_m faible. Cependant, on pourrait augmenter la fraction volumique au dessus du ϕ_m, en réalisant un forçage. Il s'agit, de forcer les particules par une contrainte mécanique à s'orienter ou empêcher la formation de certaines liaisons interparticulaires. Chaque particule disposera alors d'une place plus petite même au repos. Théoriquement augmenter la concentration jusqu'à empiler les feuillets les uns sur les autres dans une configuration optimale (telle une ramette de papier).

Le ϕ_m calculé pour Na-sm est extrêmement faible (0,04), ce qui signifie qu'une occupation de seulement 4 % est suffisante à structurer l'ensemble de l'espace. Le C_m correspond

à la quantité de matière minimale à mettre en suspension (64 g/l) pour former un réseau tridimensionnel occupant tout l'entrefer de la géométrie de mesure. Cette occupation très importante par très peu de matière est compatible avec les assemblages bord-face (*Fig. 1.18*) ou bord-bord (*Fig. 1.16*) présentés dans le chapitre 1.

La forte valeur de ϕ_m calculée pour Ca-sm (0,61) est cohérente si on attribue aux particules la possibilité de s'organiser en flocs de forme plus ou moins elliptiques (tels des ballons de baudruche) emprisonnant de l'eau (*Fig. 1.19* du chapitre 1). La polydispersité de ces unités structurelles tend à faire augmenter le ϕ_m. Une valeur de 0,61 paraît dès lors tout à fait acceptable. Ces flocs sont constitués de particules faiblement liées (liaisons fragiles) et donc facilement déformables comme le laisse penser le comportement rhéofluidifiant observé dès 30 g/l soit $\phi_h = 0,15$ ($\phi_h/\phi_m = 0,25$).

Le rapport d'occupation volumique des deux populations (f_{Na-sm}/f_{Ca-sm}) montre qu'à même concentration les entités de Ca-sm occupent 8,2 fois plus de volume que les particules de Na-sm. Ce résultat est compatible avec le reste des mesures car le ϕ_m de Na-sm est beaucoup plus faible que le ϕ_m de Ca-sm. Ainsi, bien que les particules de Na-sm occupent moins de place que les particules de Ca-sm, à même concentration, le rapport ϕ_h/ϕ_m est plus grand et la viscosité est plus élevée.

La concentration d'empilement maximum (C_m) correspond à la concentration pour laquelle ϕ_h atteint ϕ_m. Les C_m obtenus pour Ca-sm (119 g/l) et pour Na-sm (64 g/l) (*Tab. 3.4*) sont très proches des concentrations d'apparition d'un seuil d'écoulement obtenus lors des essais d'écoulement : 60 g/l pour Na-sm et à plus de 100 g/l pour Ca-sm (chapitre 4). Ces valeurs sont également compatibles avec les tests de gonflement (chapitre 2). En effet, sans forçage, la concentration de la suspension formée en bas de colonne est de 57 g/l pour Na-sm et de 182 g/l pour Ca-sm.

3.2.6 Ce qu'il faut retenir

Les suspensions sodiques sont composées de particules très fines, de petite dimension et entourées d'une double couche étendue, qui sont disséminées dans le volume. Malgré leurs petites dimensions, ces particules forment des réseaux induisant une forte viscosité des suspensions dès les plus faibles concentrations. On estime que la concentration de blocage, synonyme d'apparition d'un seuil d'écoulement est atteinte à 64 g/l, elle correspond à la fraction volumique d'empilement maximum à cisaillement nul telle que nous l'avons définie.

Les suspensions calciques sont composées de flocs gorgés d'eau de grande dimension et fortement déformables. Du fait de ces déformations, les suspensions sont rhéofluidifiantes dès 30 g/l. La concentration maximale d'empilement ne serait atteinte qu'à 119 g/l (non étudié ici).

L'organisation des particules dans une suspension de smectite engendre une occupation volumique importante qui inclue l'immobilisation d'une partie de l'eau. Cette occupation (ϕ_h) doit être rapportée au ϕ_m pour avoir une idée de la viscosité. Plus le ϕ_h/ϕ_m est proche de 1, plus la viscosité de la suspension sera forte et plus on se rapproche d'un fluide à seuil. Ainsi, Ca-sm occupe une place importante mais ne forme pas de structure continue dans l'entrefer, contrairement à Na-sm, la viscosité obtenue est donc plus faible.

3.3 Etude des mélanges bi-ioniques.

Les suspensions homoioniques calciques et sodiques sont composées d'unités structurelles très différentes tant en taille qu'en type d'interaction avec l'eau. Lorsque ces deux populations sont mélangées, les ions peuvent-ils se répartir de façon homogène dans le système où peut-on imaginer une ségrégation des deux populations ?

Dans ce chapitre les suspensions de smectite homoioniques seront désignées comme précédemment (Na-sm et Ca-sm) et nous désignerons les mélanges selon le pourcentage massique de poudre sodique mise en suspension (PPS). Par exemple, pour une suspension à 20 PPS : 20 % du poids est composé de Na-sm et 80 % de Ca-sm.

3.3.1 Minéralogie et répartition des cations

L'analyse des lames orientées indique que le pic principal des diffractogrammes (d_{001}) évolue en fonction de la composition du mélange (*Fig. 3.14*).

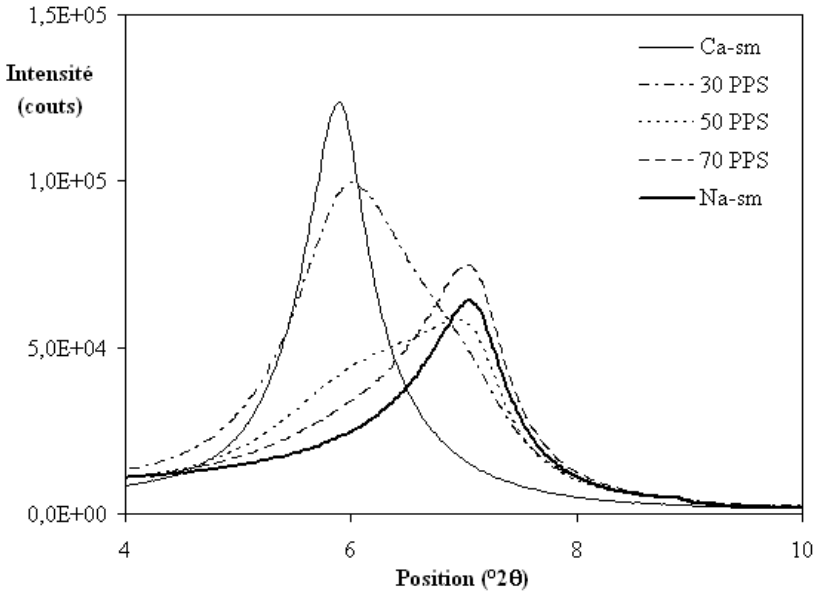


FIG. 3.14 – *Diffractogrammes sur lames orientées obtenus après séchage de suspensions composées de smectites homoioniques et de mélanges.*

Le pic principal des suspensions homoioniques séchées est centrée sur 12,59 $\dot{A}$ pour Na-sm et 15,02 $\dot{A}$ pour Ca-sm. La forme du pic est symétrique pour Ca-sm mais dissymétrique pour Na-sm. La forte intensité de diffraction traduit une cristallinité importante de Ca-sm, supérieure à Na-sm. En l'absence d'étalon interne, la surface des pics n'a pas pu être normée, toutefois les résultats sont comparables car les diffractogrammes sont obtenus sur des suspensions séchées ayant les mêmes concentrations.

Les diffractogrammes des mélanges sont très dissymétriques, le pic est comparable à un plateau pour 50 PPS. Deux populations distinctes au moins sont présentes en suspension, ce qui acte pour une ségrégation des populations calciques et sodiques. En effet, si les ions calcium et sodium se répartissaient de façon homogène dans la suspension, où si les feuillets

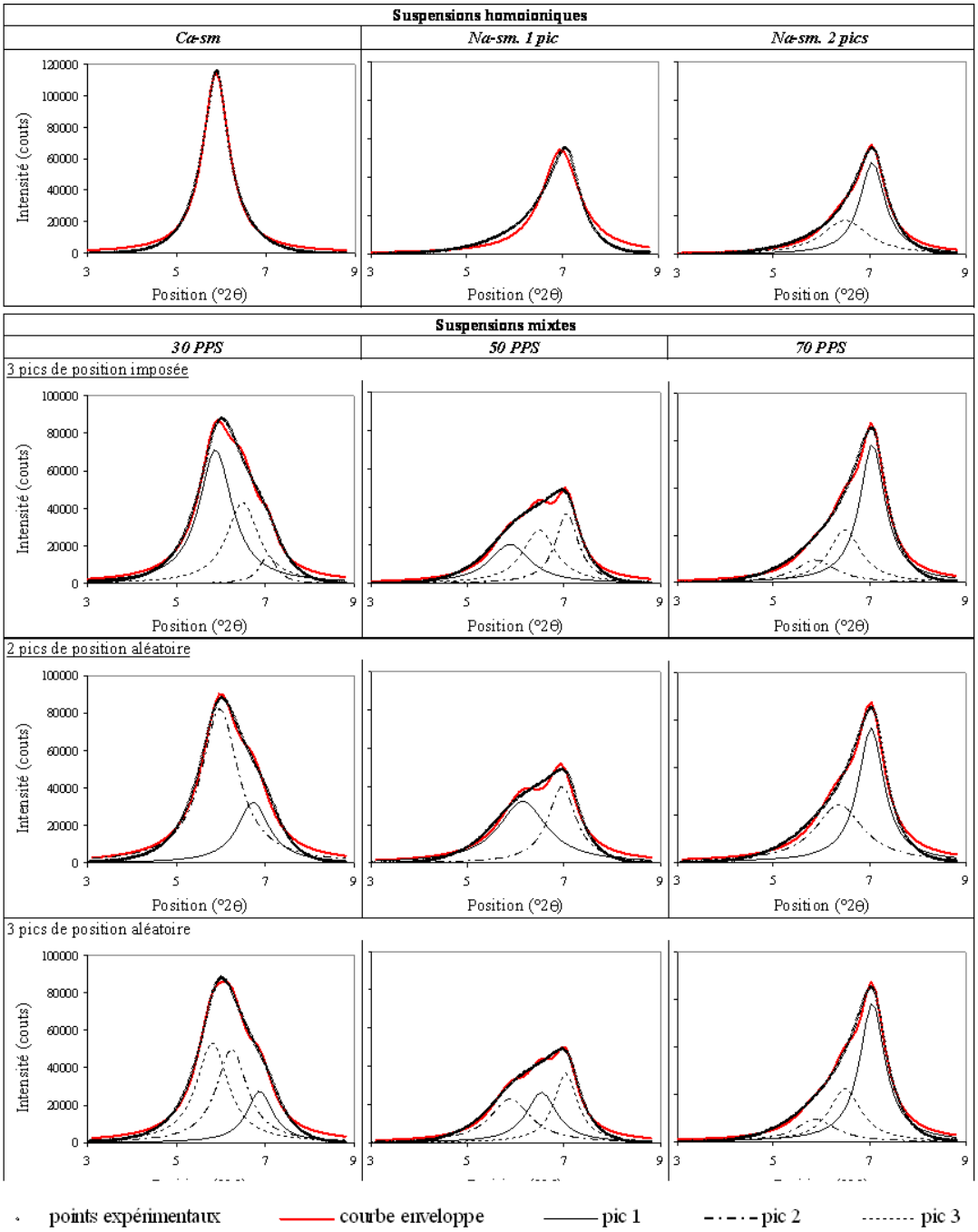


FIG. 3.15 – *Décomposition en deux (a) ou trois lorentziennes (b) du pic principal des diffractogrammes aux Rayons-X de lames orientées à divers PPS, après retrait du fond continu.*

calciques et sodiques s'alternaient (tel des interstratifications ioniques d'une même espèce), il en résulterait un pic unique de position intermédiaire.

Décomposition des diffractogrammes

En première analyse, par décomposition à l'aide du logiciel Origin du pic principal des diffractogrammes, seul le pic de Ca-sm peut être modélisé par une unique lorentzienne. Le pic de Na-sm comprend au moins deux lorentziennes d'intensité différentes, le second pic peut correspondre au résidu de smectite magnésienne ou d'une autre espèce minérale (*Fig. 3.15*). Dans le cas de Ca-sm (uniquement saturé à 94 %), ce pic pourrait également exister mais il serait confondu avec le pic principal. La courbe modèle est légèrement supérieure à la courbe expérimentale aux deux extrémités du pic. Cet écart s'explique par le positionnement manuel de la ligne de fond qui a été légèrement surévaluée dans notre cas.

La forme du pic principal des diffractogrammes réalisés sur des suspensions mixtes ne peut pas s'expliquer par la seule juxtaposition des deux espèces (*Fig. 3.15*). Lors de la modélisation de la courbe à l'aide de 3 lorentziennes dont les positions correspondent à la position de Ca-sm homoionique (pour le 1er) et aux positions obtenues pour Na-sm (pour le 2e et 3e), la courbe enveloppe est satisfaisante mais l'intensité relative des pics a nettement évoluée (*Fig. 3.15*). Les deux populations ont donc interagi en suspension, la position de chaque pic a donc pu évoluer.

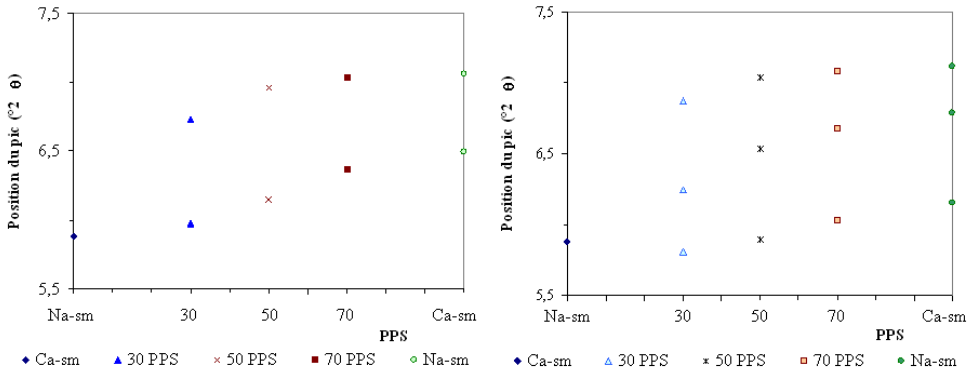


FIG. 3.16 – *Evolution de la position des pics suite à la modélisation des courbes à l'aide de 2 ou 3 lorentziennes de position aléatoire.*

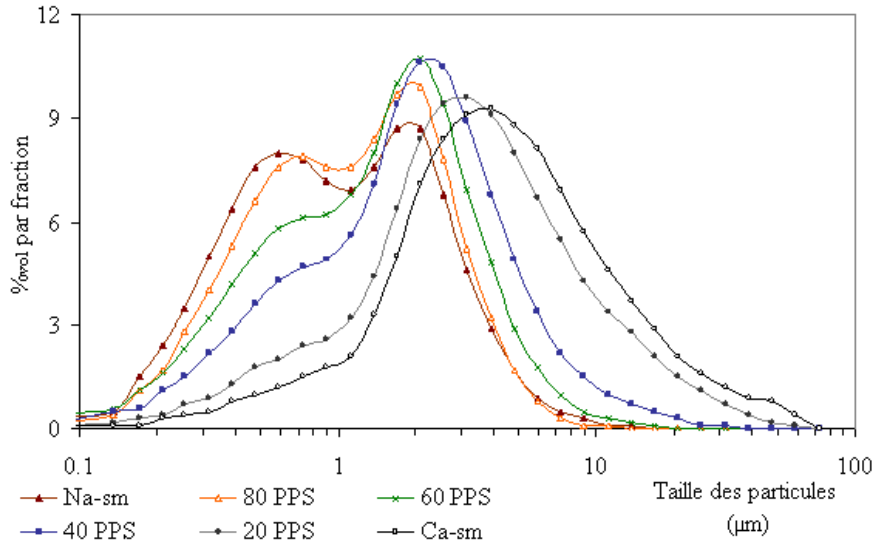
La décomposition des courbes à l'aide de 2 lorentziennes en laissant libre la position des courbes conduit à une forte évolution de la position des deux pics (*Fig. 3.15 et Fig. 3.16*). Ce traitement n'améliore pas la qualité de la modélisation. La décomposition des courbes avec 3 lorentziennes de position libre permet une amélioration de la modélisation (*Fig. 3.15*). Le premier pic tend vers des positions plus grandes tandis que le dernier pic tend vers des positions plus petites (*Fig. 3.16*). La position du pic intermédiaire tend vers la composition ionique majoritaire dans l'échantillon.

En conclusion cette approche mathématique simplifiée de traitement du signal vise à modéliser au mieux le diffractogramme à l'aide d'une superposition de lorentziennes. Dans

notre cas, seul le pic principal a été modélisé, cette approche pourrait être complétée en incluant l'évolution des pics secondaires de l'ensemble du diffractogramme. La solution mathématique n'est pas unique mais nous pouvons déduire des résultats que lors des mélanges, les deux populations interagissent pour former au moins une population mixte. Les deux populations mères restent détectables mais les positions de leurs pics caractéristiques sont elles aussi affectées.

3.3.2 Taille des particules

Des suspensions de Na-sm et de Ca-sm ainsi que des mélanges contenant 20 PPS, 40 PPS, 60 PPS et 80 PPS ont été préparés suivant le protocole *référence*.



	Na-sm	80 PPS	60 PPS	40 PPS	20 PPS	Ca-sm
M	1.28	1.37	1.67	2.23	4.25	5.64
Me	0.99	1.15	1.46	1.92	3.21	4.12
S0	1.07	1.06	1.35	1.97	4.24	5.75
Sk	0.29	0.25	0.24	0.28	0.33	0.35
k	1.05	0.99	1.06	1.29	1.59	1.65
Cu	4.31	4.25	4.19	5.13	4.99	3.36
Cc	0.80	1.20	0.80	1.01	1.43	0.96

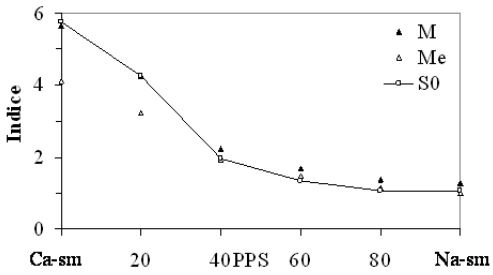


FIG. 3.17 – *Distribution granulométrique des particules en suspension (homoionique et mixtes) obtenues par granulométrie laser et indices correspondants.*

Les courbes montrent une évolution continue de la granulométrie avec le PPS. Le système fortement bimodal pour Na-sm (0,6 μm et 1,9 μm) subsiste jusqu'à 40 PPS (0,7 μm et 2,3 μm). Le premier pic décroît rapidement au profit du second avec la diminution du PPS. Le système devient monomodal pour 20 PPS (3,2 μm) et Ca-sm (3,9 μm), le mode et l'étendue de la courbe augmente avec la fraction calcique.

Les entités grossières caractéristiques des suspensions calciques ne sont détectables qu'à moins de 40 PPS. Ainsi, la morphologie des entités calciques évolue en fonction de la

quantité de poudre calcique en suspension. Les suspensions calciques homoioniques sont les plus grossières et les entités formées en présence de sodium sont plus petites.

Décomposition des distributions granulométriques

Si les deux populations homoioniques n'interagissent pas en suspension, la courbe correspondant à une suspension à n PPS, combinerait n % de la fraction granulométrique de Na-sm et $(1-n)$ % de la fraction granulométrique de Ca-sm. En appliquant ce principe, on obtient des courbes granulométriques représentées en *Fig. 3.18*.

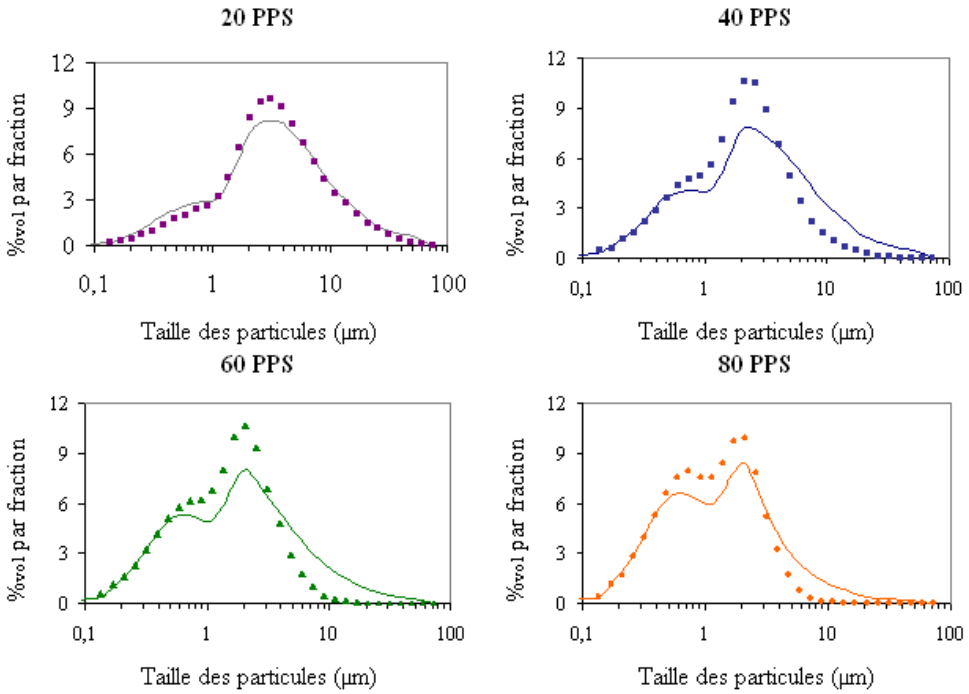


FIG. 3.18 – *Courbes granulométriques théoriques obtenues par superposition des deux populations homoioniques à 20 PPS, 40 PPS, 60 PPS et 80 PPS par rapport aux points expérimentaux obtenus.*

La courbe obtenue à 20 PPS est quasiment superposable aux résultats expérimentaux, on remarque toutefois une légère sous-représentation des particules fines au profit des particules de taille médiane lors de l'essai. Pour tous les autres mélanges bi-ioniques, la comparaison avec les données expérimentales montre une sous représentation prononcée des particules grossières lors des essais. Ainsi, à partir d'une composition de 40 PPS, il se produit une interaction entre les deux populations en suspension susceptible de diminuer le nombre de grosses particules en suspension au profit des particules de taille intermédiaire. Cela pourrait s'expliquer par une diminution de la probabilité de rencontre des particules calciques liée à la présence des particules sodiques.

3.3.3 Gonflement des poudres

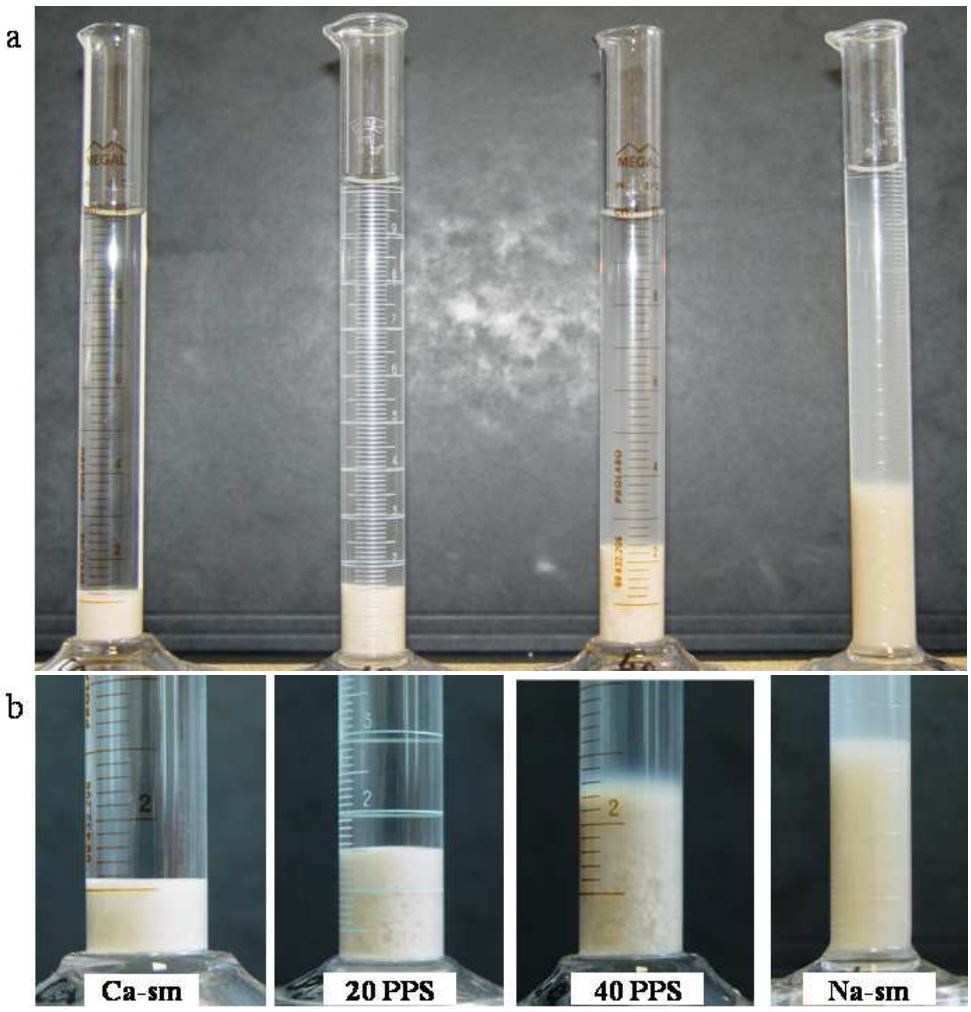
Des essais de gonflement ont été réalisés pour différentes compositions de poudre (Ca-sm, 20 PPS, 40 PPS et Na-sm).

L'équilibre est quasiment atteint au bout d'une journée pour Ca-sm et 20 PPS mais le dépôt continue à s'épaissir pour 40 PPS et Na-sm. Cette augmentation est principalement due à la sédimentation progressive des particules restées en suspension. En effet, les surnageants de Ca-sm et 20 PPS sont limpides dès la fin de la première journée contrairement aux surnageants de 40 PPS et Na-sm (*Fig. 3.19, a*).

Les dépôts obtenus pour les poudres homoioniques sont homogènes, d'une couleur crème. Lors des mélanges, il se forme des unités structurelles plus grosses qui sédimentent plus vite donnant un aspect hétérogène au dépôt (*Fig. 3.19, b*).

L'épaisseur du dépôt suit une relation affine du PPS (lié au gonflement de Na-sm). Toutefois, on peut noter que la valeur à 20 PPS semble légèrement inférieure à la courbe, en particulier à 27 jours (*Fig. 3.19, c*).

Ainsi, l'occupation volumique de Na-sm après hydratation est plus élevé que celui de Ca-sm



Temps	Ca-sm	20 PPS	40 PPS	Na-sm
t_0	0.8	1.2	1.8	3.1
1 h	1	1.3	2	3.4
3.5 h	1.05	1.3	2.05	3.5
6.5 h	1.05	1.4	2.1	3.5
8 h	1.05	1.4	2.1	3.5
1 j	1.1	1.5	2.1	3.5
1 j 8 h	1.1	1.5	2.15	3.5
2 j	1.1	1.5	2.2	3.55
6 j	1.1	1.5	2.25	3.6
9 j	1.1	1.5	2.25	3.7
12 j	1.15	1.5	2.25	3.7
17 j	1.15	1.5	2.3	3.75
22 j	1.2	1.5	2.4	3.8
27 j	1.2	1.5	2.4	3.8

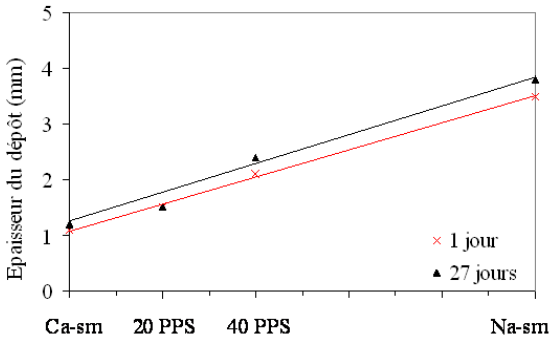


FIG. 3.19 – *Tests de gonflement réalisés sur des suspensions de quatre compositions. a : Photographie des tubes après 36 h d'essai. b : Zoom sur chaque tube au bout de 24 h d'essai. c : Evolution de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps. d : Evolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la composition de la suspension à 24 h et 27 jours.*

3.3.4 Sédimentation des suspensions

Après 1 mois de repos, les éprouvettes sont agités manuellement afin de mesurer le temps de sédimentation des différentes suspensions. La suspension **Na-sm** sédimente très lentement, au bout de 18 jours seul un fin dépôt est visible (*Fig. 3.20*).

Au contraire, la suspension de **Ca-sm** sédimente très rapidement. Au bout d'une journée, le surnageant est clair et l'épaisseur du dépôt a atteint 1,4 cm^3. L'occupation des particules calciques est plus importante au terme de cet essai que lors de l'essai de gonflement. Les entités calciques sont faiblement gonflantes ou sont susceptibles d'emprisonner plus d'eau dans les agrégats après une agitation que lors du test de gonflement.

Les mélanges présentent une phase de dépôt et une phase en suspension qui sédimente lentement. Au bout de 18 jours, les suspensions à 40 PPS sont encore en grande partie en suspension. La suspension à 20 PPS est quasiment sédimentée. L'épaisseur du dépôt obtenu pour 20 PPS est alors de 1,2 cm^3. Ainsi, après agitation, l'épaisseur du dépôt de 20 PPS diminue par rapport à l'essai de gonflement. Son gonflement devient alors inférieur à celui de Ca-sm. Suite à l'agitation, il se produit une interaction importante entre les deux populations menant à une diminution du volume occupé. L'agitation permet également d'homogénéiser l'aspect du dépôt.

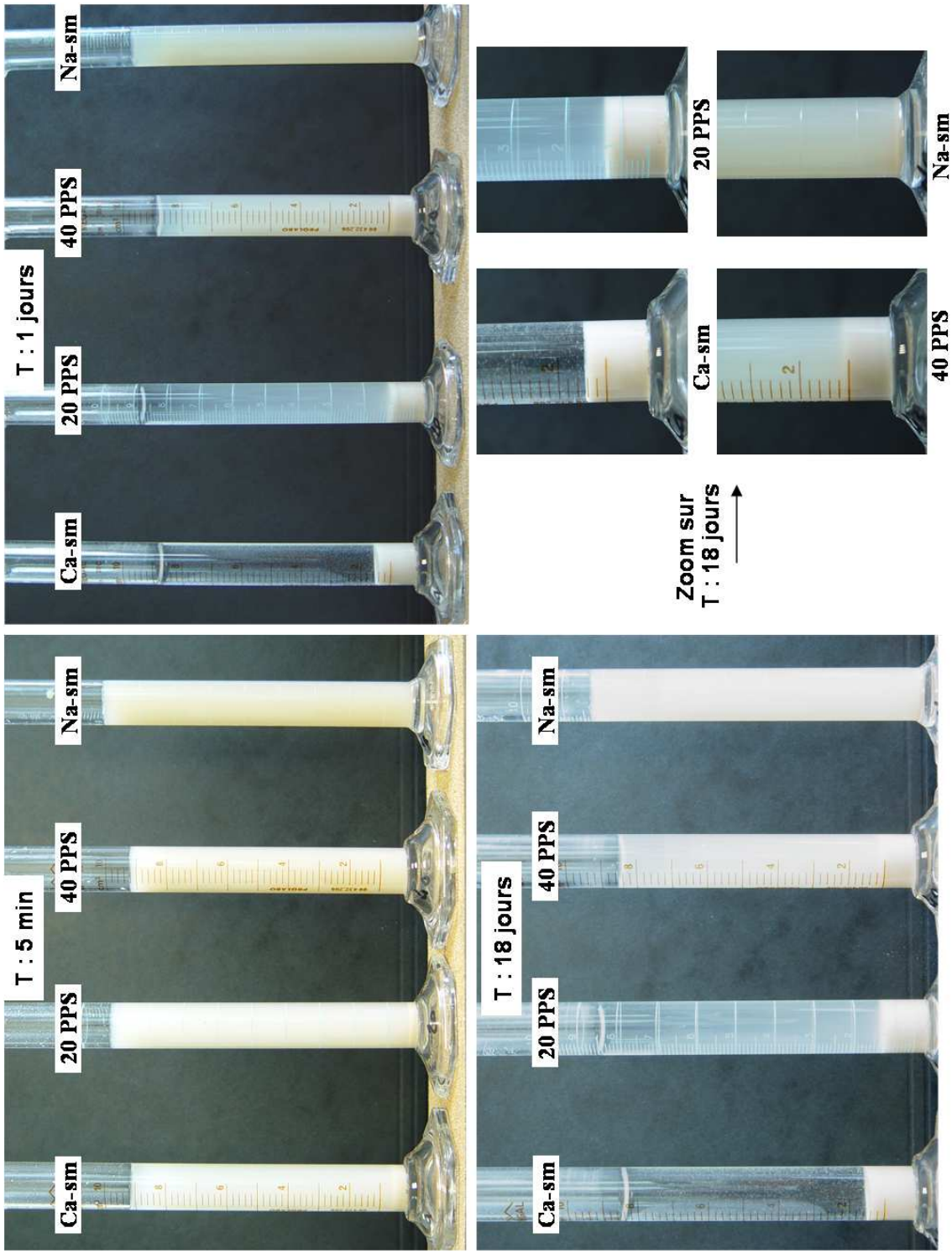


FIG. 3.20 – *Essais de sédimentation réalisés sur des suspensions Ca-sm, 20 PPS, 40 PPS et Na-sm. Photographies à trois temps d'attente (5 min, 1 journée et 18 jours).*

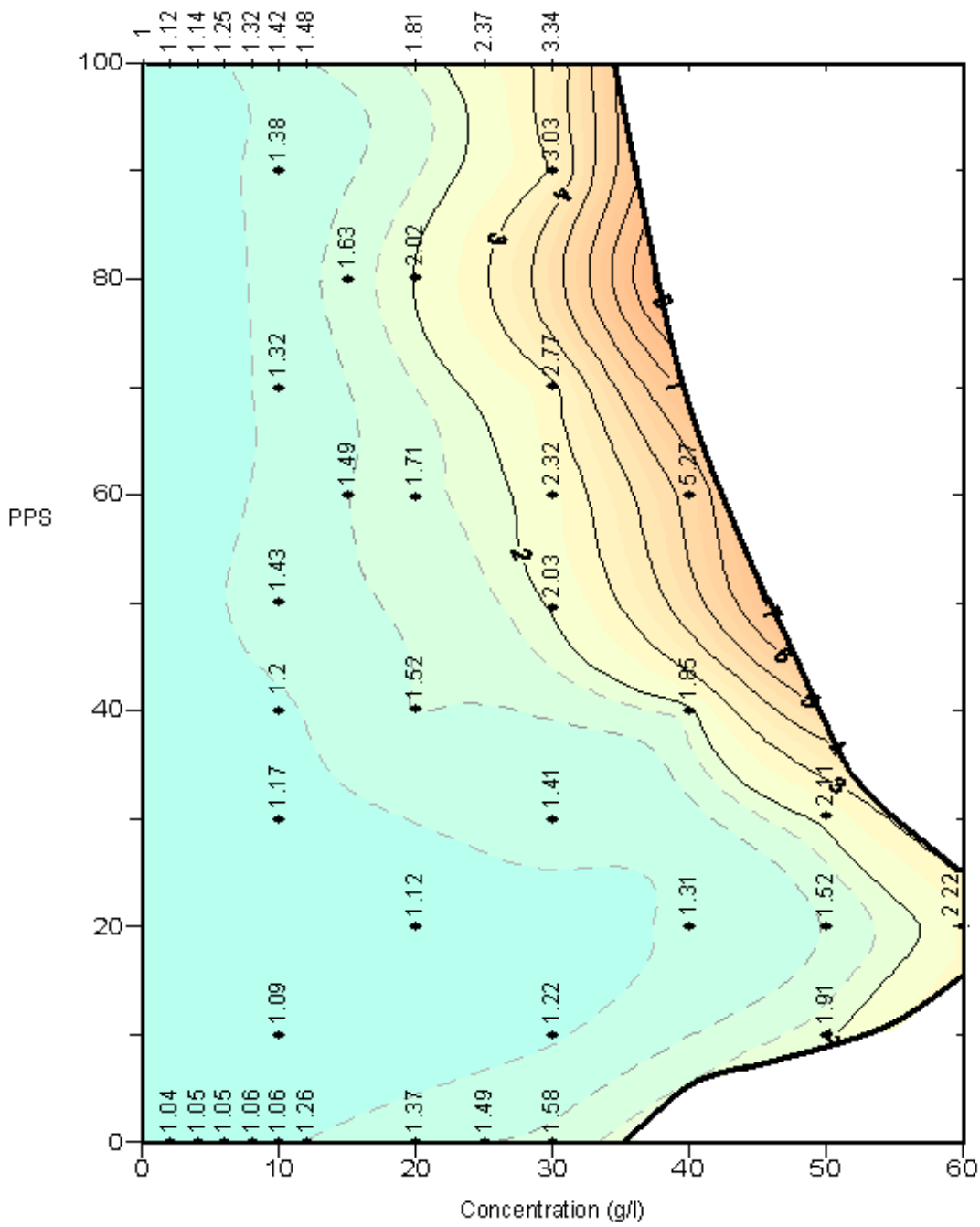


FIG. 3.21 – *Evolution de la viscosité newtonienne relative (η_r) en fonction de la concentration et de la saturation pour 46 suspensions.*

3.3.5 Viscosité des suspensions

Nous avons réalisé des essais d'écoulement (tous doublés) sur 46 suspensions dans les limites de concentration et de saturation pour lesquelles les suspensions sont newtoniennes. Les viscosités des différentes suspensions sont réparties sur les nœuds d'un maillage concentration / PPS (*Fig. 3.21*). Un modèle de krigeage permet de ramener les données sur une grille (100 lignes et 60 colonnes) dont les nœuds sont répartis avec un pas régulier de base carrée. La valeur attribuée à chaque nœud est pondérée par les valeurs des points expérimentaux présents dans le rayon d'interpolation. Ce maillage fin permet de tracer des lignes d'isoviscosité (logiciel Surfer) et donc d'observer séparément ou de façon couplée :

- la délimitation du domaine newtonien ainsi que les viscosités associées à cette limite.
- l'influence de la concentration pour des suspensions homoioniques ou mixtes (axes horizontaux),
- l'évolution de la viscosité newtonienne en fonction du cation saturant pour une concentration donnée (axes verticaux),

Toutes les suspensions, quel que soit le taux de saturation sodique, sont newtoniennes à une concentration inférieure ou égale à 30 g/l. Les suspensions calciques et sodiques homoioniques deviennent non newtoniennes à des concentrations voisines de l'ordre de 35 g/l. En revanche, le domaine newtonien s'étend ponctuellement jusqu'à 60 g/l pour le mélange bi-ionique à 20 PPS.

La viscosité augmente de façon monotone en fonction de la concentration pour une composition donnée (*Fig. 3.21*). L'augmentation de la concentration se traduit logiquement par une augmentation de la fraction volumique d'occupation des particules au sein de la suspension et donc par une augmentation de la viscosité. Globalement la viscosité des suspensions sodiques est plus forte et augmente plus rapidement que la viscosité des suspensions calciques.

Contrairement à l'influence de la concentration, la viscosité évolue de façon non monotone avec le PPS : la viscosité passe par un minimum à 20 PPS (*Fig. 3.22*). Ce phénomène s'accentue avec l'augmentation de la concentration. Un léger maximum pour 80 PPS (*Fig. 3.21*) est également visible.

Si le maximum observé à 80 PPS est le fait de deux points et peut éventuellement être attribué à des erreurs de manipulation ou de mesure, il n'en est rien pour le minimum à 20 PPS. Tout d'abord, les rhéogrammes sont tous parfaitement linéaires. Ensuite, chaque essai a été reproduit au moins deux fois, la zone du minimum repose donc sur 18 points d'essais reproductibles. Enfin, la résolution du rhéomètre nous permet d'obtenir une précision sur la viscosité relative inférieure à 10 % même sur cette plage de viscosité alors que la chute de viscosité à 20 PPS est supérieure à 30 % pour des concentrations entre 40 g/l et 60 g/l.

Le minimum de viscosité réalise une partition des mélanges en une zone d'influence calcique ($<$ à 20 PPS) et une zone d'influence sodique ($>$ à 20 PPS).

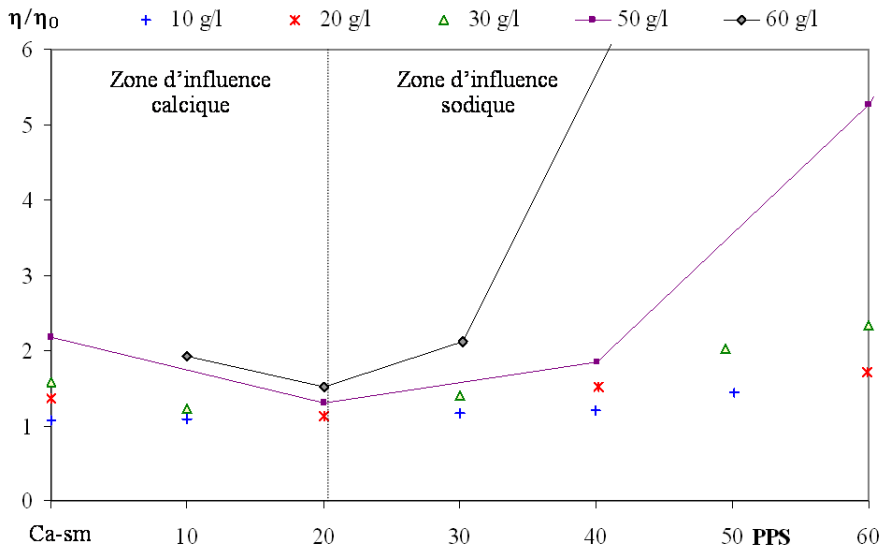


FIG. 3.22 – *Evolution de la viscosité relative ($\eta_r = \eta/\eta_0$) en fonction de la composition de la suspension (de Ca-sm à 60 PPS) pour diverses concentrations (10 g/l, 20 g/l, 30 g/l, 50 g/l et 60 g/l).*

3.3.6 Discussion sur le minimum de viscosité

La viscosité d'une suspension est fonction de la viscosité de la phase suspendante, de l'occupation volumique des particules (la fraction volumique hydratée, ϕ_h) et de l'occupation maximale que peut avoir les particules (la fraction volumique d'empilement maximum, ϕ_m). Une diminution de la viscosité peut donc être due soit à une diminution de ϕ_h soit à une augmentation de ϕ_m.

1. Une augmentation de ϕ_m pourrait être attribuée à la polydispersité. Les particules les plus fines peuvent venir remplir l'espace entre les grosses particules.
2. Une diminution de ϕ_h à concentration constante est possible si les particules se réorganisent entre elles (nouveau type d'agrégation, fixation de particules sodiques sur les agrégats calciques).

Chaque hypothèse sera téstéepar modélisation à l'aide de modèles préexistants pour à l'aide d'essais complémentaires.

3.3.6.1 Effet de la polydispersité

La fraction volumique d'empilement maximum est modifiée en cas de polydispersité. Pour une suspension de sphères monodispersées, nous avons vu précédemment que le ϕ_m était statistiquement de 0,64 et au maximum de 0,74. Pour une suspension totalement polydispersée, les petites sphères se glissent dans les interstices entre les grandes sphères et le ϕ_m est proche de 1 [84] [85] [119].

Selon Greenwood *et al.* [54], à même concentration, la viscosité d'une suspension de latex bimodale, constituée de 25 % de petites particules (55 nm) et 75 % de grosses particules (434 nm), est inférieure à la viscosité d'une suspension monomodale de ces

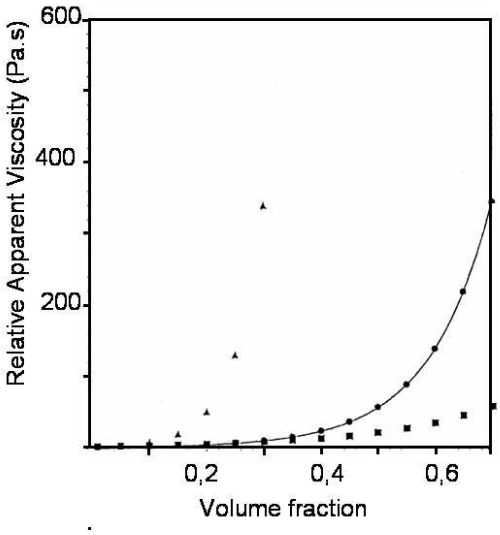


FIG. 3.23 – *Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique pour des suspensions de grosses billes (434 nm) (•), de petites billes (55 nm) (▲) et une suspensions bimodale à 25 % de petites billes (■). Greenwood et al. [54].*

mêmes grosses ou petites particules en suspension monodisperse (*Fig. 3.23*). Ainsi, si on remplace quelques grosses particules d'une suspension par un même volume de petites particules, l'écoulement du mélange est amélioré et sa viscosité diminue (cas du béton haute performance [34]). Ce phénomène s'explique par l'existence de volumes libres entre les grosses particules au sein des amas. En fait, en ajoutant des petites particules au lieu des grosses, on augmente le ϕ_m. Donc à concentration identique, le ϕ/ϕ_m est plus faible et la viscosité également.

Le modèle d'Ouchiyama et Tanaka

Ouchiyama et Tanaka [106] proposent un modèle largement utilisé [55] pour évaluer l'effet de la polydispersité sur la viscosité de suspensions bimodales (Eq. 3.7). Il consiste à remplacer l'empilement réel de sphères dures par une répartition homogène dans des cellules de base. Ces cellules (*Fig. 3.24*) sont constituées d'un noyau central de diamètre d (grosse sphère) et d'une distribution satellitaire de petites sphères (de diamètre $\overline{d}$) équitablement réparties en fonction du rapport des fractions volumiques des deux espèces. La fraction d'occupation est alors calculée à partir de cellules sphériques de diamètre $d + \overline{d}$ (cercle en pointillé).

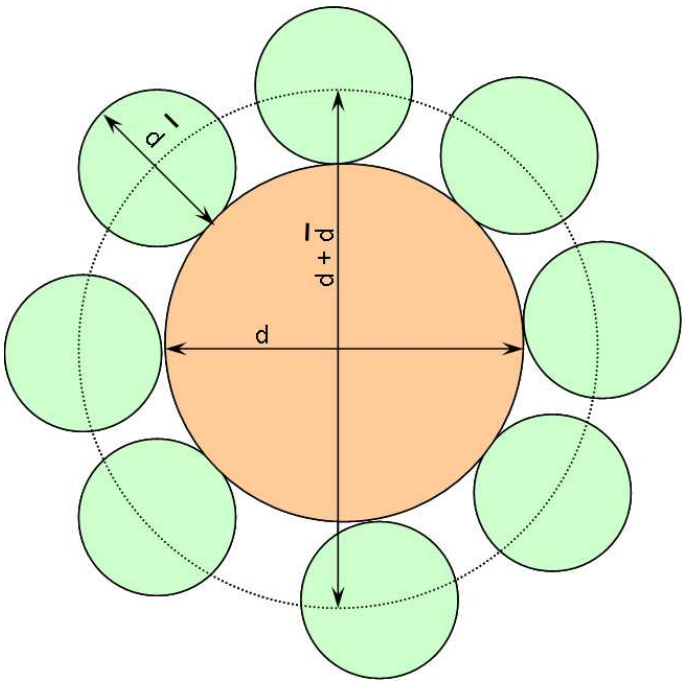


FIG. 3.24 – *Cellule de base du modèle d'Ouchiyama et Tanaka [106] pour le calcul de la fraction d'occupation d'une suspension bi-disperse de sphères, selon [55].*

$$\phi_m(\lambda,\xi) = \frac{N_p\ d_p^3 + N_g\ d_g^3}{\frac{N_p}{\Gamma}(d_p+1)^3 + N_g((d_g-1)^3 + 1/(\Gamma/((d_g+1)^3-(d_g-1)^3)))} \tag{3.7}$$

$$N_p = \frac{\xi\lambda^3}{\xi\lambda^3+1-\xi} \quad et \quad N_g = \frac{1-\xi}{\xi\lambda^3}N_p \tag{3.8}$$

$$d_p = \frac{d_p}{\overline{d}} = \frac{\xi\lambda^3+1-\xi}{\xi\lambda^3+(1-\xi)\lambda} \quad et \quad d_g = \frac{d_g}{\overline{d}} = \lambda d_p \tag{3.9}$$

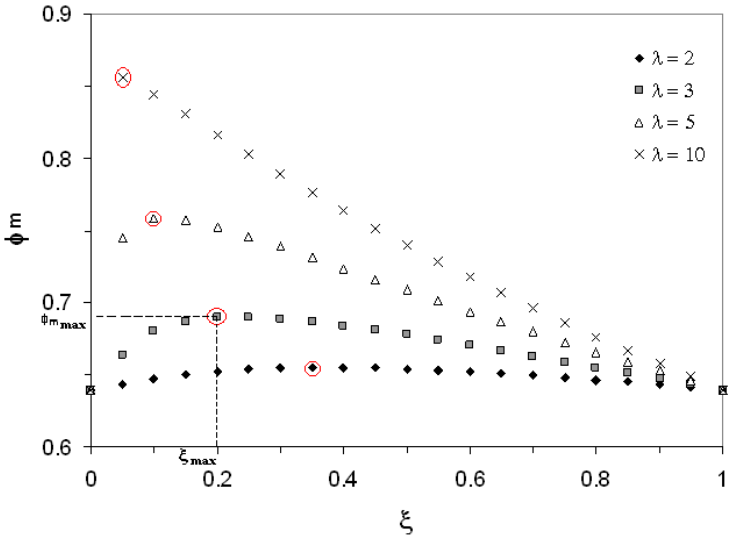
$$\Gamma = 1+\frac{4}{13}(8C_0-1)\frac{N_p(d_p+1)^2(1-(3/8)(1/(d_p+1)))+N_g(d_g+1)^2(1-(3/8)(1/(d_g+1)))}{N_p d_p^3 + N_g(d_g^3-(d_g-1)^3)} \tag{3.10}$$

Où :

- λ est le rapport des rayons (R) des sphères : $\lambda = R_g/R_p$,
- ξ est la fraction volumique des petites sphères : $\xi = V_p/(V_p+V_g)$,
- V_g et V_p sont les volumes occupés respectivement par les petites et les grosses sphères,
- N_p et N_g sont respectivement les pourcentages en petite et grosses particules (équation 3.8),
- d_p et d_g sont respectivement les diamètres des petites et des grosses particules normalisées par le diamètre moyen $\overline{d}$ (équation 3.9),
- $1/\Gamma$ est la fraction de cellule sphérique assimilée à la sphère de référence (équation 3.10),

– C_0 est la fraction de packing de sphères monodisperses $C_0 = 0,64$, elle correspond à la fraction d'occupation de billes maximale que l'on peut atteindre en disposant des billes de façon aléatoire dans un récipient.

La fraction volumique d'empilement maximum (ϕ_m) est fonction de la fraction volumique de petites sphères (ξ) et du rapport de taille (λ). Sur la *Fig. 3.25*, le modèle appliqué à différentes valeurs de λ (1,2 à 10), a permis de calculer l'évolution du ϕ_m en fonction de ξ. On observe une évolution non linéaire de ϕ_m qui passe par un maximum ($\phi_{m_{max}}$). La position de ce maximum est fonction du λ.



λ	ξ_{max}	$\phi_{m_{max}}$	% perte
1.2	0.50	0.64	2.11
2	0.35	0.65	2.07
3	0.20	0.69	1.98
5	0.10	0.75	1.85
10	0.05	0.86	1.70

FIG. 3.25 – *a) Evolution du ϕ_m en fonction de ξ pour différents λ selon la formule de Ouchiyama et Tanaka. b) Tableau de valeurs comprenant les ξ et ϕ_m associés aux points maximaux pour chaque λ. Le pourcentage de perte de viscosité est calculé en prenant le $\phi_{m_{max}}$ plutôt que 0,64.*

Lorsque $\lambda = 3$, ce qui peut être compatible avec nos résultats (Wet STEM : *Fig. 3.5 et 3.7*), le ϕ_m passe par un maximum pour une fraction volumique de petites sphères de $\xi = 0,2$ (*Fig. 3.25*). Cela se traduit par un minimum de viscosité pour $\xi = 0,2$, en correspondance avec notre minimum observé pour 20 PPS.

Quelques points viennent cependant pondérer cette analyse. Le modèle d'Ouchiyama et Tanaka est associé à des billes, ce qui est éloigné de la forme des particules de Na-sm plutôt proche de disques minces. Ainsi :

– le modèle suppose que ϕ_m est égal à 0,64 pour $\xi = 0$ et $\xi = 1$ alors que dans notre cas, ϕ_m varie de 0,61 à 0,04 pour $\xi = 0$ et $\xi = 1$ (*Tab. 3.4*, selon l'application du modèle de Krieger-Dougherty)
– lorsque le mélange est à 20 PPS en masse, la fraction volumique de Na-sm est très inférieure à 0,2
– le minimum de viscosité est très prononcé (- 23 % à 30 g/l par rapport à Ca-sm) ce qui est nettement supérieur aux variations de ϕ_m dues à la polydispersité, d'autant que ϕ_m doit tendre ensuite vers 0,04 pour Na-sm.

L'effet de la polydispersité peut expliquer des évolutions de viscosité cohérentes avec nos résultats mais il reste cependant insuffisant pour justifier l'ampleur du minimum. D'autres phénomènes peuvent être pris en compte tels que l'anisotropie de forme des particules (différentes de sphères) et les propriétés de surface.

L'effet de l'ajout de billes de verre

Pour poursuivre l'analyse de l'effet de la polydispersité sur nos suspensions nous avons remplacé une des populations de smectite par des billes de verre creuses dont la masse volumique est comparable à celle de l'eau. Les billes utilisées sont en moyenne deux fois plus grosses que les agrégats calciques soit environ dix fois plus volumineuses que les entités sodiques au vu de la granulométrie laser (*Fig. 3.26*).

- Lors de l'ajout de billes à des suspensions de smectite sodique, Na-sm conserve son rôle de fraction fine mais on augmente le rapport de taille (λ augmente).
- Lors de l'ajout de billes à des suspensions de smectite calcique, le phénomène de polydispersité est inversé, Ca-sm joue le rôle de la fraction fine.

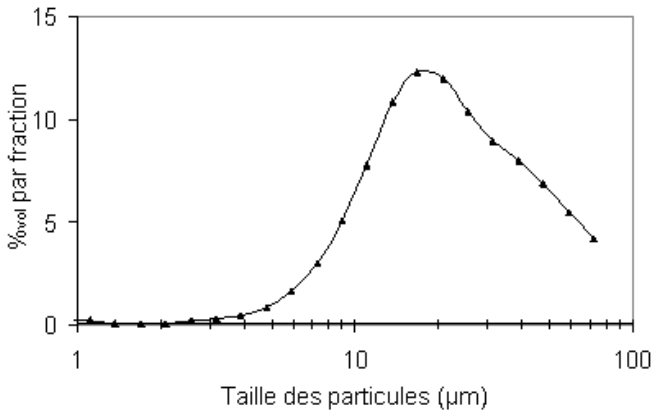


FIG. 3.26 – *Taille des billes de verre creuses utilisées lors des mélanges (mesure à l'aide d'un granulomètre laser en phase humide).*

Pour chaque espèce d'argile nous avons préparé des suspensions (protocole *référence*) allant jusqu'à 30 % en masse de billes, en restant à des concentrations massiques globales de moins de 30 g/l. Toutes les suspensions analysées sont parfaitement newtoniennes, les viscosités sont mesurées par des essais d'écoulement courts.

L'ajout de billes dans des **suspensions sodiques homoioniques** donne des résultats comparables à ceux observés pour des mélanges Na-sm/Ca-sm (*Fig. 3.27*). Aux faibles concentrations, l'écart est peu significatif. A 30 g/l, la viscosité chute plus vite avec les billes qu'avec Ca-sm. Deux phénomènes concourent à ce résultat :

- la masse volumique des billes creuses est inférieure à celle de Ca-sm donc un même pourcentage en masse traduit une fraction volumique de billes plus importante d'où une viscosité plus faible,
- le ϕ_m des billes est légèrement supérieur à celui de Ca-sm.

On peut donc considérer que l'ajout de billes joue le même rôle que l'ajout de Ca-sm. Ainsi, les entités de Ca-sm dans les mélanges Na-sm/Ca-sm (dans la zone d'influence

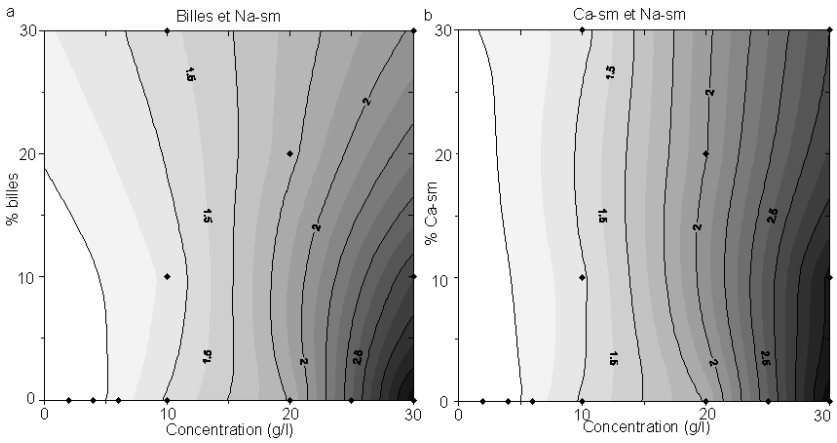


FIG. 3.27 – *a : Effet de l'ajout de billes à des suspensions de Na-sm (a). b : extrait de la Fig. 3.21.*

sodique) se comportent comme des inclusions inertes, n'agissant que par leur fraction d'occupation, sans interagir avec l'autre espèce.

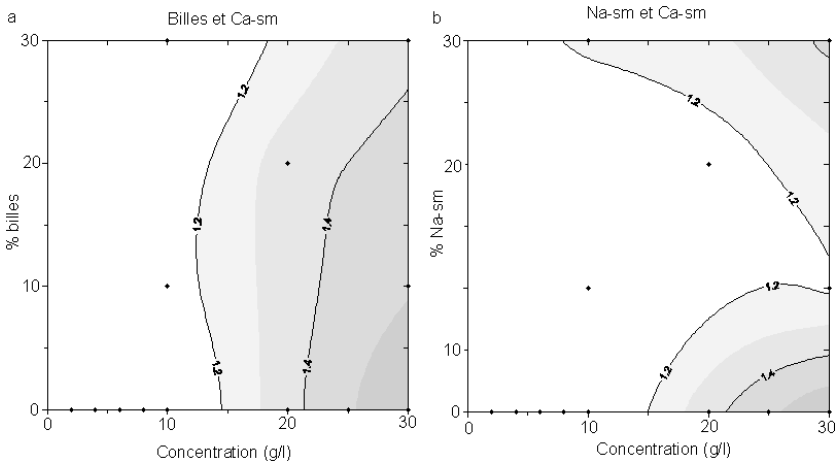


FIG. 3.28 – *a : Effet de l'ajout de billes à des suspensions de Ca-Sm (a). b : extrait de la Fig. 3.21.*

L'ajout de billes dans les **suspensions calciques homoioniques** ne donne pas de minimum, à la différence des mélanges Na-sm/Ca-sm (*Fig. 3.28*). L'effet de la polydispersité est inversé : à la différence des particules de Na-sm, les billes, plus grosses, ne peuvent pas se loger entre les flocs de Ca-sm sans faire augmenter la fraction volumique. La fraction volumique d'empilement maximum serait plutôt à rechercher autour de 80 % de billes, on pourrait alors éventuellement trouver un minimum lié à la polydispersité.

3.3.6.2 Effet de l'ordre d'ajout des poudres

Une autre hypothèse pouvant contribuer à la présence du minimum à 20 PPS serait qu'une partie des particules sodiques soient emprisonnées à l'intérieur des flocs calciques, ainsi ils ne participeraient plus à la viscosité de la suspension. Afin de tester cette hypothèse, nous avons préparé une suspension à 20 PPS (40 g/l) suivant le protocole *référence* mais en ajoutant la poudre sodique uniquement après la période d'hydratation sous agitation (après 12 h de contact). Ce second mode de préparation revient donc à préparer une suspension de Ca-sm à 32 g/l puis à y ajouter de la poudre sodique (8 g/l).

Suspension	η^*	Protocole
20 PPS 40 g/l	1,25	*Référence*
Na-sm 8 g/l	1,32	*Référence*
20 PPS 40 g/l	1,43	*ajout différé de Na-sm*
Ca-sm 32 g/l	1,85	*Référence*
Ca-sm 40 g/l	2,17	*Référence*
Na-sm 40 g/l	9,48	*Référence*

TAB. 3.5 – *Viscosité η^* de suspensions à 20 PPS (40 g/l) selon deux modes de préparation différents. Comparaison avec les viscosités des suspensions de Na-sm (40 g/l et 8 g/l) et Ca-sm (40 g/l et 32 g/l).*

Les essais doublés montrent une bonne reproductibilité. L'ajout différé des deux poudres conduit à une augmentation de la viscosité de la suspension (*Tab. 3.5*) qui pourrait s'expliquer par une augmentation de la fraction solide d'occupation volumique puisque Na-sm ne peut pas être piégé dans les flocs de Ca-sm. Toutefois cette augmentation de la viscosité est insuffisante pour atteindre la viscosité d'une suspension calcique homoionique à 32 g/l.

Tout comme la polydispersité, cette hypothèse d'inclusion de Na-sm au sein des flocs de Ca-sm peut concourir à abaisser la viscosité des mélanges à 20 PPS mais elle n'est pas suffisante à elle seule pour expliquer l'ampleur du minimum ni même sa présence.

Cette hypothèse d'inclusion peut expliquer la différence entre la courbe granulométrique théorique et les points expérimentaux détectée sur la *Fig. 3.2*. Les fines particules emprisonnées dans les flocs ne sont plus détectées par le granulomètre laser entraînant un écart pour les petites tailles de particules (0,2 μm à 1 μm).

3.3.6.3 Effet de la mobilité cationique

Le positionnement des cations échangeables ne doit pas être considéré comme fixe mais possédant une certaine mobilité autour du feuillet. L'importance de cette mobilité, évaluée comme un temps de résidence du cation à un endroit donné, est fonction de la valence du cation, de la charge du feuillet et de sa répartition au sein du feuillet.

Selon les études de Wiegner [148] et de Fripiat *et al.* [50] (citées par Verburg et Baveye [144]), du fait de l'hétérogénéité de distribution des charges de surface, la saturation de l'argile avec des cations divalents peut créer des **défauts locaux dans la neutralisation**. Il est alors possible, si les cations divalents ne compensent pas tout à fait la charge localement, que des cations monovalents soient préférentiellement échangés. En parallèle

des ions monovalents, qui occupent un site qui pourrait être parfaitement neutralisé par un ion divalent, seront échangés.

Il existe donc un **complexe d'échange de composition optimale pour la saturation** de la smectite. Une composition pour laquelle la charge du feuillet est parfaitement neutralisée. Les particules à l'équilibre cationique interagissent peu avec le milieu. Cette composition corresponds au complexe d'échange à l'état naturel de la smectite. Elle n'évolue que lorsqu'il existe un fort déséquilibre chimique entre le complexe d'échange et le milieu environnant, par exemple lors du protocole de saturation. Dans notre cas, la smectite brute (ff) a une composition cationique de 51,6 % de Ca^{2+}, 31 % de Mg^{2+}, 15,9 % de Na^{+} et 1,6 % de K^{+} soit un taux de monovalent de 17,5 % du complexe total.

Si l'équilibrage cationique est possible à l'échelle d'un feuillet, **qu'en est-il à l'échelle d'une particule** ? Suite aux résultats obtenus dans ce chapitre, on pourrait imaginer une mobilité cationique inter-cristallites voire inter-flocs.

Dans le cas où il existe des défauts de neutralisation, comme lorsque seuls des cations divalents sont présents dans l'environnement des feuillets (cas de la saturation calcique), des cations pourraient être mis en commun de plusieurs particules afin d'améliorer la neutralisation globale de la charge. Les particules seraient alors reliées par des liaisons électrostatique faibles. Ces macro-entités pourraient correspondre aux flocs déformables mis en évidence par l'utilisation de la loi de Krieger Dougherty.

L'augmentation de la place occupée par Ca-sm entre l'essai de gonflement et l'essai de sédimentation montre que ces flocs ne se forment que suite à une agitation qui favorise les contacts inter-particulaires.

Si on ajoute des feuillets saturés au sodium dans un système homoionique calcique, il se produit quelques échanges cationiques entre les deux populations (DRX, granulométrie laser). Ainsi, les entités initialement calciques pourraient échanger une partie de leur complexe d'échange par des cations monovalents (sodium) afin d'atteindre leur équilibre cationique. Les feuillets sodiques, suivant les règles de sélectivité, libèrent des cations sodium au profit des cations calcium mis à leur disposition (*Fig. 3.29*).

Ce type d'interaction n'est possible que suite à une agitation. En effet, les deux populations (Na-sm et Ca-sm) conjointement mises en suspension évoluent chacune suivant son propre mode de structuration. Ainsi, lors de l'essai de gonflement, aucune anomalie n'est observée (*Fig. 3.19*). Mais lors de l'agitation (essai de sédimentation), les deux populations interagissent et la place occupée par le matériau est alors inférieure à la place occupée initialement (*Fig. 3.20*). La diminution d'occupation au sein de la suspension conduit à une diminution de la viscosité (*Fig. 3.21*).

Les particules à l'équilibre cationique ne sont plus contraintes à s'associer. Il n'existe donc plus de flocs volumineux dans la suspension. Ainsi, les suspensions à l'équilibre cationique restent newtoniennes jusqu'à de fortes concentrations (*Fig. 3.21*) et la granulométrie des suspensions mixtes est inférieure à la granulométrie attendue (*Fig. 3.18*). Les particules pluri-feuillets à dominance calcique jouent alors le rôle de charge inerte au sein de la suspension.

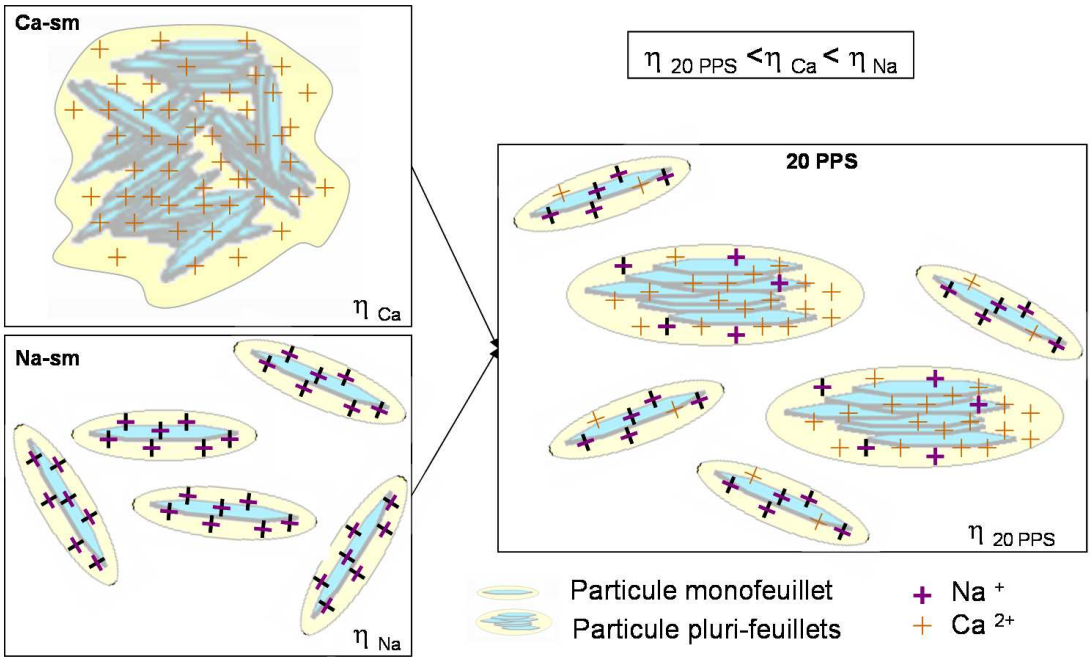


FIG. 3.29 – *Hypothèse de structuration des feuillets pour Ca-sm (cristallites associées en entités), Na-sm (délaminés) et 20 PPS (cristallites et feuillets délaminés.*

En résumé, cette proposition de structuration est en accord avec :

1. la présence à l'état naturel d'un cortège d'échange formé de calcium, magnésium et sodium dans la fraction fine avec un rapport monovalent/divalent de 0,18 (équilibre naturel),
2. la complexité des diffractogrammes aux rayons X : deux populations proches des entités initiales et des populations intermédiaires,
3. la diminution de la granulométrie à 20 PPS : moins de flocs volumineux et présence de feuillets individualisés,
4. la faible occupation des mélanges à 20 PPS lors des essais de sédimentation (inférieure à l'occupation de Ca-sm),
5. l'existence d'un minimum de viscosité à 20 PPS lié au faible emprisonnement d'eau dans les flocs donc à une diminution de ϕ_h,
6. l'arrivée à des concentrations différentes des comportements rhéofluidifiants : les flocs calciques, chargés en eau, se déforment sous cisaillement avant 40 g/l tandis que les suspensions à 20 PPS ne deviennent rhéofluidifiantes qu'à 60 g/l.

3.4 Conclusion

Aux plus faibles concentrations les particules sodiques se dispersent dans le milieu et occupent tout l'espace disponible. Lorsque la concentration devient telle que la place en suspension n'est plus suffisante pour chaque particule (le feuillet et sa double couche), elles sont contraintes à s'associer localement. Des flocs plus volumineux (2 μm) apparaissent mais le reste de la suspension est occupé par des particules isolées (dispersion observée au Wet STEM). Plus la concentration est grande plus les sites d'assemblages sont nombreux, la viscosité augmente rapidement.

Les modes d'association inter-particulaire sont diversifiés, certaines photographies laissent supposer l'existence de liaisons faces/faces cohérentes avec le modèle de Weiss et Frank [147] (*Fig. 1.12*), la représentation d'un gel de Jozja [69] (voir chapitre 1, *Fig. 1.14*) et l'idée de gel répulsif de Abend et Lagaly [1]. Toutefois, le très faible ϕ_m (0,04) montre qu'il existe une structuration susceptible d'occuper beaucoup de place avec peu de matière (64 g/l).

Cette occupation ne peut s'expliquer que par des liaisons de type bord-face ou bord-bord. On obtient ainsi des viscosités élevées et des situations de blocage (ϕ_h tend vers ϕ_m) à des concentrations faibles (60 g/l). Les différents résultats tendent à monter la présence de deux tailles de smectite dans les suspensions.

Le comportement de Ca-sm en suspension est très différent, les entités sont localisées, isolées, de larges zones sont uniquement composées d'eau non chargée (viscosité très faible). Dès les plus faibles concentrations, les feuillets calciques s'assemblent en entités volumineuses de formes complexes. Il faut atteindre des concentrations de plus de 120 g/l pour occuper tout l'espace disponible sans forçage.

La rhéofluidification précoce des suspensions confirme que les entités sont riches en eau et aisément déformables, ce qui correspondrait à des flocs. L'étude granulométrique montre qu'une agitation intense (ultraturax) parvient partiellement à briser ces grosses entités et que l'utilisation couplée d'ultrasons et de défloculant permet de les détruire (ou les empêche de se reformer).

Lors du mélange en suspension de la poudre calcique et de la poudre sodique, les populations mères restent détectables (DRX, granulométrie laser) mais des interactions sont visibles aux DRX avec la formation d'une population mixte et en granulométrie laser avec un affinement relatif du matériel à plus de 20 PPS. La composition à 20 PPS s'individualise nettement avec une viscosité minimale. Cette observation est confirmée par la très faible occupation volumique détectée lors des tests de sédimentation.

Le minimum de viscosité peut être en partie expliqué par les effets de la polydispersité et du piégeage d'eau dans les flocs calciques, toutefois, ces explications ne sont pas suffisantes pour expliquer l'ampleur de la diminution de la viscosité. A cette composition, l'organisation de la matière est telle qu'elle occupe une place minimale. Cette organisation pourrait être liée à une mobilité cationique, comme le suggère les DRX.

La répartition des charges au sein des feuillets est inhomogène. Il est alors possible que la charge d'un feuillet ou d'un tactoïde soit plus efficacement saturée par un assemblage de cations de valences différentes plutôt que par une seule espèce cationique. Cet assemblage optimal, appelé complexe d'équilibre serait dans notre cas proche de 20 PPS, ce qui est également très proche de la composition cationique de cette argile dans son milieu naturel. Une smectite homoionique prélèverait alors dans son environnement les cations les plus aptes à la rapprocher de son état d'équilibre chimique.

En partant de cette même hypothèse, les tactoides uniquement saturés par des cations divalents ne seraient pas parfaitement équilibrés. Des charges seraient alors équilibrées par des cations mis en commun entre plusieurs particules, d'où la formation de flocs. Un floc serait alors équilibré mais chaque tactoïde qui le compose n'est équilibré que par la proximité d'autres tactoïdes. Les flocs piègent une grande quantité d'eau qui augmente la fraction volumique d'occupation.

En revanche, lorsque la composition cationique de la suspension correspond au complexe d'échange, chaque tactoïde est équilibré, l'association en flocs n'est donc plus nécessaire. Dans cette configuration, la quantité d'eau mobilisée par le matériau correspond uniquement à l'eau interfeuillet soit une quantité plus faible que pour Ca-sm. Ainsi, la fraction volumique d'occupation et donc la viscosité des suspensions est inférieure à Ca-sm.

Le passage des suspensions d'un régime newtonien à rhéofluidifiant s'explique par deux phénomènes différents en fonction de la saturation. Pour les suspensions sodiques, les suspensions restent newtoniennes jusqu'à 30 g/l malgré une viscosité relative importante (3,34). Dans ces conditions, le changement de comportement rhéologique des suspensions est dû à la gêne inter-particulaire occasionnée par la forte fraction d'occupation volumique (proche de ϕ_m).

Pour les suspensions calciques, le passage au comportement rhéofluidifiant s'effectue à 30 g/l (alors que le ϕ_m n'est atteint qu'à 119 g/l) pour des viscosités relatives très faibles (1,58). Pour ces suspensions, le changement de comportement est lié à la déformation des flocs dans la suspension.

Chapitre 4

Comportement rhéologique des suspensions concentrées.

Sommaire

4.1 Protocoles de mesures 137

4.1.1 Analyses en grandes déformations 137

4.1.2 Analyses en petites déformations 139

4.2 Typologie des rhéogrammes obtenus. 139

4.2.1 Identification des phases. 139

4.2.2 Impact de la concentration et de la saturation sur les rhéogrammes. 142

4.3 Déformation de la phase solide (phase A-B) 145

4.3.1 Les essais de fluage 145

4.3.2 Les essais d'oscillations 148

4.3.3 Les essais en paliers de vitesses de cisaillement imposées . 149

4.3.4 Synthèse des résultats sur la phase solide. 151

4.4 Caractéristiques de l'écoulement homogène (phase D-E) 153

4.5 Thixotropie des suspensions 155

4.5.1 Effet du temps d'établissement de la contrainte 155

4.5.2 Mesure de la surface de thixotropie 155

4.5.3 Cinétiques de destructuration/restructuration. 155

4.6 Schématisation de l'évolution structurelle des suspensions169

4.7 conclusion 175

Les viscosités des suspensions de smectite augmentent avec la concentration jusqu'à atteindre des comportements rhéofluidifiants pour des concentration de 35 à 60 g/l (en fonction de la composition). Au delà de ces concentrations, dans le domaine des fluides non newtoniens, des propriétés mécaniques telles que des seuils d'écoulement et de la thixotropie peuvent survenir. Dans ce chapitre nous décrirons et caractériserons les systèmes gélifs complexes qui se forment à des concentrations importantes (60ég/l à 100 g/l) et en observerons l'évolution. L'objectif est ici de mieux comprendre les capacités de structuration des suspensions et leurs cinétiques de formation.

Pour caractériser les suspensions gélives, de nombreux essais sont disponibles. L'étude rhéologique débute par la réalisation d'essais d'écoulement au cours desquels les suspensions passent d'un état de gel à un état de fluide. Nous chercherons à caractériser finement les rhéogrammes obtenus par comparaicon avec les données issues de la littérature.

Nous étudierons ensuite plus précisément les propriétés visco-élastiques des gels non rompus (état pré-seuil). Pour cela trois types d'essais modélisés par un modèle de Zener seront comparés (fluage-recouvrance, oscillations, paliers de vitesse de cisaillement).

Les essais d'écoulement permettent de détecter en peu de temps les seuils d'écoulement et les propriétés rhéofluidifiantes et thixotropes des suspensions. Ils permettent de déterminer les conditions de saturation et de concentration pour lesquelles des structures se forment en suspension.

Les phénomènes thixotropes résultent des cinétiques de structuration et de destructuration liées aux liaisons interparticulaires et à l'organisation générale de la suspension. Cette propriété sera étudiée à l'aide d'essais transitoires.

Finalement, la synthèse des résultats obtenus dans ce chapitre et le précédent nous permet de schématiser l'évolution des structures en suspension pour plusieurs compositions de fluides et sous l'effet d'un cisaillement.

4.1 Protocoles de mesures

Comme précédemment, les suspensions ont été préparées suivant le protocole *référence* et la température d'essai est fixée à 20 $°C$. Les pH des suspensions formées sont d'environ 8,3. La conductivité d'une suspension est fonction de sa concentration. Pour des suspensions à 100 g/l, elle est de 360 μS pour Ca-sm et de 910 μS pour Na-sm.

L'évolution des propriétés mécaniques des suspensions concentrées a été étudiée à l'aide d'essais d'écoulement sur une gamme de concentration de 50 g/l à 100 g/l pour diverses proportions de poudre sodique (PPS). La matrice d'essais comporte 53 suspensions de concentrations et de saturations différentes. L'ensemble de la plage d'étude a été caractérisée à l'aide d'essais d'écoulement, reproduits au moins deux fois, réalisés en plans parallèles sablés de 40 mm avec un entrefer de 500 μm.

Suite à ces résultats, 7 échantillons ont été plus précisément étudiés à l'aide d'essais complémentaires : 4 suspensions sodiques à 70 g/l, 80 g/l, 90 g/l et 100 g/l et 3 mélanges (40 PPS, 60 PPS et 80 PPS) à 100 g/l. Nous avons utilisé des cylindres coaxiaux sablés de 20 mm afin de limiter les phénomènes d'évaporation pour ces essais qui peuvent atteindre des durées de l'ordre de 3 h. L'utilisation de cette géométrie induit la préparation d'un volume de fluide plus important (20 ml), le protocole *référence* est alors modifié en portant à 6 min le temps d'agitation à l'ultraturax.

Les essais sont systématiquement précédés d'un précisaillement de 60 s à 100 s^{-1} suivit de 180 s de repos afin de mettre l'échantillon dans un état de référence.

4.1.1 Analyses en grandes déformations

Pour analyser les suspensions en grande déformation, deux types d'essais ont été réalisés : des essais en écoulement pseudo-établis, déjà utilisés dans le chapitre 3, et des essais de destructuration/restructuration qui permettent l'étude du régime transitoire et de tracer des rhéogrammes à l'établissement.

Les essais d'écoulement pseudo-établis ont été réalisés en plans parallèles. Ils consistent à imposer des paliers de vitesse de cisaillement d'une durée de 20 s (15 s d'attente et 5 s d'intégration) par valeurs croissantes puis décroissantes de 10^{-3} s^{-1} à 500 s^{-1}. Les essais comportent deux fois 50 paliers successifs à distribution logarithmique sur l'intervalle et durent 40 min en incluant le précisaillement.

Les essais de destructuration/restructuration

Le régime transitoire est étudié à l'aide d'essais de destructuration puis de restructuration selon deux modes opératoires.

L'essai d'établissement consiste à observer l'évolution de la contrainte au cours de paliers de vitesses de cisaillement d'une durée de 25 min (à 10 s^{-1}, 60 s^{-1}, 120 s^{-1} puis 180 s^{-1}) qui se succèdent par ordre croissant (*Fig. 4.1, a et b* : 1, 2, 3 et 4) puis décroissant (*Fig. 4.1, a et b* : 6, 7, 8 et 9). L'évolution des contraintes au cours des paliers 1, 2, 3 et 4 caractérise les cinétiques de destructurations tandis que les paliers 6, 7, 8 et 9 caractérisent les cinétiques de restructurations. Le palier 5 central, de 5 min à 220 s^{-1}, permet de destructurer le matériau au delà de l'état d'équilibre des paliers inférieurs. La durée totale de cet essai est de 205 min.

Nous avons également réalisé des essais périodiques : l'évolution des contraintes (30 à 100 mesures suivant la résolution désirée) est mesurée au cours d'échelons de vitesses périodiques (*Fig. 4.2*). L'essai consiste à appliquer 3 périodes [500 s^{-1} pendant 25 min puis 10 s^{-1} pendant 25 min (noté 500/10)] ou [100 s^{-1} pendant 25 min puis 10 s^{-1}

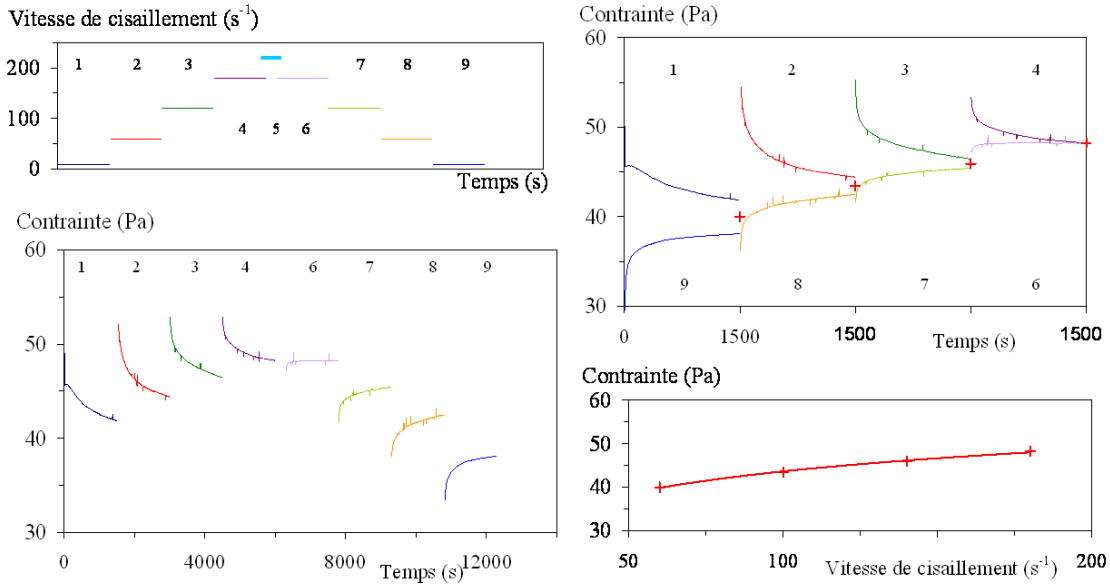


FIG. 4.1 – *Schématisation de l'évolution des contraintes obtenue lors de l'application de paliers de vitesse de 25 min. a : paliers de vitesse de cisaillement appliqués, b : réponse en contrainte, c : destructuration et restructuration à cisaillement constant, d : rhéogramme établi. Exemple d'une suspension à 80 PPS et 100 g/l*

pendant 25 *min* (noté 100/10)]. Ces essais permettent l'étude du régime transitoire sur les 7 échantillons choisis. La durée totale de cet essai est de 90 *min*.

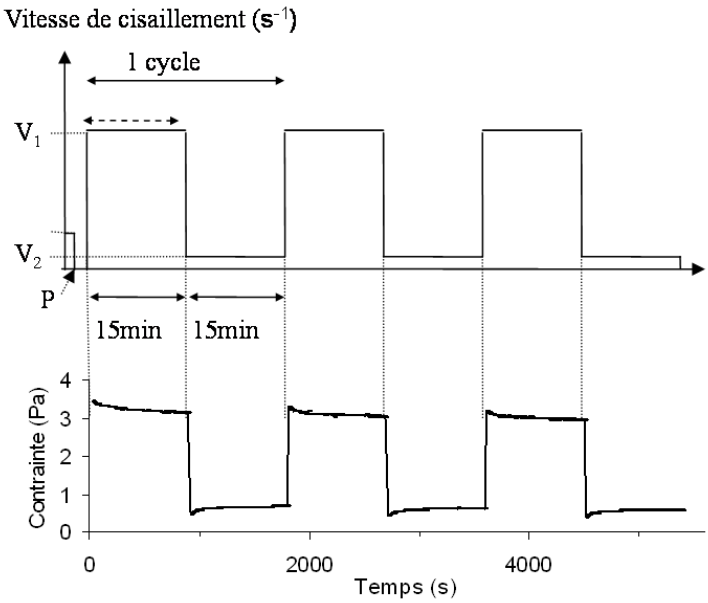


FIG. 4.2 – *Schématisation de l'évolution des contraintes obtenue lors de l'application de paliers de vitesse périodiques.*

Notre rhéomètre imposant le cisaillement par asservissement de la contrainte, les 5 premiers points de chaque palier ne sont pas utilisés. De plus, afin de minimiser l'impact du séchage sur nos résultats, le temps total de l'essai est limité à 12 300 s (environ 3 h 30).

Le rhéogramme établi est constitué des points à l'équilibre déduits de l'étude en régimes transitoires. Les contraintes d'équilibre sont égales à la moyenne des contraintes en fin de palier de 2 essais dont l'un suit un saut croissant de vitesses de cisaillement et l'autre un saut décroissant. Les quatre points obtenus forment le rhéogramme établi (*Fig. 4.1, d*).

4.1.2 Analyses en petites déformations

Les essais de fluage-recouvrance sont réalisés à des contraintes inférieures au seuil d'écoulement obtenu lors des essais d'écoulement pseudo-établis. Pour chaque suspension nous effectuons au moins quatre essais de fluage. Les évolutions des complaisances de fluage et de recouvrance sont mesurées au cours du temps. Chaque essai de fluage-recouvrance a une durée totale de 360 s.

Les essais d'oscillations sont réalisés à une amplitude de déformation de 1 %, afin de rester dans le domaine de déformation linéaire et à des contraintes inférieures au seuil d'écoulement. L'essai consiste à réaliser un balayage en fréquence sur la gamme 0,001 Hz à 0,01 Hz.

4.2 Typologie des rhéogrammes obtenus.

Le rhéogramme-type obtenu lors de la réalisation d'essais d'écoulement pseudo-établis sur des suspensions concentrées est présenté *Fig. 4.3*. Nous pouvons décomposer ce rhéogramme en cinq phases : A-B, B-C, C-D, D-E et E-F.

Les différentes phases observées sur ces rhéogrammes sont comparables aux travaux réalisés par d'autres chercheurs sur des matériaux et à l'aide de tests divers. Pignon *et al.* [117] combinent des essais rhéométriques (essais d'écoulement en contrainte imposée), réalisés sur des suspensions de laponite, à des observations du champ de déformation. Uhlherr *et al.* [139] étudient le pourcentage de recouvrance obtenu pour diverses contraintes appliquées à des suspensions de kaolin, d'oxyde de titane et de silice ainsi que des gels de carbopol et des solutions glycérinées contenant un polymère (separan).

4.2.1 Identification des phases.

La phase A-B est visible aux faibles vitesses de cisaillement, on observe une zone reproductible de linéarité de la contrainte avec le logarithme de la vitesse de cisaillement. Son étendue en terme de contrainte et de vitesse de cisaillement augmente conjointement à l'augmentation de la concentration ou du PPS.

Cette phase est caractéristique d'une déformation du gel et non de son écoulement. Pignon *et al.* [117] ont décomposé l'écoulement d'une suspension de laponite en quatre régimes (*Fig. 4.4*). La phase A-B correspond au régime 1 pour lequel le gel a un comportement visco-élastique de type solide, le champ de déformation est alors homogène. La contrainte en B (τ_B) correspond à leur définition de la contrainte seuil.

En traçant la courbe du taux de recouvrance en fonction de la déformation puis en la combinant à la courbe de contrainte-déformation, Uhlherr *et al.* [139] définissent deux seuils

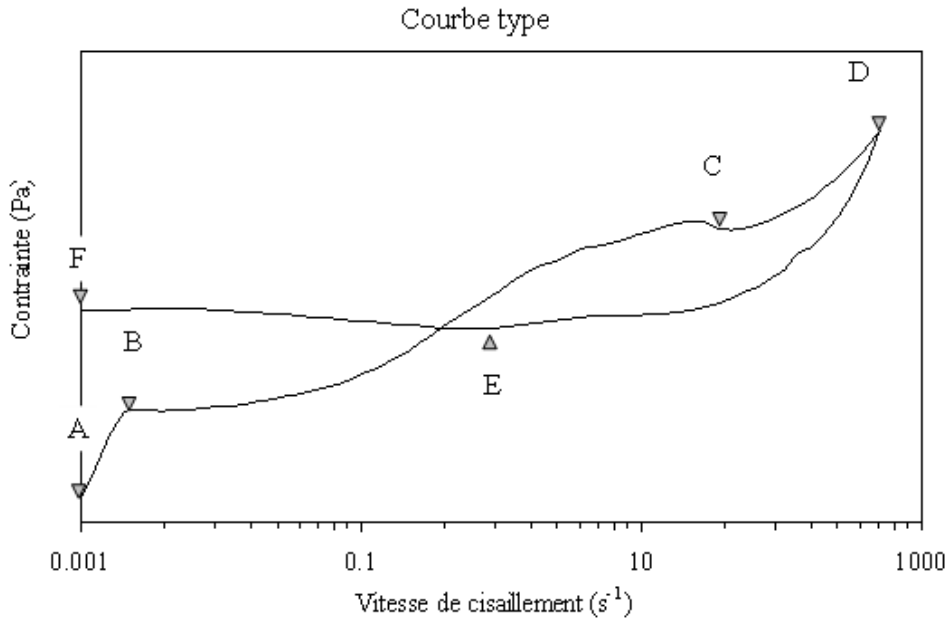


FIG. 4.3 – *Rhéogramme pseudo-établi type obtenu lors de la réalisation d'essais d'écoulement pseudo-établis.*

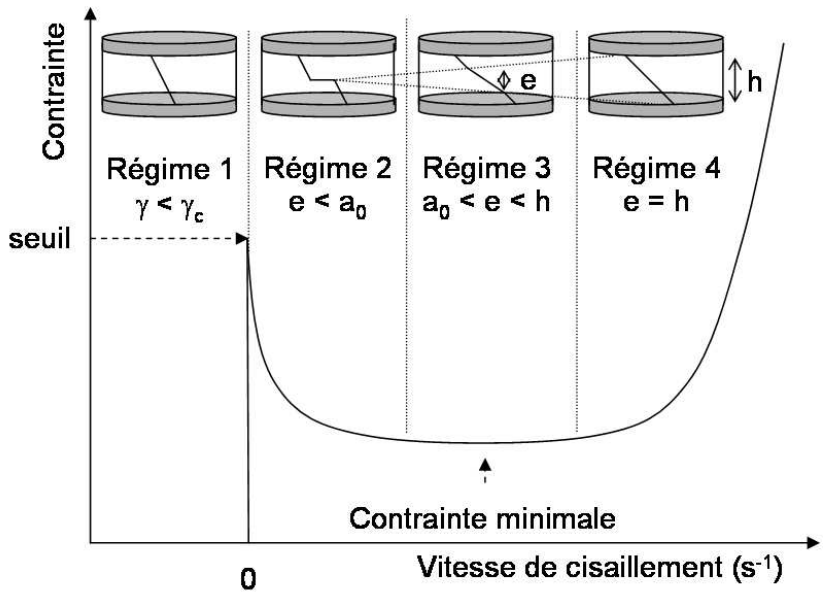


FIG. 4.4 – *Détermination des quatre régimes d'écoulement définis par Pignon et al. [117] à partir de la combinaison d'essais rhéométriques (essais d'écoulement en contrainte imposée) et d'observations du champ de déformation pour une suspension de laponite.*

(*Fig. 4.5*). Le premier correspond à la limite du domaine linéaire de la relation contrainte-déformation (recouvrance totale), il est interprété comme la limite supérieure du domaine d'élasticité. Le deuxième correspond à un pourcentage de recouvrance nul, il est interprété comme la limite inférieure du domaine liquide. Entre ces deux seuils s'étends une zone de plasticité. En utilisant cette méthode sur des suspensions de kaolin, la valeur supérieure de seuil obtenue est en accord avec la détermination du seuil à l'aide d'une géométrie vane.

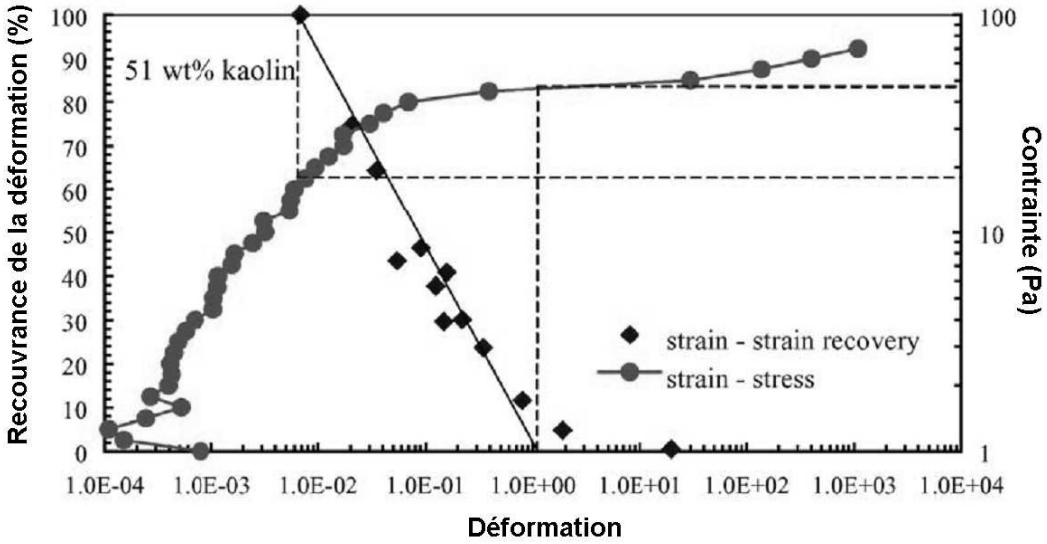


FIG. 4.5 – *Détermination de la limite d'élasticité (τ_e) et de la limite de plasticité (τ_p) par Uhlherr et al. [139] à partir du taux de recouvrance de la déformation pour des suspensions de kaolin.*

La phase B-C correspond à la rupture hétérogène du gel [139], le matériau n'est pas totalement cisaillé dans l'entrefer. Elle correspond aux régimes 2 et 3 de Pignon *et al.* [117] étudié en détail par Drappier [40]. Dans un premier temps, le cisaillement est localisé dans une couche de faible épaisseur de l'ordre de la taille des particules avec des forces interparticulaires prépondérantes. Par la suite, l'épaisseur de la couche cisaillée croit avec la vitesse de cisaillement apparent. Ainsi, les forces interparticulaires et de cisaillements sont en compétition sur des échelles de temps du même ordre de grandeur. Finalement, le point C correspond à l'homogénéisation totale du matériau dans l'entrefer [13], le régime 3 de Pignon *et al.* [117] est achevé. Ce phénomène de localisation du cisaillement est également visible dans les sols.

Cette phase correspond à la transition solide–liquide du gel. Elle est bordée d'un côté par la phase solide (en amont du seuil de rupture, τ_B) et de l'autre par l'écoulement homogène (en aval du seuil d'écoulement homogène, τ_C).

Les phases C-D et D-E correspondent à un écoulement homogène dans l'entrefer en vitesses de cisaillement croissantes puis décroissantes. Toute augmentation de la vitesse de cisaillement conduit à une augmentation de la contrainte, signe que le régime 4 de Pignon *et al.* [117] est atteint. Au cours de cette phase, on assiste à la rhéofluidification progressive du matériau. L'écart entre C–D et D–E définit une aire de thixotropie plus ou moins importante en fonction des fluides testés [31] [119] [7].

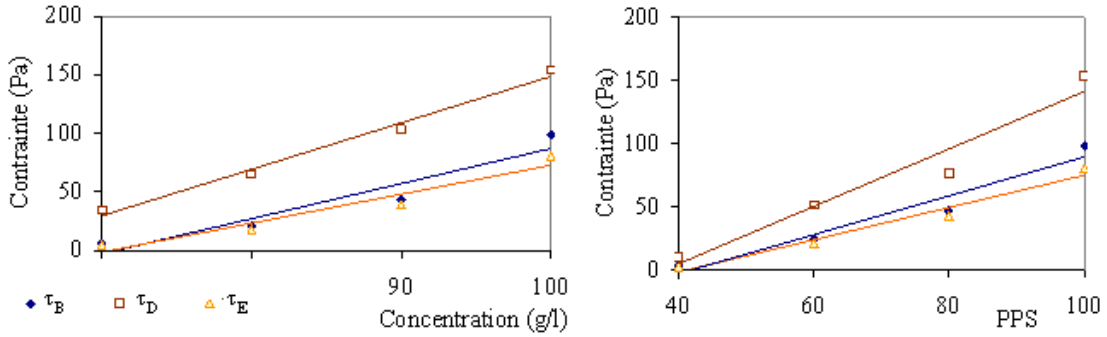
La phase E-F correspond à une augmentation des contraintes aux plus faibles vitesses de cisaillement pouvant correspondre à une restructuration sous cisaillement. Le point E est à rapprocher de la notion de contrainte de cisaillement critique définie par Coussot *et al.* [31]. Il s'agit de la limite d'homogénéité de l'écoulement par valeurs décroissantes des vitesses de cisaillement. Sur un rhéogramme à l'équilibre, on peut penser que les points C et E correspondraient à une même valeur de vitesse de cisaillement.

4.2.2 Impact de la concentration et de la saturation sur les rhéogrammes.

La courbe type décrite précédemment résume l'ensemble des phénomènes observés mais les différentes phases sont plus ou moins développées en fonction de la concentration et du PPS (*Fig. 4.6* et *Tab. 4.1*).

Les 53 essais dispersés dans le domaine d'étude permettent de déterminer les limites d'apparition de la phase A-B. Pour les suspensions à 70 PPS, la phase A–B est détectable dès 50 g/l. Mais seulement à 60 g/l pour les suspensions de 30 à 60 PPS et à 70 g/l pour les suspensions à 20 PPS.

La différenciation de E et F n'est pas systématique, elle apparaît uniquement à des concentrations et des PPS importants. Cette observation renforce l'hypothèse que cette phase serait liée à une restructuration du matériel.



Suspension	B		D	E	
	$\dot{\gamma}_B$	τ_B	τ_D	$\dot{\gamma}_E$	τ_E
Na-sm 70 g/l	1.1E-02	6.1	34.2	1.0E-03	4.9
Na-sm 80 g/l	5.0E-03	20.4	65.0	1.0E-03	17.9
Na-sm 90 g/l	5.0E-03	42.8	103.0	4.3E-02	39.2
Na-sm 100 g/l	3.3E-03	98.6	154.0	4.7E-01	80.4
40 PPS 100 g/l	5.0E-03	3.4	10.9	6.2E-01	2.7
60 PPS 100 g/l	5.0E-03	25.0	51.7	2.1E-01	21.2
80 PPS 100 g/l	3.9E-03	47.1	76.5	1.8E+00	43.1

TAB. 4.1 – *Valeur et représentation des contraintes (τ) et vitesses de cisaillements associées ($\dot{\gamma}$) aux points caractéristiques B, D et E pour les suspensions choisies.*

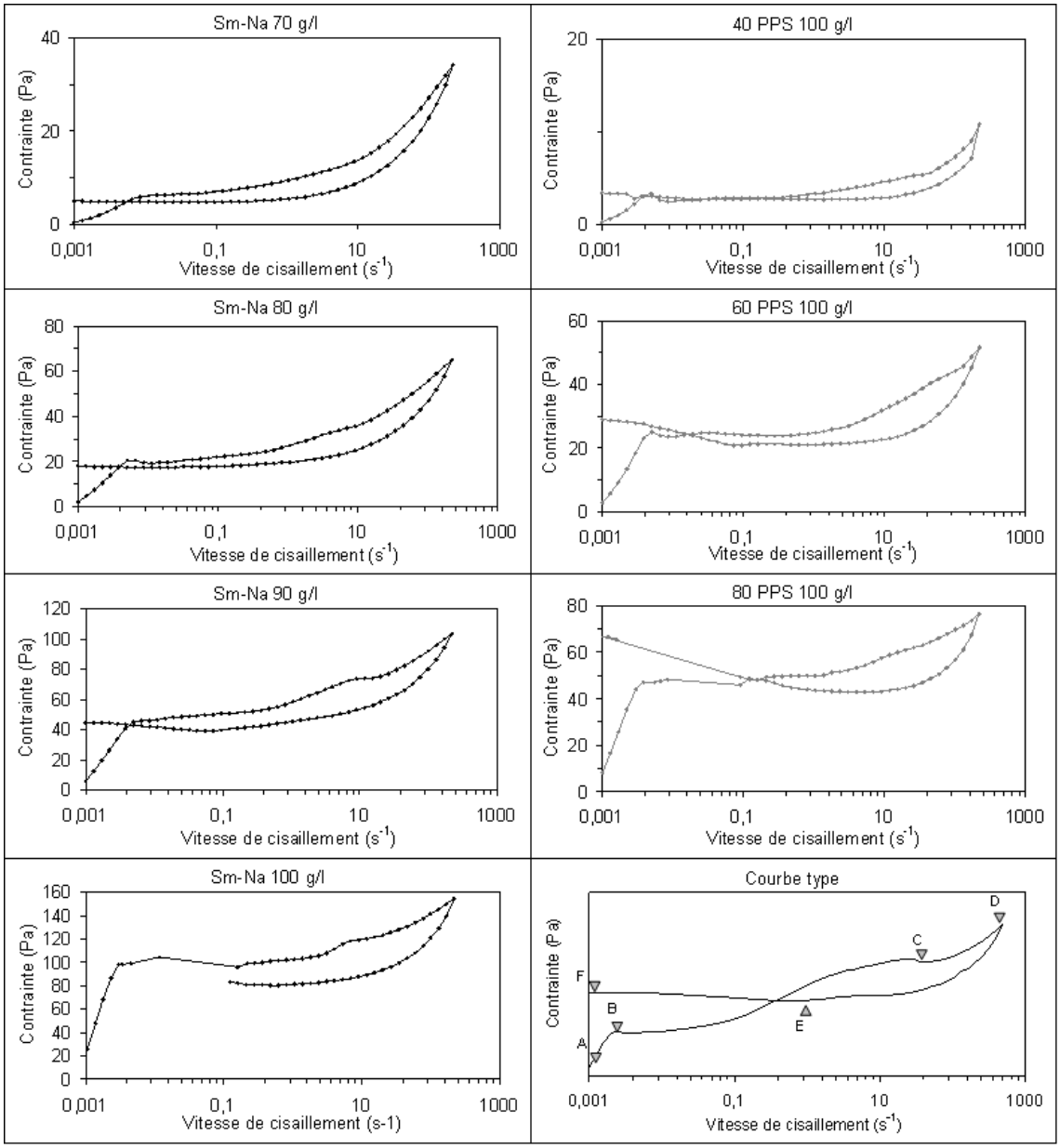


FIG. 4.6 – *Exemples de rhéogrammes pseudo-établis obtenus pour différentes suspensions.*

L'évolution des contraintes et vitesses de cisaillement aux points B, D et E pour les sept échantillons choisis est quasiment linéaire en fonction de la concentration et de la saturation (*Fig. 4.1*).

L'étude de la propagation du cisaillement dans l'entrefer fait l'objet de nombreux développements expérimentaux (chapitre 1, [67] [30] [121] [66] [82]). L'utilisation de méthodes d'observations liées aux essais rhéologiques classiques pourrait apporter des informations complémentaires sur chacune de ces différentes phases. Ne disposant pas de ces techniques, nous nous sommes focalisés sur l'étude des phases A-B et D-E.

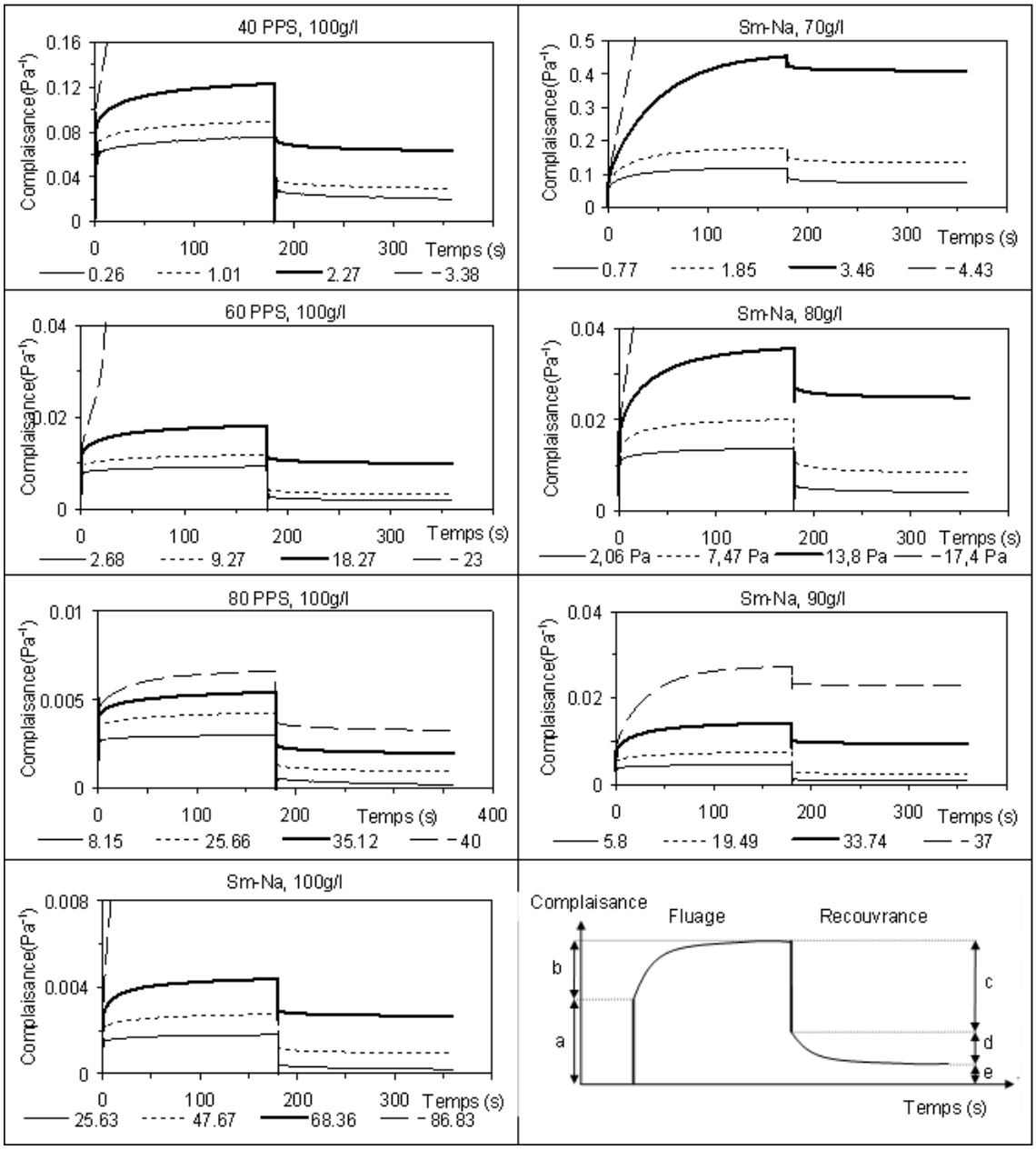


FIG. 4.7 – *Courbes de fluage-recouvrance obtenues pour différentes contraintes appliquées aux 7 suspensions sélectionnés.*

4.3 Déformation de la phase solide (phase A-B)

L'objet de cette partie est de confirmer que la phase A-B ne caractérise pas une phase d'écoulement mais bien un comportement solide. Pour cela, nous utiliserons trois types d'essais : des essais de fluages, des essais d'oscillations et des essais en paliers de vitesse de cisaillement imposés. Le comportement de chaque suspension sera modelisé par un corps de Zener ou de Kelvin Voigt soumis à différentes sollicitations. Les différents paramètres (G_0, G_1 et θ_1 ou J_o, J_1 et Θ_1) seront évalués et comparés pour différentes compositions et concentrations des suspensions.

4.3.1 Les essais de fluage

Pour chaque suspension, au moins 4 essais de fluage-recouvrance ont été réalisés à des contraintes comprises entre τ_A et τ_B (*Fig. 4.7*).

Limite du domaine solide et limite de liquidité

On définit le pourcentage de recouvrance comme la part de déformation recouvrée lors de l'arrêt de la contrainte $(c + d/a + b)$ (*Fig. 4.7*). Comme souvent exposé dans la bibliographie, le pourcentage de recouvrance est fonction de la contrainte appliquée (*Fig. 4.8*).

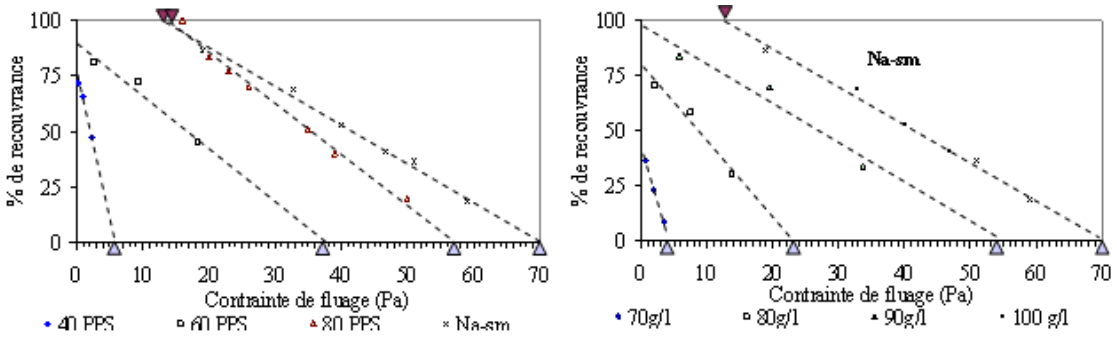


FIG. 4.8 – *Evaluation de la limite d'élasticité (τ_e, ▼) et de plasticité (τ_p, △) au sens de Uhlherr et al. [139] pour les 7 suspensions sélectionnées.*

La représentation du pourcentage de recouvrance obtenu en fonction de la contrainte appliquée donne une droite dont les extremums correspondent à la limite du domaine solide et à la limite de liquidité décrits par Uhlherr *et al.* [139] . Selon cette définition, toutes les suspension étudiées ont une limite de liquidité. Par contre, seules les suspensions les plus concentrées et les plus sodiques (80 PPs et Na-sm, 100 g/l) présentent une limite de domaine solide.

Les droites successives montrent que l'écart entre τ_e et τ_p est de plus en plus grand avec l'augmentation de la saturation ou de la concentration. Le domaine de plasticité s'élargit.

La contrainte seuil

Lorsque la contrainte est suffisante pour que la complaisance de fluage ne tende plus vers une asymptote et que la recouvrance devient nulle, Coussot [29] estime que l'on a dépassé le seuil d'écoulement (τ_0). Les contraintes seuils ainsi obtenues augmentent avec la concentration et la saturation sodique (*Fig. 4.9*).

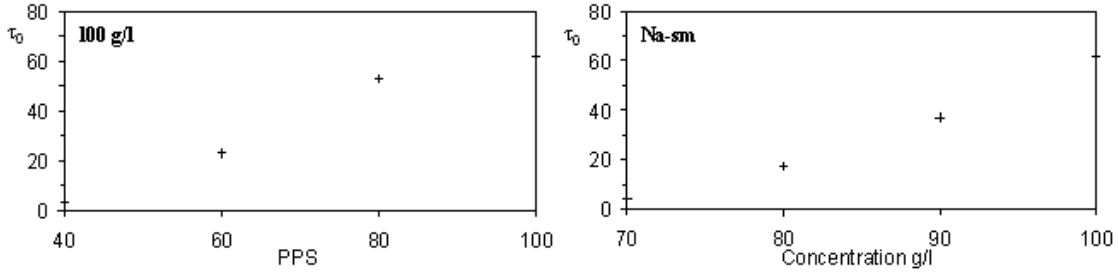


FIG. 4.9 – *Evaluation de la contraintes seuils (τ_0) au sens de Coussot [29] pour les 7 suspensions sélectionnées.*

Comparaison des seuils

Les valeurs de seuils (τ_0) au sens de Coussot, la limite de plasticité (τ_p) définie par Uhlherr et la contrainte au point B (τ_B) sont très proches (*Fig. 4.10*).

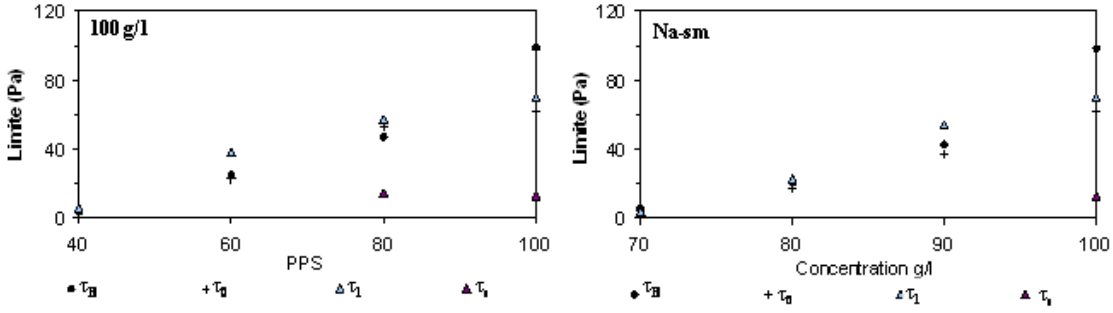


FIG. 4.10 – *Comparaison des différentes contraintes seuils obtenues pour diverses suspensions : contrainte au point B (τ_B), contrainte seuil (τ_0), limite de plasticité (τ_p) et limite d'élasticité (τ_e).*

La limite de plasticité (τ_p) de Uhlherr *et al.* [139] est légèrement supérieure à la contrainte seuil (τ_0) au sens de Coussot [29] et au τ_B issu de notre courbe d'écoulement. En revanche, la limite d'élasticité (τ_e) est très inférieure.

Cependant, pour Na-sm à 100 g/l, on note une différence importante entre τ_B d'une part et τ_0 et τ_l d'autre part (*Fig. 4.10, 3*). Des phénomènes perturbateurs tel qu'un glissement ou une fracturation pourrait avoir perturbé les mesures pour cette suspension très pâteuse.

Les essais de fluage-recouvrance ont été analysés suivant la méthode d'Inokuchi avec le modèle de Zener-Voigt. Nous avons choisi de travailler sur l'essai réalisé à la plus faible

contrainte donnant la recouvrance maximale. Nous restons ainsi à proximité du domaine solide défini par Uhlherr *et al.* [139] car le modèle de Zener ne prend pas en compte les déformations plastiques. Nous obtenons 3 paramètres (*Fig. 4.11*) :

- J_0 : la complaisance instantanée ($1/J_0$ est la raideur du premier ressort)
- J_1 : la complaisance de l'élément de Voigt
- μ_1 : la viscosité de l'élément de Voigt

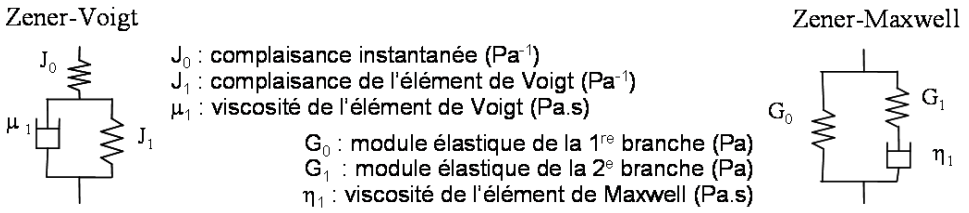


FIG. 4.11 – *Schématisation du modèle de Zener suivant les représentations de Kelvin-Voigt et de Maxwell.*

Malgré l'utilisation de géométries sablées, il persiste des phénomènes de glissement aux parois qui viennent se superposer aux déformations et induisent une forte augmentation apparente de J_0 et J_1. Ces glissements perturbent la mesure et augmentent la valeur des paramètres a et e mais ils n'ont vraisemblablement pas d'effet sur les paramètres c et d. Nous avons donc choisi de modéliser les courbes de fluage et les courbes de recouvrance à l'aide du modèle de Zener-Voigt . Lors des recouvrances, le J_0 correspond à la partie c de la courbe, il est déterminé directement par lecture graphique.

PPS	Concentration	Fluage			Recouvrance		
%	g/l	J_0 (Pa^{-1})	J_1 (Pa^{-1})	μ_1 (Pa.s)	J_0 (Pa^{-1})	J_1 (Pa^{-1})	μ_1 (Pa.s)
40	100	0.059	0.015	2100	0.036	0.007	6000
60	100	0.008	0.001	24700	0.007	0.001	52000
80	100	0.003	0.000	108000	0.002	0.000	147000
100	70	0.057	0.057	350	0.028	0.012	1500
100	80	0.011	0.003	10700	0.007	0.001	25000
100	90	0.004	0.001	59600	0.003	0.000	94000
100	100	0.001	0.000	79200	0.001	0.000	211000

TAB. 4.2 – *Evolution des paramètres du modèle de Zener-Voigt, appliqué aux essais de fluage et de recouvrance, en fonction de la concentration et de la saturation.*

Les résultats du modèle de Zener-Voigt obtenus par analyse des essais de fluage et de recouvrance sont du même ordre de grandeur et présentent les mêmes évolutions (*Tab. 4.2*). Toutefois les valeurs sont différentes avec des viscosités systématiquement inférieures et des complaisances supérieures lors de l'analyse des fluages. Des phénomènes perturbateurs (plasticité, glissement, fracturation) peuvent se produire et entraîner une sur-évaluation de la déformation. Cet effet, uniquement visible lors des essais de fluage, entraîne une viscosité plus faible et une complaisance plus forte.

Les paramètres évoluent de façon cohérente : lorsque la teneur en sodium et la concentration augmentent, J_0 et J_1 diminuent tandis que μ_1 augmente. Ainsi, la raideur et la

viscosité augmentent, ce qui signifie que les gels sont de moins en moins facilement déformables.

La viscosité semble maximale pour un mélange à 80 PPS et 100 g/l, ce phénomène a déjà été observé sur les suspensions newtoniennes diluées.

4.3.2 Les essais d'oscillations

Des essais d'oscillations ont été réalisés sur les sept échantillons choisis avec une amplitude maximale de 0,1 et sur une plage de fréquence de 0,001 Hz à 0,01 Hz de manière à rester dans le domaine d'élasticité linéaire et à des contraintes inférieures à la contrainte seuil (τ_B).

Pour toutes les suspensions, le module de conservation G' est largement supérieur au module de perte G" quelle que soit la fréquence d'oscillation appliquée (*Fig. 4.12*). En règle générale, G' évolue peu et G" est proche de zéro. C'est un résultat caractéristique d'un matériau solide.

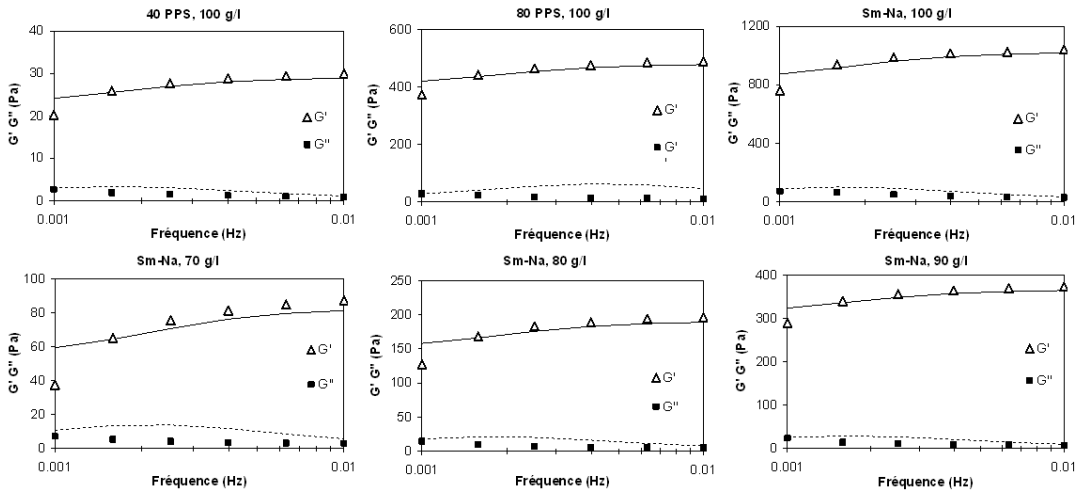


FIG. 4.12 – *Courbes d'oscillations obtenues pour les suspensions choisies (points expérimentaux) et leurs modélisations à l'aide du modèle de Zenner-Maxwell (courbe).*

PPS	Concentration	Oscillation		
%	g/l	G_0 (Pa)	G_1 (Pa)	θ_1 (s)
40	100	7	22	95
60	100			
80	100	79	402	89
100	70	28	54	75
100	80	42	148	87
100	90	57	308	95
100	100	203	820	95

TAB. 4.3 – *Evolution des paramètres du modèle de Zener-Maxwell appliqué aux courbes d'oscillations, en fonction de la concentration et de la saturation.*

La modélisation des essais d'oscillations à l'aide du modèle de Zener-Maxwell (*Fig. 4.11*) permet de déterminer les paramètres G_0, G_1 et η_1 pour chaque suspension (*Tab. 4.12*). Tous les paramètres augmentent avec l'augmentation de la concentration et de la part sodique. Un θ_1 minimum est détecté pour 80 PPS mais cette évolution est peu significative étant donnée que l'amplitude de variation de θ_1 (de 89 s à 95 s) est de l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure et de dépouillement sur ce paramètre. Ces résultats sont cohérents avec les essais de fluage-recouvrance : l'élasticité et la viscosité augmentent avec la concentration et le PPS.

4.3.3 Les essais en paliers de vitesses de cisaillement imposées

La pente de la phase A-B augmente avec l'augmentation de la concentration ou du PPS. Si cette phase est bien caractéristique de la déformation d'un solide et non de l'écoulement d'un fluide, elle doit être en relation avec les essais de fluage et d'oscillation. La *Fig. 4.13, (a)* montre un agrandissement de la zone A-B des essais pseudo-établis. Les suspensions de Na-sm à 70 g/l et les suspensions à 40 PPS (100 g/l) montrent une phase A-B très peu développée voire inexistante.

Dans cette gamme de contrainte, les comportements des suspensions suivantes sont très proches :

- 80 PPS, 100 g/l et Na-sm à 90 g/l
- 60 PPS, 100 g/l et Na-sm à 80 g/l
- 40 PPS, 100 g/l et Na-sm à 70 g/l

Les effets de la saturation et de la concentration sont donc similaires.

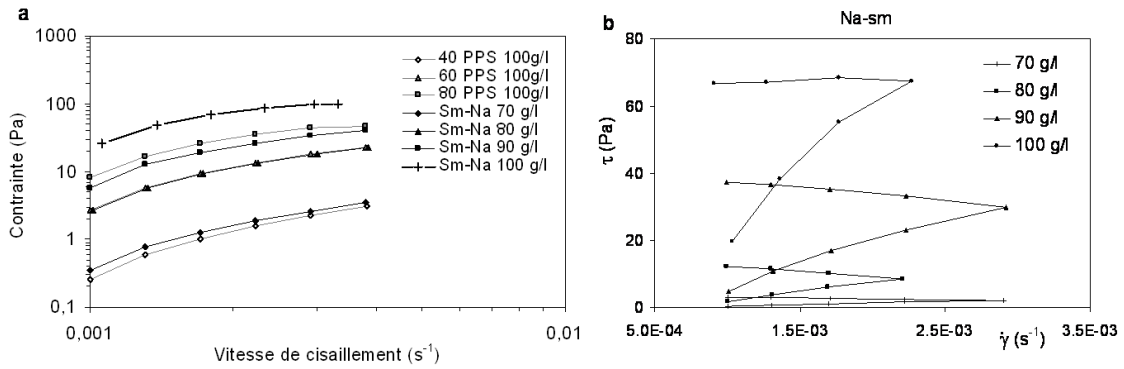


FIG. 4.13 – *Evolution de la phase A-B en fonction de la composition et de la concentration des suspensions (a). Essais en paliers de vitesse croissants et décroissants dans la phase A-B (b).*

On peut interrompre l'essai d'écoulement avant d'atteindre le point B et imposer des paliers par valeurs décroissantes. La contrainte ne décroît pas malgré la diminution de la vitesse de cisaillement, il ne s'agit donc pas d'un écoulement (*Fig. 4.13, b*). La cohésion de l'échantillon est telle que le gel se déforme sans se rompre sous l'effet du cisaillement imposé.

En reprenant le modèle de Zener, on peut écrire pour chaque palier à vitesse de déformation imposée $\dot{\gamma}$, l'expression de la contrainte en fonction du temps et de la contrainte

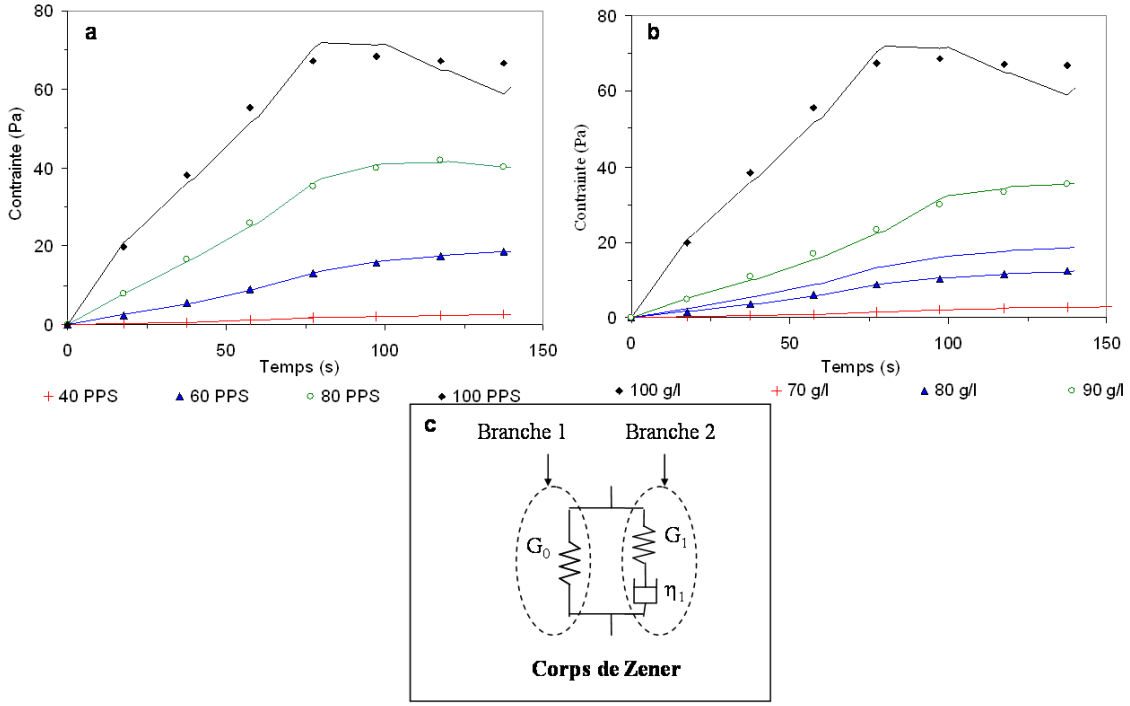


FIG. 4.14 – *Essais de paliers de vitesses croissants puis décroissants dans la phase A-B effectués sur des suspensions de diverses saturations (a) et concentrations (b) et leurs modélisations à l'aide du modèle de Zener (c).*

initiale τ_i en début de palier. La déformation est la même dans chaque branche et la contrainte est la somme des contraintes de chaque branche (*Fig. 4.14*, c).

$$\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon \tag{4.1}$$

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \tag{4.2}$$

La dérivée de la déformation au cours du temps est équivalente à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\tau_1 = \dot{\gamma}\ G_0\ t + \tau_{1i} \tag{4.3}$$

$$\tau_2 = \dot{\gamma}\ \eta_1 - \eta_1\ \left(\frac{\dot{\gamma} - \tau_{2i}/\eta_1}{e^{G_1\ t/\eta_1}}\right) \tag{4.4}$$

Où τ_{1i} et τ_{2i} sont les contraintes initiales dans les branches 1 et 2 en début de palier, elles sont considérées comme égales aux valeurs de contraintes τ_1 et τ_2 obtenues à la fin des paliers précédents.

On obtient donc pour chaque palier l'expression de la contrainte au cours du temps :

$$\tau = \dot{\gamma}\ (\eta_1 + G_0\ t) + \tau_{1i} - \eta_1\ \left(\dot{\gamma} - \frac{\tau_{2i}}{\eta_1}\right)\ e^{-G_1\ t/\eta_1} \tag{4.5}$$

Les paramètres G_0, G_1 et η_1 sont déterminés par minimisation quadratique (*Fig. 4.14, a et b*). La modélisation des courbes est satisfaisante. Les paramètres du modèle sont présentés en *Tab. 4.4* et discutés dans la partie suivante.

4.3.4 Synthèse des résultats sur la phase solide.

Nous avons caractérisé les propriétés viscoélastiques des matériaux non rompus à l'aide de trois type d'essais. Ces essais ont été modélisés à l'aide du modèle de Zener (*Tab. 4.4*).

PPS	Concentration	Fluage			Recouvrance		
%	g/l	G_0 (Pa)	G_1 (Pa)	η1 (Pa.s)	G_0 (Pa)	G_1 (Pa)	η1 (Pa.s)
40	100	14	3	87	23	5	160
60	100	110	17	470	130	14	520
80	100	340	35	970	360	52	2300
100	70	9	9	89	25	11	140
100	80	74	17	390	110	20	530
100	90	220	42	1540	270	29	890
100	100	580	96	1600	660	96	3400

PPS	Concentration	Oscillation			Vitesse de déformation		
%	g/l	G_0 (Pa)	G_1 (Pa)	η1 (Pa.s)	G_0 (Pa)	G_1 (Pa)	η1 (Pa.s)
40	100	22	7	640	12	6	120
60	100				87	97	1400
80	100	400	79	7000	120	930	12300
100	70	54	28	2100	10	8	160
100	80	150	42	3600	58	77	870
100	90	310	57	5400	110	350	4200
100	100	820	200	19200	180	1800	23200

TAB. 4.4 – *Comparaison des paramètres de Zener obtenus pour les différents essais caractéristiques de la phase solide.*

Les valeurs de G_0 et G_1 obtenues à l'aide des trois types d'essais sont relativement proches. Leurs évolutions sont similaires : G_0 est supérieur à G_1, la viscosité η_1 est très importante et tous les paramètres augmentent avec la concentration et la saturation.

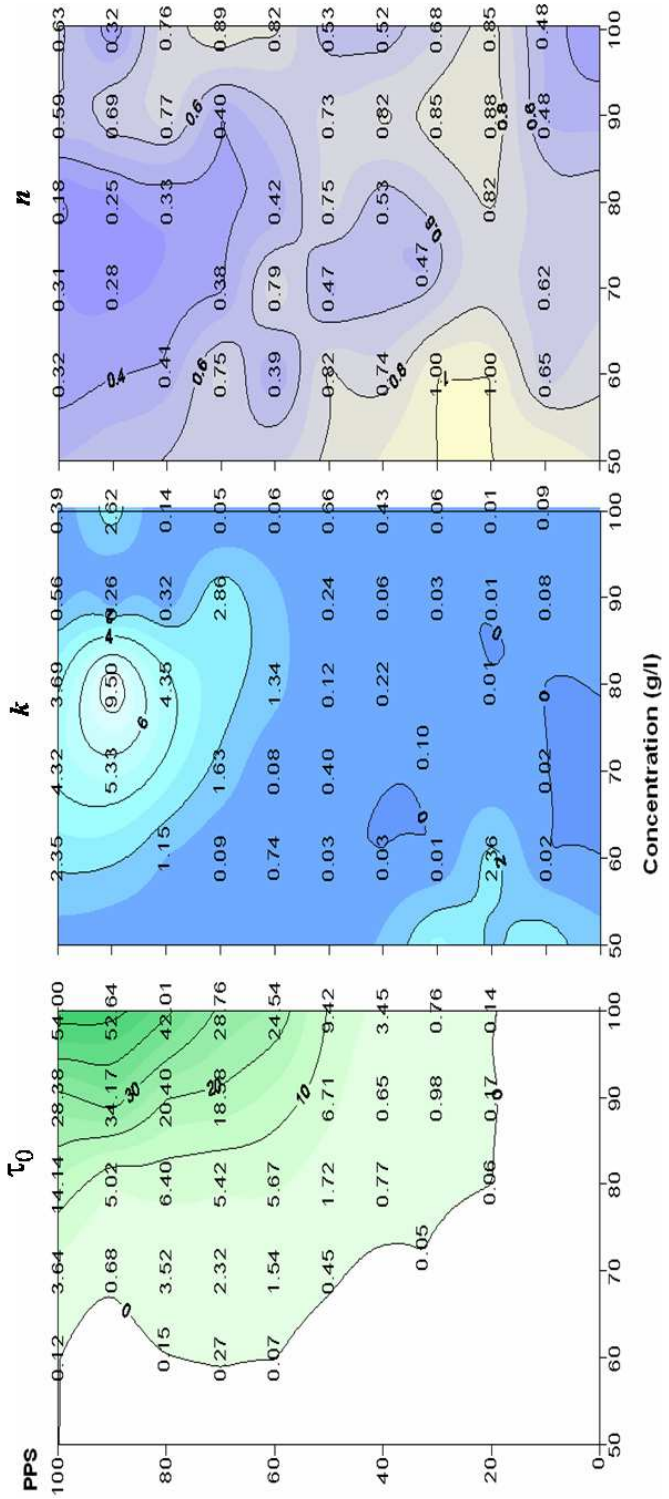


FIG. 4.15 – *Evolution des paramètres du modèle d'Herschel-Bulkley appliqué aux phases D-E des rhéogrammes pseudo-établis en fonction de la concentration et de la saturation.*

4.4 Caractéristiques de l'écoulement homogène (phase D-E)

La phase de rupture du solide B-C ne peut pas être étudiée directement avec un rhéomètre classique car le fluide est hétérogène dans l'entrefer. Entre C et D puis D et E, le fluide est homogène et uniformément cisaillé. L'écart entre la courbe de montée et la courbe de descente est caractéristique de la thixotropie du matériau. Dans cette partie nous étudierons l'influence de la concentration et de la saturation sur les caractéristiques de l'écoulement, la thixotropie et les cinétiques de destructuration et de restructuration.

Des essais d'écoulement en vitesse de cisaillement asservie ont été réalisés en géométrie à plans parallèles pour 53 échantillons de différentes compositions et concentrations. La gamme d'essai s'étend de Ca-sm (0 PPS) à Na-sm (100 PPS) et de 50 g/l à 100 g/l. Les courbes de descente font suite à un cisaillement important (500 s^{-1}), les résultats de la phase D-E sont donc relatifs à un fluide plus homogène et plus destructuré que celui de la phase C-D. Nous privilégierons donc l'analyse de la phase D-E, dont l'état initial est plus reproductible.

Dans l'intervalle D-E, la contrainte diminue de façon monotone et continue avec la diminution de la vitesse de cisaillement, ce comportement est facilement modélisable à l'aide du modèle d'Herschel Bulkley. Les paramètres obtenus pour chaque rhéogramme sont représentés sur la *Fig. 4.15*.

Lorsque τ_0 tend vers 0 et n tend vers 1, on obtient une équivalence entre les modèles d'Herschel Bulkley et de Newton, la *Fig. 4.15* est donc dans la continuité de la *Fig. 3.21, page 120*.

Un seuil est détecté pour les suspensions constituées de plus de 20 PPS et d'une concentration supérieure à 60 g/l. Sa valeur augmente très rapidement à partir de 40 PPS et 80 g/l.

La composition à 20 PPS correspond à un maximum de n (n proche de 1), dans la continuité du minimum de viscosité détecté au chapitre 3 pour cette saturation. Les phénomènes à l'origine du minimum de viscosité en régime dilué se traduisent en régime concentré par la poursuite du domaine newtonien jusqu'à 70 g/l et au delà par un n élevé ($> 0{,}85$) et à un k faible ($< 0{,}01$).

Les paramètres k et n sont anti-corrélés. La suspension à 90 PPS et 80 g/l correspond au k maximal et au n minimal. Ce point est difficilement explicable par des phénomènes physiques liés au matériau. Nous avons cherché s'il pouvait être dû au protocole expérimental et aux cinétiques de destructuration/restructuration puisque le modèle d'Herschel-Bulkley ne tient pas compte du temps d'établissement observé à chaque palier ni de la thixotropie qui en résulte.

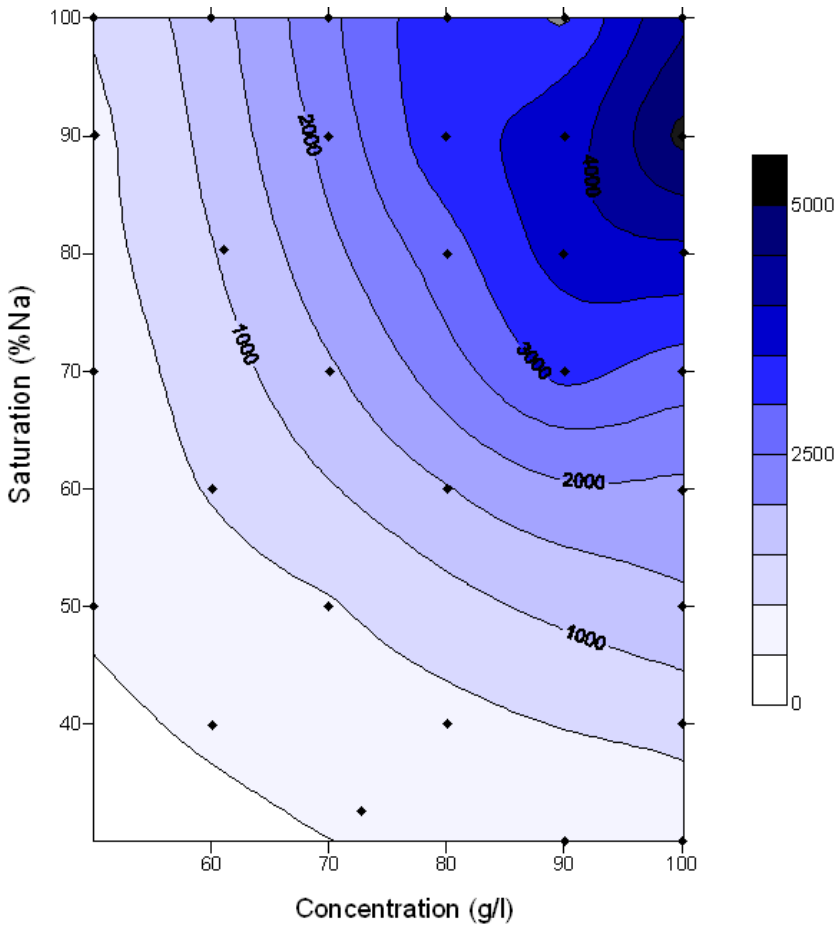


FIG. 4.16 – *Evolution de la thixotropie en fonction de la saturation et de la concentration.*

4.5 Thixotropie des suspensions

4.5.1 Effet du temps d'établissement de la contrainte

Les essais d'écoulement sont composés de paliers de vitesse successifs de 20 s chacun. Etant donné les structures formées et la thixotropie observée, le temps d'attente de l'établissement (15 s) pourrait être insuffisant. Nous avons complété les essais précédents par des essais d'écoulement à l'établissement pour les 7 échantillons choisis.

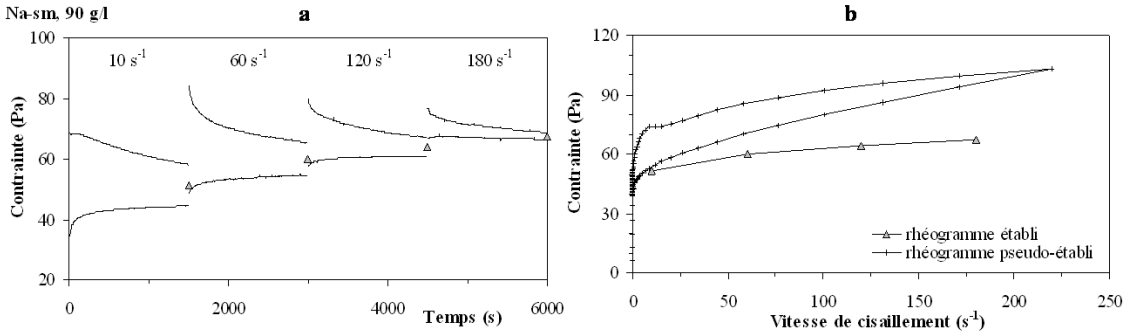


FIG. 4.17 – *a : Essais transitoires en vitesses de cisaillement imposées pour une suspension de Na-sm à 90 g/l. b : Comparaison des rhéogrammes pseudo-établis et établis (à 25 min).*

Les courbes d'établissement montrent que les contraintes atteignent rarement l'état d'équilibre (*Fig. 4.17*, a). Le temps d'attente par point (20 s) est trop court par rapport au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (>1 500 s). Le rhéogramme établi obtenu est nettement inférieur au rhéogramme pseudo-établi (*Fig. 4.17, b*).

La modélisation des rhéogrammes établis à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley (*Fig. 4.18*) montre que l'évolution des paramètres (τ_0, k et n) est monotone et tend vers une consistance forte et un indice de fluidification très faible lorsque la concentration et la part sodique augmentent. Nous n'observons plus le point singulier à 80 PPS mentionné dans la partie précédente.

4.5.2 Mesure de la surface de thixotropie

L'aire de thixotropie augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration et du PPS (*Fig. 4.16*). On observe toutefois un maximum pour 90 PPS aux fortes concentrations qui se recoupe avec le minimum de n que nous avons observé pour ces suspensions sur les rhéogrammes pseudo-établis (*Fig. 4.15*).

4.5.3 Cinétiques de destructuration/restructuration.

L'évolution des contraintes au cours d'un palier de vitesse de cisaillement reflète une modification de l'organisation des unités structurelles sous l'effet des forces hydro-dynamiques (orientation, déformation et désagrégation). L'amplitude de ces phénomènes est liée à l'état

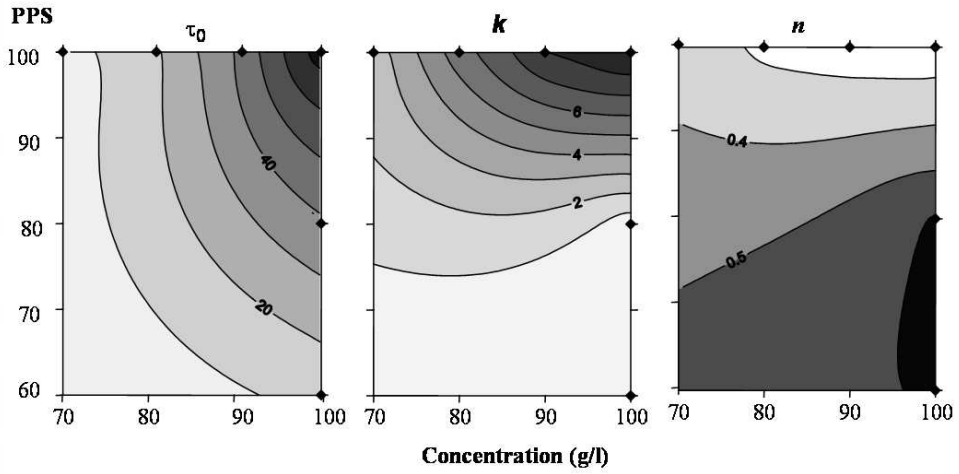


FIG. 4.18 – *Evolution des paramètres du modèle d'Herschel-Bulkley appliqué aux rhéogrammes établis (25 min par palier) en fonction de la concentration et de la saturation.*

antérieur du matériau, à la vitesse de cisaillement appliquée et à son temps d'application. Nous caractériserons les cinétiques d'évolution de la structuration de ces suspensions par des temps caractéristiques et des paramètres structuraux.

Le modèle structurel de Mollet [96] introduit un paramètre cinétique (λ) dans l'équation d'Herschel Bulkley (Eq. 4.6). Ce paramètre est lié par une équation exponentielle à des paramètres structuraux. Ce modèle a été appliqué aux sept échantillons sélectionnés :

$$\begin{aligned} \tau &= \tau_0\ \lambda(t) + k\ \dot{\gamma}^n \\ \frac{\delta\lambda}{\delta t} &= a\ (1-\lambda) - b\ \dot{\gamma}^m\ \lambda \end{aligned} \tag{4.6}$$

Où λ est un parmètre cinétique, a et b sont des paramètres structuraux et $\theta = \frac{1}{b}$ est le temps caractéristique de destructuration (si $m = 1$).

Les paramètres a, θ et m caractérisant les cinétiques d'établissement de l'équilibre structurel, sont déterminés à partir d'essais d'établissement de la contrainte à cisaillement imposé.

Pour nous affranchir de la contrainte d'équilibre associée à la vitesse de cisaillement imposée ($\dot{\gamma}_i$) et de la partie stationnaire ($k\ \dot{\gamma}^n$), nous nous intéresserons à la différence entre deux établissements de la contrainte, l'un partant d'un état initial plus structuré du matériau ($\lambda_{ini_{sup}}$) et l'autre d'un état initial moins structuré ($\lambda_{ini_{inf}}$). L'état d'équilibre est noté *eq* (*Fig. 4.19*). Nous avons limité le nombre de paliers à 4 pour cause de séchage des matériaux. La précision du calcul est alors insuffisante pour déterminer a, θ et m par minimisation quadratique nous simplifierons donc notre équation en prenant $m = 1$.

On obtient alors :

$$\frac{\tau_{sup}(t) - \tau_{inf}(t)}{\tau_0} = (\lambda_{ini_{sup}} - \lambda_{ini_{inf}})e^{-B_i\ t} \tag{4.7}$$

$$avec\ B_i = \frac{1}{\theta} + \frac{a}{\theta}\ \dot{\gamma}_i^m \tag{4.8}$$

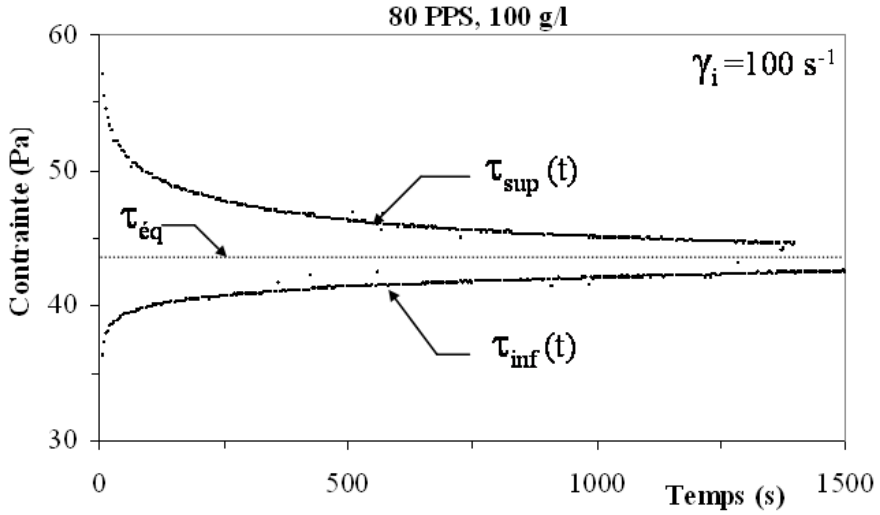


FIG. 4.19 – *Essais d'établissement à un même gradient de vitesse $\dot{\gamma}_i$ pour des états de structuration initiaux différents.*

A partir des essais à l'établissement, nous avons déterminé en tout point la différence $[\tau_{sup} - \tau_{inf}]$ puis tracé l'évolution de $[ln(\tau_{sup} - \tau_{inf})]$ en fonction du temps (*Fig. 4.20*, a).

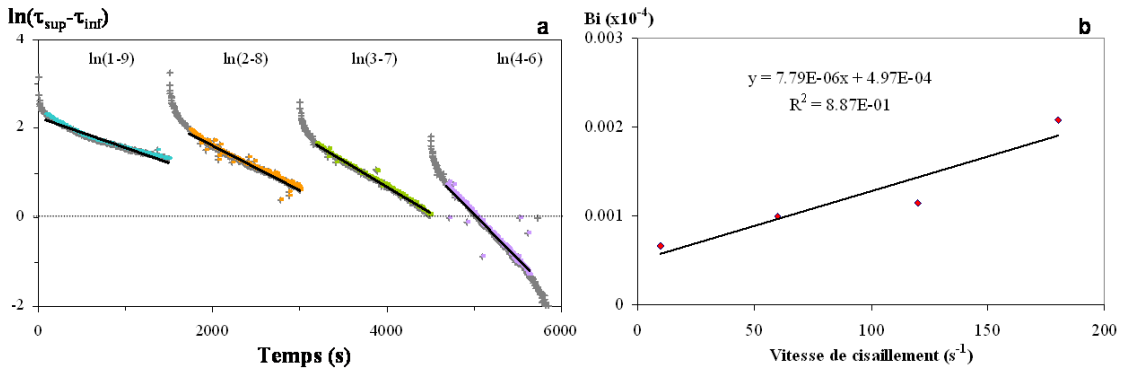


FIG. 4.20 – *Exemple de détermination des paramètres du modèle de Mollet pour une suspension à 80 PPS et 100 g/l. a : Portion de palier modélisée. b : Evolution des B_i en fonction de la vitesse de cisaillement.*

Lorsque le modèle de Mollet est approprié à la suspension étudiée, la courbe obtenue est une droite de coefficient directeur B_i. Cependant, les courbes obtenues ne sont pas des droites, même en retirant les quelques points liés à l'asservissement de la vitesse de cisaillement. Le retrait de la première partie des courbes (*Fig. 4.20* a, points grisés) permet toutefois d'appliquer le modèle sur la partie linéaire (points colorés).

Dans les cas où l'évolution des contraintes au cours d'un palier passe par un maximum, la partie finale de la courbe doit être retirée de l'analys (*Fig. 4.21*). Le modèle de Mollet ne traduit pas ce type de comportement.

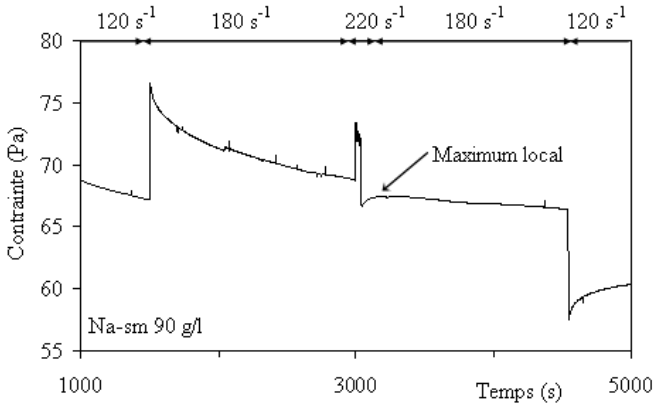


FIG. 4.21 – *Exemple de suspension (Na-sm, 90 g/l) pour laquelle une courbe présente un maximum local.*

Le tracé des B_i en fonction des $\dot{\gamma}_i$ imposés permet de déterminer a et θ, avec $m = 1$ (*Fig. 4.20*, b).

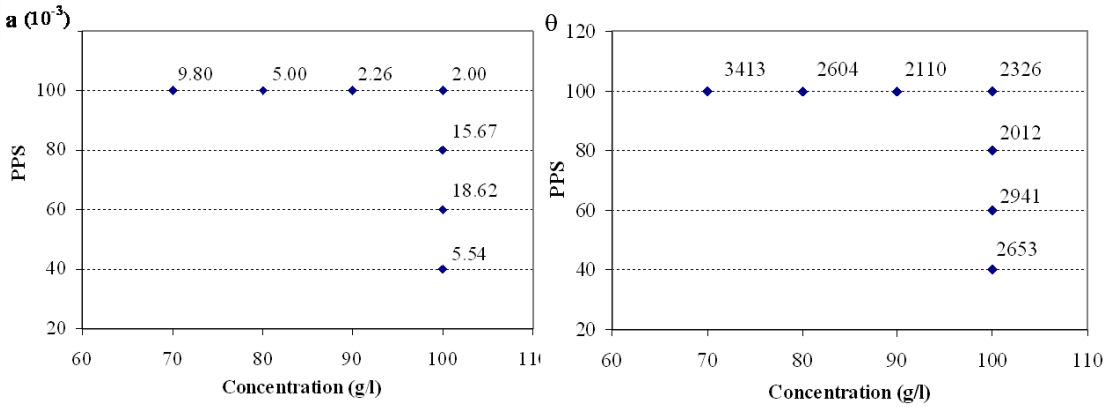


FIG. 4.22 – *Paramètres du modèle de Mollet déterminés pour 7 suspensions.*

La *Fig. 4.22* montre que l'évolution des paramètres du modèle de Mollet avec la concentration et la saturation n'est pas significative. Pourtant, les courbes expérimentales peuvent être considérées comme valides car la durée de l'essai est inférieure au temps d'apparition des premiers signes de séchage et les vitesses de cisaillement employées sont supérieures à τ_C (l'écoulement est homogène). En outre il faut noter que les courbes à extremum qui ne sont pas prises en compte par le modèle ont été fréquemment observées sur nos essais mais ont également été enregistrées par d'autres opérateurs sur d'autres rhéomètres [13]

C'est donc le modèle qui n'est pas adapté à nos résultats. La *Fig. 4.23* montre que la courbe $[f(t) = ln(\tau_{sup} - \tau_{inf})]$ ne peut pas être approximée par une seule droite mais plutôt par deux droites, l'une relative aux premiers instants (cinétiques courtes) et l'autre relative à l'établissement aux temps moyens et longs (cinétiques longues). De plus, la prise en

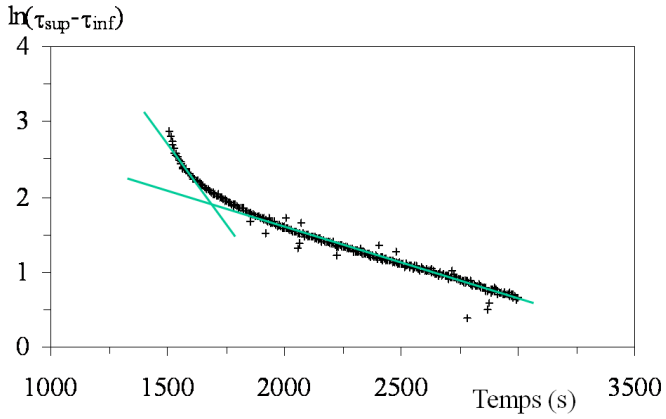


FIG. 4.23 – *Schéma justifiant l'utilisation de deux cinétiques, l'une courte et l'autre longue.*

compte de deux cinétiques avec chacune une contribution propre permettrait d'expliquer les courbes non monotones d'évolution des contraintes. Nous allons donc décrire le phénomène avec plusieurs constantes de temps.

Adaptation d'une équation à double exponentielle sur les résultats expérimentaux.

L'équation à double exponentielle(Eq. 4.9) utilisée par Besq [13] peut permettre de caractériser les courbes d'établissement de ce type.

$$\tau = \tau_{ini} + (\tau_{eq} - \tau_{ini})\ (1 - r_c\ e^{-t/\theta_c} - r_l\ e^{-t/\theta_l}) \tag{4.9}$$

Elle peut être appliquée à l'étude de l'évolution des contraintes lors des essais en destructuration (suite à un palier plus énergétique) et en restructuration (suite à un palier moins énergétique) (*Fig. 4.24*). Cette équation comprend 3 paramètres indépendants, elle dépend d'une valeur initiale et tend vers une valeur d'équilibre :

- τ_{ini} est la valeur de contrainte au début du palier,
- τ_{eq} est la contrainte d'équilibre à la vitesse de cisaillement imposée,
- r_c est le ratio de contribution des cinétiques courtes à la destructuration globale (où la restructuration),
- r_l est le ratio de contribution des cinétiques longues à la destructuration globale (où la restructuration) : $r_l = 1 - r_c$,
- θ_c et θ_l sont les temps caractéristiques de destructuration (où de restructuration) des cinétiques courtes et longues respectivement.

On peut constater que cette équation donne un excellent fittage des valeurs expérimentales (*Fig. 4.24*). Ce type de fittage génère trois paramètres (r_c, θ_c et θ_l) pour chaque palier de chaque essai soit un total 168 valeurs pour décrire les 7 essais. Cependant, ces paramètres ne sont pas des valeurs intrinsèques du fluide étudié puisqu'ils dépendent des conditions d'essai (valeur initiale, vitesse de cisaillement imposée).

Lors de la destructuration, nous obtenons une augmentation des valeurs de r_l pour les paliers les plus rapides : de l'ordre de 0,6 à 60 s^{-1}, 0,7 à 120 s^{-1} puis 0,8 à 180 s^{-1}. La

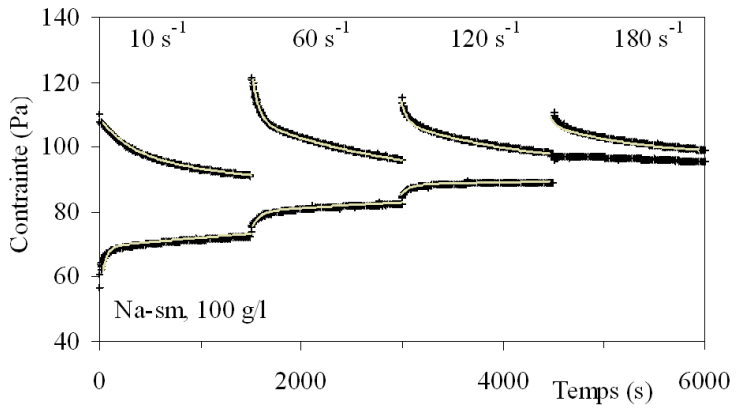


FIG. 4.24 – *Fittage des courbes expérimentales à l'aide d'un modèle à double exponentielle.*

contribution des cinétiques longues à la destructuration est donc d'autant plus prépondérante que la vitesse de cisaillement est forte. Les valeurs de θ_c s'étendent de 45 s à 125 s tandis que les valeurs de θ_l vont de 480 s à 4080 s.

Lors de la restructuration r_c et θ_c diminuent avec l'augmentation de la concentration alors que θ_l augmente. Les valeurs de θ_c s'étendent de 40 s à 140 s tandis que les valeurs de θ_l vont de 1000 s à 7000 s.

Ces résultats montrent clairement l'existence de deux cinétiques, une très courte (de l'ordre de la minute) et l'autre beaucoup plus longue (supérieure à 20 min), θ_c est autour de 20 fois plus petit que θ_l en destructuration et ce rapport évolue de 20 à 100 en restructuration.

Les valeurs de θ_l en destructuration sont certainement sous estimées alors que les valeurs en restructuration sont surestimées car τ_{eq} est défini à équidistance des courbes supérieures et inférieures.

L'application de cette équation à double exponentielle permet de décrire précisément les courbes. Elle montre bien l'existence de deux cinétiques (une courte et une longue) en destructuration et en restructuration qui présentent des temps caractéristiques très différents. Cependant, ces valeurs n'ont qu'une valeur comparative entre deux échantillons soumis au même type d'essai, elles ne peuvent pas être assimilées à des valeurs intrinsèques des matériaux.

Modèle à double échelle structurelle

Pour palier à l'insuffisance du modèle de Mollet à traduire l'évolution structurelle de nos suspensions et intégrer l'existence des doubles cinétiques mises en évidence par l'équation à double exponentielle, nous proposons un modèle à double échelle structurelle :

$$\tau(t) = \tau_0 \ \lambda(t) + k\dot{\gamma}^n \tag{4.10}$$

$$\lambda = \alpha \ \lambda_c + (1-\alpha)\lambda_l \tag{4.11}$$

$$\frac{\delta\ \lambda}{\delta\ t} = a(1-\lambda) - b\ \lambda\ \dot{\gamma}^m \tag{4.12}$$

Dans ce modèle, 2 paramètres structuraux (λ_c et λ_l) reliés respectivement à des structures fragiles (cinétiques courtes) et à des structures robustes (cinétiques longues) ont chacun leur contribution propre [α et $(1-\alpha)$]. Les deux types de cinétiques peuvent jouer indépendamment l'une de l'autre et donc éventuellement s'opposer. Afin de simplifier les calculs, rendus complexes par l'introduction d'une seconde cinétique, nous considérerons que $m = 1$.

Ce modèle offre la possibilité de découpler les deux cinétiques, nous pouvons par exemple avoir atteint l'équilibre des cinétiques courtes sans avoir atteint l'équilibre des cinétiques longues. Nous obtenons quatre temps caractéristiques associés aux deux cinétiques :

- le temps caractéristique des cinétiques longues en restructuration
- le temps caractéristique des cinétiques longues en destructuration
- le temps caractéristique des cinétiques courtes en restructuration
- le temps caractéristique des cinétiques courtes en destructuration

Nous pouvons ainsi rencontrer quatre typologies de courbes suivant les valeurs des deux paramètres structuraux $\lambda_{c_{ini}}$ et $\lambda_{l_{ini}}$ au début de l'essai qui traduisent l'histoire antérieure du matériau (*Fig. 4.25*).

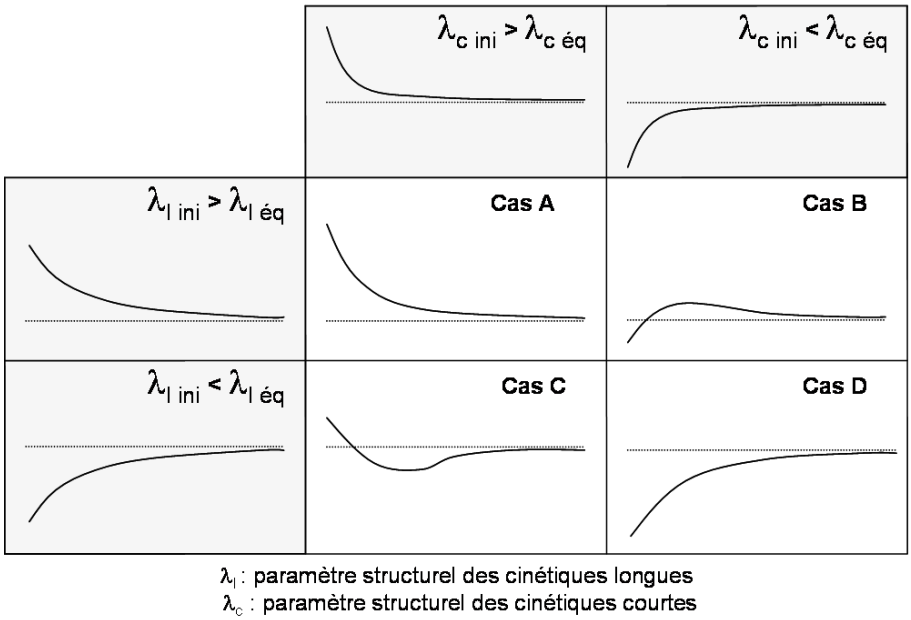


FIG. 4.25 – *Représentation des quatre combinaisons possibles entre les actions des cinétiques longues et courtes.*

Cas A : Il s'agit d'un cas classique où l'état initial des deux types de structures est supérieur à l'état d'équilibre du palier. Les cinétiques courtes et longues vont dans le sens d'une destructuration. On rencontre ce cas lorsqu'un palier de cisaillement est effectué après un long temps de repos ou après avoir atteint un état d'équilibre associé à un gradient de vitesse inférieur.

Cas B : Au démarrage de l'essai les structures associées aux cinétiques courtes sont plus orientées, déformées ou détruites qu'elles ne le sont à l'équilibre, c'est l'inverse pour les cinétiques longues. Le cisaillement continue à destructurer les structures associées aux cinétiques longues tandis que les cinétiques courtes reforment les structures qui leur sont associées. On rencontre ce cas après un précisaillement non suivi de repos ou après un sur-cisaillement momentané effectué avant que ne commence l'essai.

Cas C : Les cinétiques longues restructurent le matériau tandis que les cinétiques courtes destructurent le matériau. Ce cas est typique de deux paliers de vitesses consécutifs par valeurs décroissantes, entrecoupés d'une courte pause.

Cas D : C'est le second cas classique, on le rencontre lorsque le fluide a été longuement cisaillé à un gradient de vitesse supérieur à celui de l'essai. Dans ce cas, les cinétiques courtes et longues vont dans le sens d'une restructuration

Les cas A et D sont des cas classiques généralement observés. Les cas B et C, présentant des extrema, sont rares. Le cas C ne doit pas être confondu avec des phénomènes de séchage qui peuvent survenir pour ces essais longs. Dans ce cas la contrainte augmente rapidement et de façon continue, on ne tend pas vers une asymptote.

Exemples expérimentaux d'établissement de la contrainte présentant un extremum.

Illustration des Cas A, B et D

Lors de l'application d'une succession de paliers de vitesse entrecoupés par un épisode court et intense, la plupart des échantillons testés (Na-sm à 70 g/l, 90 g/l et 100 g/l, 40 PPS et 60 PPS à 100 g/l) ont le même comportement que Na-sm à 90 g/l (*Fig. 4.26*). Cette courbe peut s'expliquer par le jeu antagoniste des deux cinétiques de structuration :

1. Au terme d'un palier de 25 min à 120 s^{-1}, les cinétiques lentes n'ont pas fini d'agir en destructuration, la contrainte d'équilibre n'est pas atteinte mais l'on peut supposer que les cinétiques courtes ont fini d'agir.
2. Nous sommes dans le cas A : les deux cinétiques agissent en destructuration. Le temps du palier est suffisant pour la destructuration des structures fragiles mais insuffisant pour atteindre l'état d'équilibre des cinétiques lentes.
3. Lors de ce court palier de 5 min à 180 s^{-1} nous sommes dans le cas A : les deux cinétiques agissent en destructuration. Toutefois, les structures fragiles et les structures robustes n'ont probablement pas atteint leur état d'équilibre à la fin de ce palier.
4. Nous sommes dans le cas B : les cinétiques rapides, qui avaient atteint un état de destructuration important, se restructurent tandis que les cinétiques lentes poursuivent leur destructuration, la contrainte passe par un maximum. Au delà de 400 s, lorsque la restructuration des structures fragiles est achevée, on constate que la courbe, liée à l'action des cinétiques lentes, est quasiment dans la continuité de celle obtenue en fin de palier 2.
5. Nous sommes dans le cas D : les deux cinétiques agissent en restructuration.

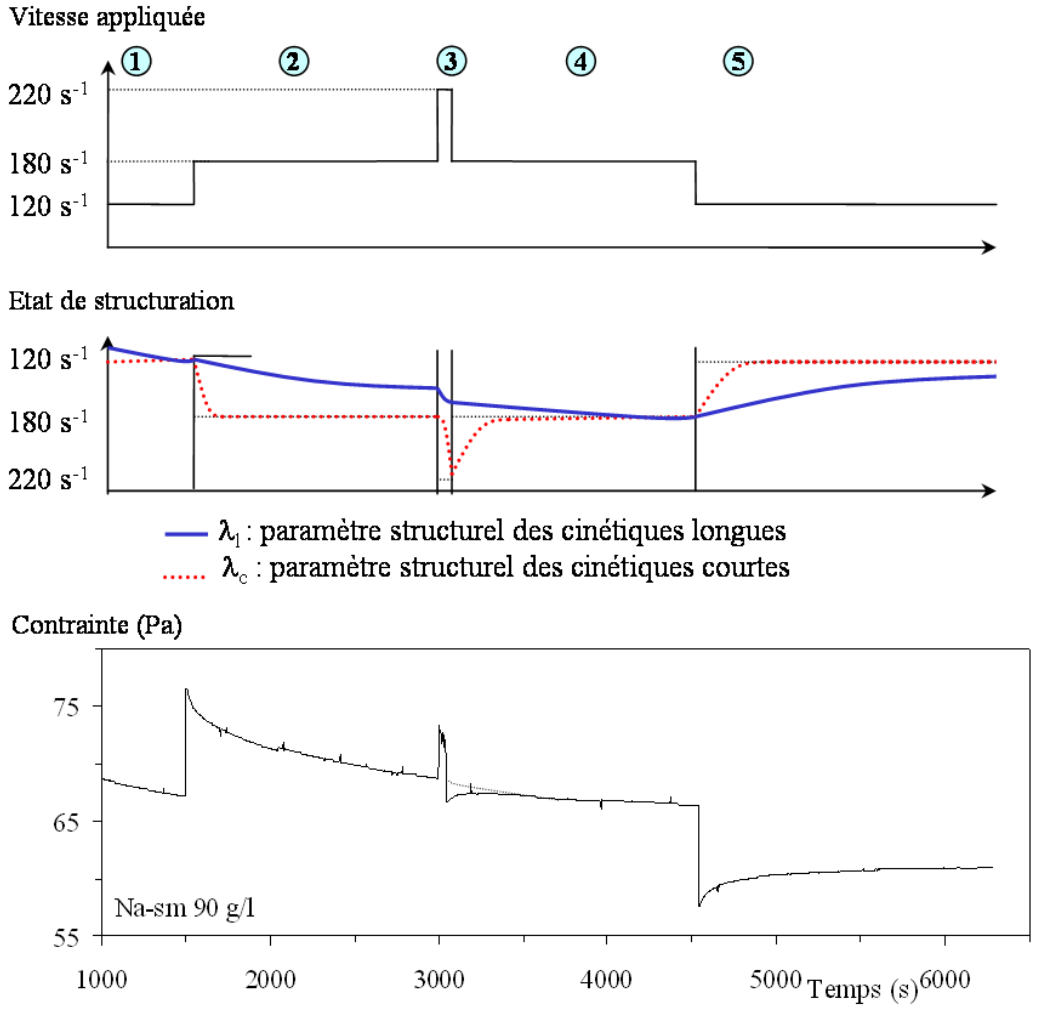


FIG. 4.26 – *Ilustration des cas A, B et D : évolution de la contrainte lors de l'application de vitesses de cisaillement par paliers de 25 min pour Na-sm à 90 g/l.*

Illustration du Cas A, D et C :

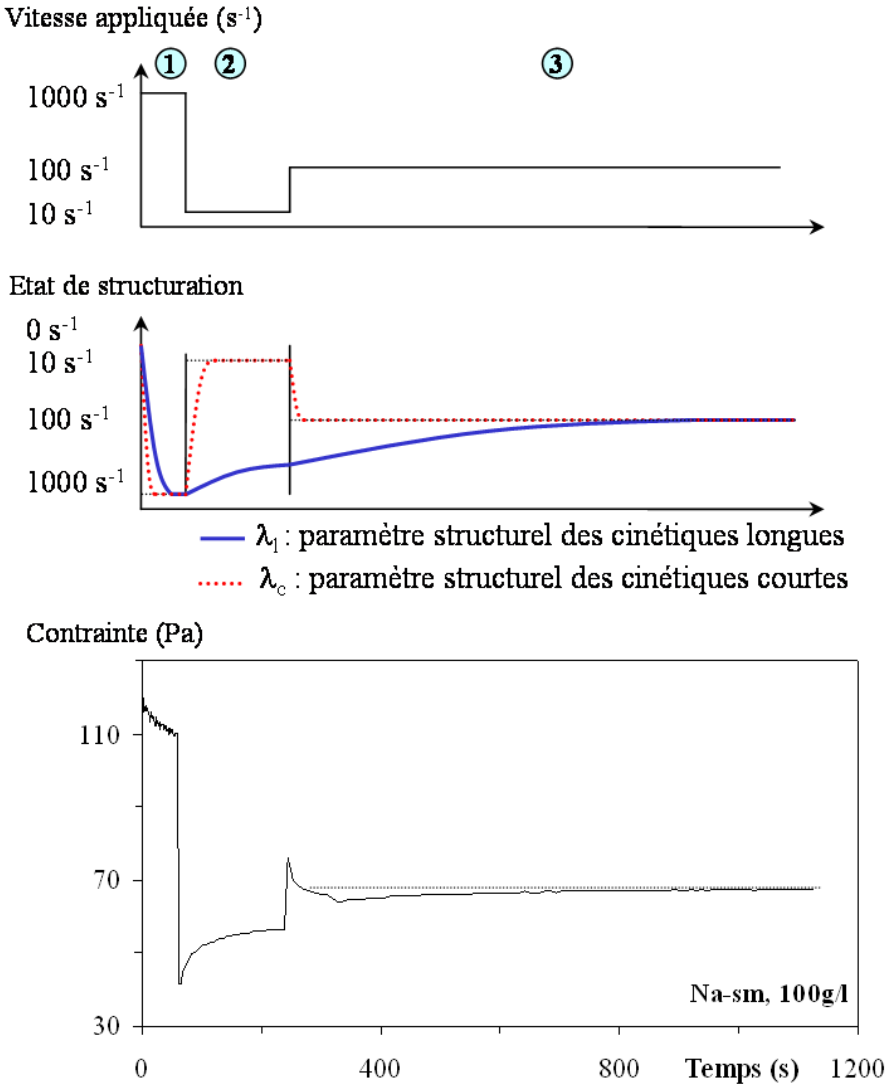


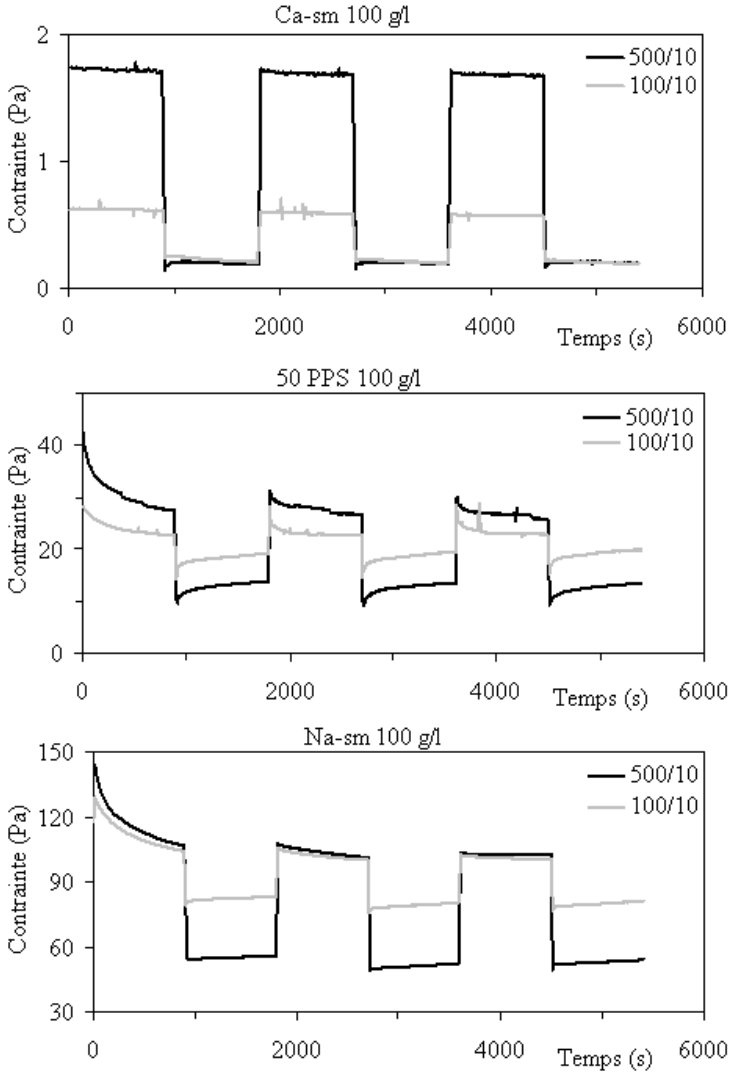
FIG. 4.27 – *Illustration des cas A, D et C : évolution de la contrainte lors de l'application de vitesses de cisaillement par paliers de 25 min pour 80 PPS à 100 g/l.*

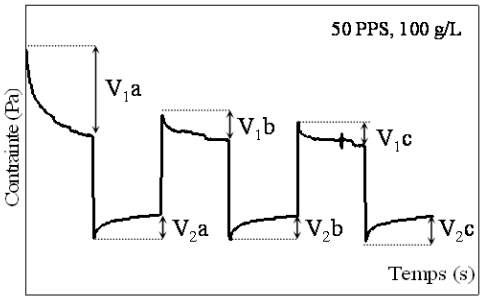
Si on applique successivement une vitesse de cisaillement de forte intensité (1000 s^{-1}) sur une courte période (1 *min*) puis un gradient de vitesse faible (10 s^{-1}) pendant 4 *min* et enfin une vitesse d'intensité moyenne (100 s^{-1}) sur une longue période (15 *min*). La réponse en contrainte révèle un comportement de type A sur le palier à 1000 s^{-1} , D sur le palier à 10 s^{-1} et enfin C sur le palier à 100 s^{-1} (*Fig. 4.27*).

Lors du premier palier (1000 s^{-1}), les structures fragiles et robustes ont été fortement destructurées. Lors du palier 2, les structures fragiles associées à des cinétiques courtes se restructurent au delà de la structure finale d'équilibre alors que les structures robustes n'atteignent pas cette valeur d'équilibre. Lors du troisième palier, les structures fragiles se destructurent rapidement alors que les structures robustes continuent à se restructurer lentement, d'où le minimum, nous sommes dans le cas C.

4.5.3.1 Les essais par paliers périodiques de vitesses de cisaillement.

Nous avons complété cette étude des phénomènes de destructuration/restructuration en réalisant des essais périodiques de vitesse de cisaillement plutôt que des paliers successifs par valeurs croissantes puis décroissantes.





	V_1 : 500 s^{-1}, V_2 : 10 s^{-1}			V_1 : 100 s^{-1}, V_2 : 10 s^{-1}		
	Na-sm	50 PPS	Ca-sm	Na-sm	50 PPS	Ca-sm
V_1 a	-37.0	-14.5	0.0	-21.0	-5.4	0.0
V_2 a	1.3	3.6	0.0	1.2	4.7	0.0
V_1 b	-4.0	-4.6	0.0	-4.0	-2.0	0.0
V_2 b	1.9	4.2	0.0	2.0	4.8	0.0
V_1 c	0.0	-3.2	0.0	-1.0	-1.5	0.0
V_2 c	1.7	3.1	0.0	2.0	4.8	0.0

FIG. 4.28 – *Courbes obtenues lors de l'application de trois cycles de deux vitesses de cisaillement différentes pour des suspensions de Na-sm, 50 PPS et Ca-sm.*

La réalisation d'essais périodiques peut permettre de préciser l'influence relative des cinétiques courtes et lentes au cours du temps. Les résultats expérimentaux obtenus pour des suspensions à 100 g/l de Na-sm, Ca-sm et un mélange à 50 PPS sont représentés en *Fig. 4.28*. Pour chaque essai, on relève V_1a, V_1b et V_1c : les pertes dues aux destructuration lors des paliers à forte vitesse (V_1) et V_2a, V_2b et V_2c : les gains dus aux restructurations à faible vitesse (V_2).

Lors de l'application des paliers de vitesses, on observe des différences de comportement importantes entre Ca-sm, Na-sm et 50 PPS. Les contraintes atteintes au cours des paliers de vitesse de cisaillement pour Na-sm sont nettement supérieures aux contraintes atteintes par Ca-sm aux mêmes vitesses de cisaillement. Les contraintes atteintes par 50 PPS sont intermédiaires. Ceci est en accord avec les rhéogrammes pseudo-établis obtenus.

Les essais réalisés sur les suspensions de Ca-sm ne montrent quasiment aucune évolution structurelle. Ca-sm est inerte, tel des billes placées en suspension. Au contraire, pour les suspensions de Na-sm, les contraintes évoluent fortement au cours des paliers de vitesse, Na-sm est évolutif, tel des polymères.

Les comportements des suspensions sodiques ou à 50 PPS sont comparables sur plusieurs points :

- $V_1a < V_1b < V_1c$: la destructuration s'amortit au cours de l'essai. La destructuration due aux cinétiques courtes est pratiquement la même sur chaque période alors que la contribution des cinétiques longues à la destructuration est de moins en moins importante d'un palier à l'autre.
- $V_2a = V_2b = V_2c$: la quantité de restructuration est indépendante de l'histoire du cisaillement. V_2a,V_2b et V_2c traduisent à chaque palier la restructuration des cinétiques courtes.

Ces deux suspensions diffèrent cependant au niveau de la forme des rhéogrammes. En effet la destructuration se concentre sur le premier palier pour Na-sm tandis qu'elle se poursuit sur les 3 paliers hauts pour 50 PPS. De même, les restructurations pour 50 PPS sont supérieures aux restructurations de Na-sm.

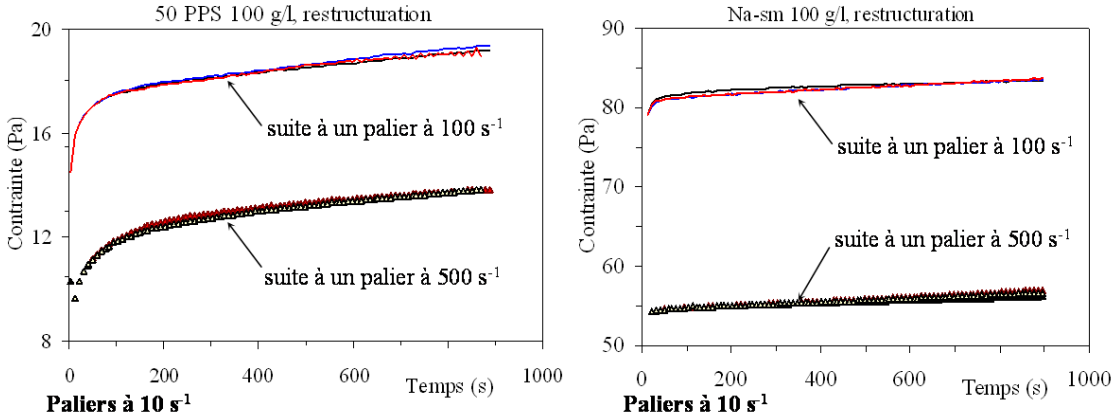


FIG. 4.29 – *Translation des paliers à vitesse réduite pour Sm-Na et 50 PPS selon la différence des courbes par rapport au premier point du palier a.*

Afin de comparer efficacement les paliers caractéristiques d'une restructuration, nous avons translaté les paliers de la seconde et de la troisième période au niveau de la première

période en prenant comme point de référence le premier point de chaque palier (*Fig. 4.29*). Après avoir recalé uniquement ce premier point, on observe que les trois paliers (V_{2a}, V_{2b}, V_{2c}) se superposent. Ainsi, les courbes en restructuration sont uniquement liées à l'effet des cinétiques courtes, elles sont indépendantes de l'histoire du matériau. L'effet des cinétiques longues est négligeable devant l'effet des cinétiques courtes sur les 900 s de restructuration.

D'autres essais à diverses fréquences, seraient nécessaires pour affiner la détermination des temps caractéristiques des cinétiques longues et courtes. Les résultats obtenus permettent cependant de définir des ordres de grandeurs :
- λ_c en destructuration : 100 s à 200 s,
- λ_c en restructuration : 1000 s à 2000 s,
- λ_l en destructuration : 1000 s à 2000 s,
- λ_l en restructuration : quasiment non observable.

Selon ces résultats, les *suspensions calciques* ne seraient pas ou peu fonction des cinétiques de destructuration/restructuration. La structure du matériel évolue quasi-instantanément lors de l'application d'une vitesse de cisaillement. Les structures formées par les suspensions de Ca-sm, si elles existent, sont très rapidement déformées, orientées ou brisées, les interactions sont très faibles. Ce point est en accord avec les très faibles surfaces de thixotropie mesurées sur les essais d'écoulement (*Fig. 4.16*).

Pour les *suspensions sodiques*, le temps de restructuration des structures fragiles associées aux cinétiques courtes est supérieur à une demi-période, on observe donc peu de restructuration. La destructuration de ces structures ne s'opère donc qu'une seule fois lors de la première demi-période.

Les *mélanges à 50 PPS* ont des cinétiques courtes de restructuration plus opérantes que celles de Na-sm. Ces restructurations induisent sur les paliers hauts suivants des destructurations dont la contribution est due à la fois aux cinétiques courtes et aux cinétiques longues.

L'existence d'une double cinétique de destructuration/restructuration pourraient s'expliquer soit par deux types d'association (deux types de structures), soit par un phénomène de désagrégation (1re cinétique) puis d'orientation (2e cinétique).

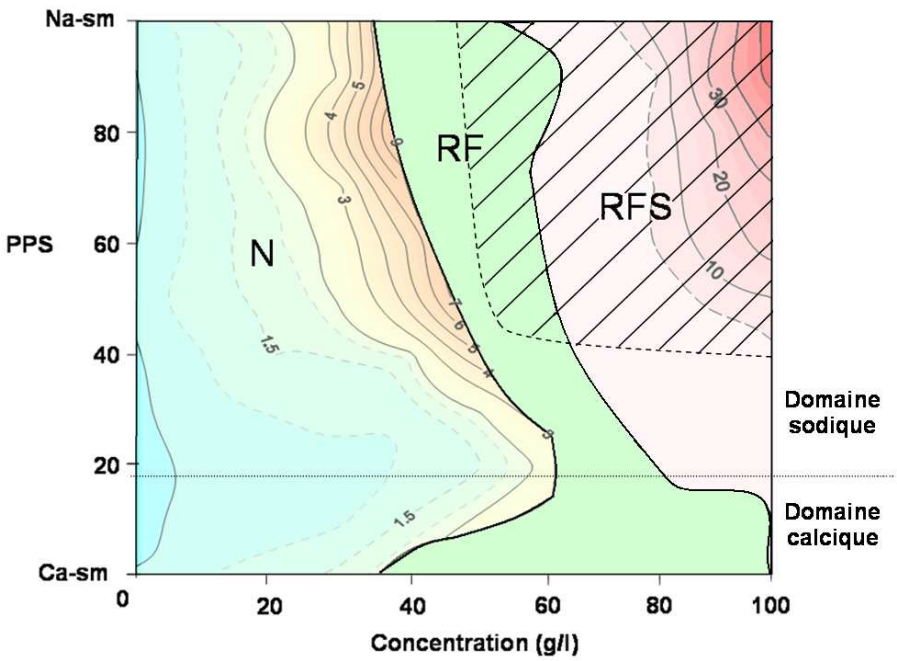


FIG. 4.30 – *Evolution du comportement rhéologique des suspensions en fonction de la saturation et de la concentration. N : fluides newtonien, comprenant l'évolution de la viscosité relative, RF : fluides rhéofluidifiants, RFS : fluides rhéofluidifiants à seuil, comprenant l'évolution du seuil d'écoulement, zone hachurée : fluides thixotropes.*

4.6 Schématisation de l'évolution structurelle des suspensions

Les suspensions calciques, sodiques ou mixtes ont des comportements rhéologiques diversifiés dus aux liaisons inter-particulaires qui créent des structures plus ou moins résistantes. Les résultats obtenus tant au niveau microscopique que macroscopique fournissent des indices sur l'état de cette structure à différentes concentrations.

La *Fig. 4.30* synthétise l'évolution des propriétés rhéologiques en fonction de la saturation et de la concentration de la suspension fabriqué et testé avec le protocole de *référence*. On retrouve :

- l'évolution des viscosités newtonienne relatives, les suspensions sodiques étant plus visqueuses,
- l'existence du minimum de viscosité qui sépare la gamme d'étude en une zone d'influence calcique et une zone d'influence sodique,
- les concentrations caractéristiques du passage du régime newtonien au régime rhéofluidifiant et les viscosités associées,
- l'étendue de la zone rhéofluidifiante avec un seuil plus ou moins important,
- la zone où se développe les comportements thixotropes.

A partir de l'ensemble de ces résultats, auxquels s'ajoutent l'existence des deux cinétiques de structuration pour les suspensions thixotropes, nous avons schématisé l'évolution de la structuration en fonction de la concentration et de la vitesse de cisaillement pour les suspensions homoioniques et pour le mélange particulier à 20 PPS.

Les schémas suivants s'appuient sur plusieurs hypothèses, précédemment développées :

- les feuillets calciques en suspension s'associent en tactoïdes,
- les tactoïdes sont regroupés en flocs volumineux déformables lorsque la suspension contient uniquement du calcium,
- les tactoïdes sont individualisés dans le cas d'une suspension à 20 PPS,
- les feuillets sodium sont individualisés en suspension,
- dans le cas d'une suspension mixte, il existe une bipopulation marquée.

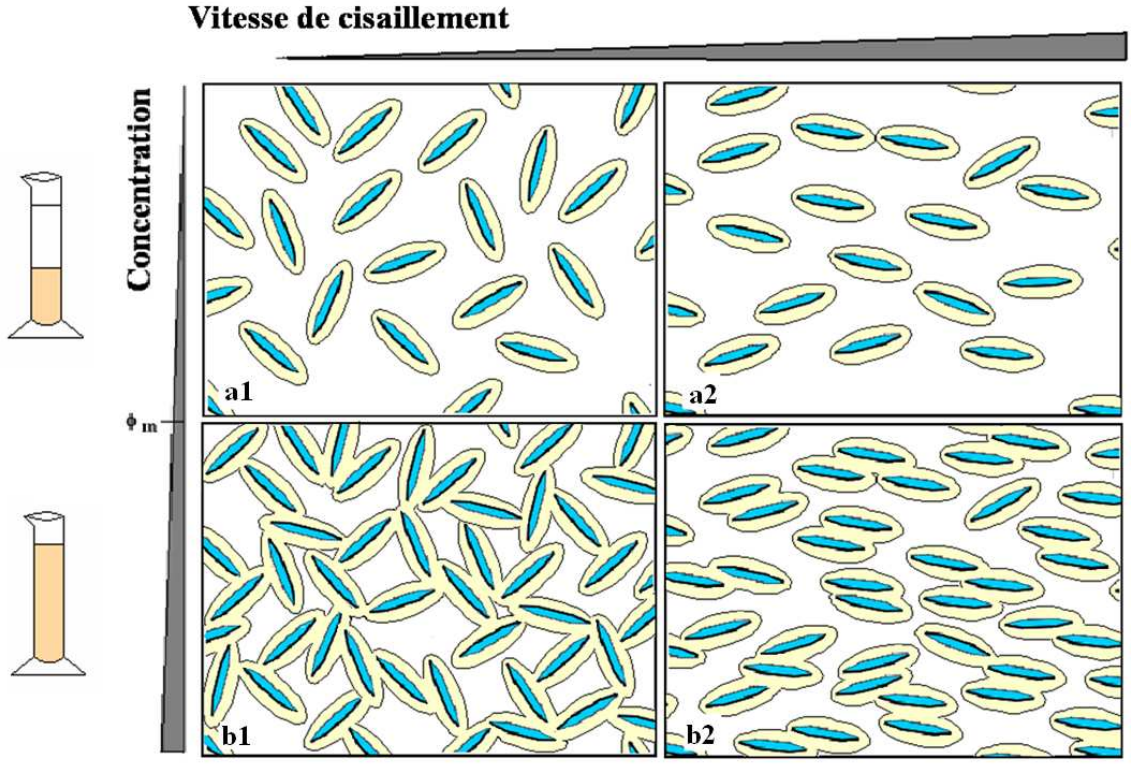


FIG. 4.31 – *Hypothèse d'évolution structurelle en fonction du cisaillement pour des suspensions de smectite sodique homoionique à différentes concentrations.*

Les suspensions sodiques

Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'à faible concentration ($< 40\ g/l$) les feuillets sodiques sont dispersés dans la suspension, leur double couche diffuse est étendue et occupe un grand volume. Toutefois l'eau circule facilement entre les particules et malgré une forte viscosité, les suspensions sont newtoniennes.

A concentration moyenne (de 40 g/l à 60 g/l, *Fig. 4.31, a*) : les particules cherchent de plus en plus à s'orienter de façon à minimiser les efforts hydrodynamiques : sous cisaillement, les suspensions sont rhéofluidifiantes.

A forte concentration ($> 60\ g/l$, *Fig. 4.31, b*) : les doubles couches sont coalescentes et les particules s'assemblent et forment un réseau continu. Au delà du seuil d'écoulement, le réseau se déforme (visco-élasticité) puis se fracture progressivement et les particules s'orientent de plus en plus avec l'écoulement.

A ces concentrations, l'accroissement des forces hydrodynamiques lié à une augmentation de la vitesse de cisaillement se traduit à la fois par une orientation des particules dans le sens d'écoulement et par une diminution du nombre de liaisons inter-particulaires. A l'inverse, en phase de restructuration, les forces hydrodynamiques sont moins fortes, les forces d'interaction inter-particulaires tendent à reformer les liaisons et le mouvement brownien s'oppose à l'orientation des particules.

L'état d'équilibre associé à une vitesse de cisaillement donnée est le résultat d'une compétition entre trois forces : les forces d'alignement hydrodynamiques, les forces de destructuration aléatoires liées au mouvement brownien et le jeu d'attraction/répulsion entre les feuillets. Il n'a qu'une valeur statistique moyenne : des liaisons se forment, d'autres se brisent simultanément et des particules s'alignent alors que d'autres se désorientent.

Cette compétition peut expliquer la lente évolution de la structure vers un état d'équilibre. Ainsi, la cinétique courte qui a une action rapide et intense en destructuration pourrait correspondre aux liaisons inter-particulaires fragiles qui se brisent et se reforment rapidement. La restructuration de ces liaisons est d'autant plus rapide que la suspension est fluide.

La cinétique longue, dont l'effet en destructuration peut être détecté sur plusieurs heures serait liée à l'orientation progressive des particules. La restructuration liée à la cinétique lente est uniquement fonction du mouvement brownien, elle est donc extrêmement lente et quasiment sans effet sous cisaillement.

La densité des particules favorise la formation de liaisons et entrave leur orientation. Ainsi, le temps de destructuration des cinétiques longues et la thixotropie augmentent avec la concentration.

Les suspensions calciques

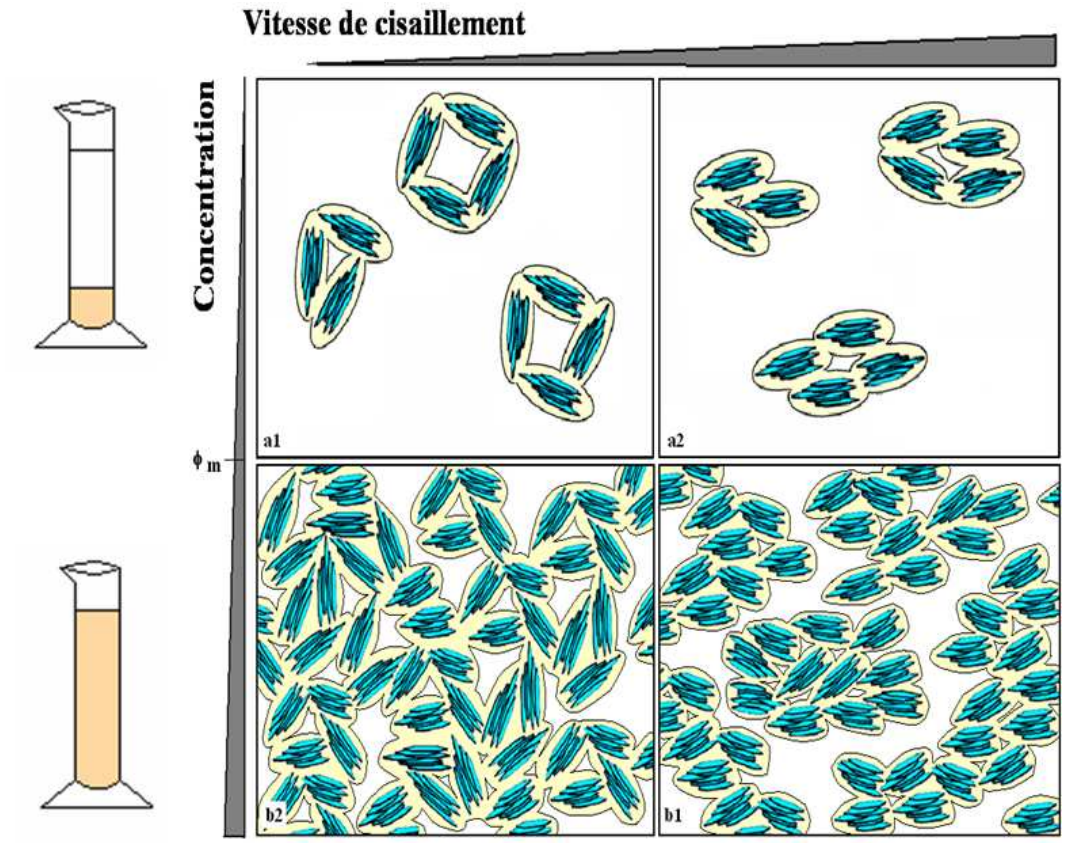


FIG. 4.32 – *Hypothèse d'évolution structurelle en fonction du cisaillement pour des suspensions de smectite calcique homoionique à différentes concentrations.*

Aux concentrations inférieures à ϕ_m (119 g/l), c'est à dire sur l'ensemble de notre gamme d'étude, les feuillets calciques s'associent en tactoïdes puis en flocs (*Fig. 4.32*, **a1**). Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, ces flocs peuvent se déformer rendant la suspension rhéofluidifiantes (*Fig. 4.32*, **a2**). L'absence de thixotropie indique que la rhéofluidification résulte de la déformation des flocs et non de leur scission ce qui modifierait la fraction volumique par relargage d'eau. De plus l'absence d'évolution sous cisaillement constant montre que le changement de forme sous l'effet des forces hydrodynamiques est quasiment instantanée.

A forte concentration ($> \phi_m$, *Fig. 4.32, b*), non explorée ici, : les flocs seraient contraints à s'associer conduisant à une situation de blocage (b1). Sous l'effet des contraintes, les macro-flocs exploseraient et l'eau libre permettrait alors l'écoulement (b2). Dans cette gamme de concentration, la reformation de ces macrostructures pourrait conduire à l'apparition d'une thixotropie.

Les suspensions à 20 PPS

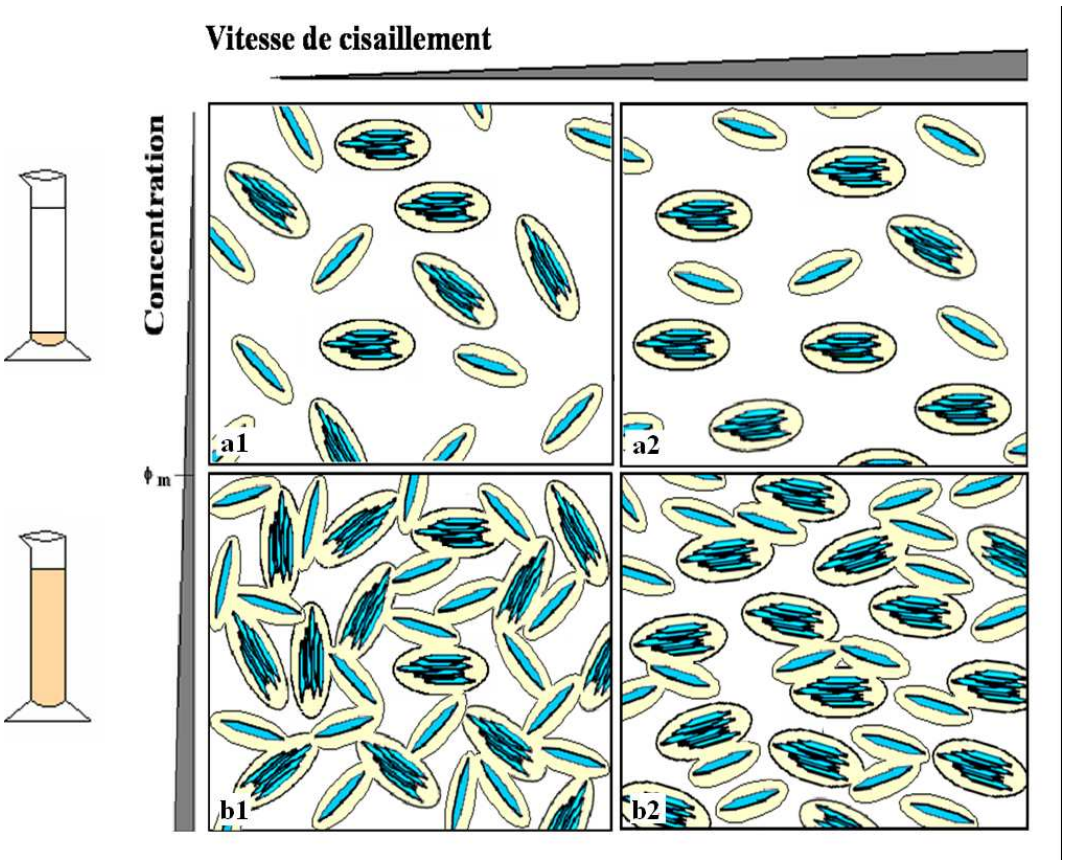


FIG. 4.33 – *Hypothèse d'évolution structurelle en fonction du cisaillement pour des suspensions à 20 PPS à différentes concentrations.*

A faible concentration ($< \phi_m$, *Fig. 4.33, a*) : des échanges cationiques s'opèrent entre les feuillets calciques et sodiques, les tactoïdes équilibrés chimiquement sont isolés en suspension. Les feuillets sodiques, ponctuellement échangés, sont dispersés dans la suspension. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente, les particules se déplacent aisément en suspension, l'occupation par les particules est minimale, la suspension reste newtonienne jusqu'à des concentration très importantes (chapitre 3).

A plus forte concentration ($> \phi_m$, *Fig. 4.33, b*), à peine atteinte dans notre étude : les tactoïdes occupent la fonction de charge solide, les feuillets majoritairement sodiques occupent le reste de la suspension et forment un réseau entre les tactoïdes. Nous n'avons pas observé de thixotropie pour cette famille de suspension aux concentrations étudiées. L'orientation des feuillets sodiques dans la suspension s'opère donc facilement, ils ne se gênent pas mutuellement. La situation est comparable à ce que nous observions pour Na-sm à 50 g/l.

4.7 conclusion

Les courbes d'écoulement en vitesses de cisaillement asservies obtenues sur des suspensions gélives sont le reflet d'une combinaison de phénomènes. Aux plus faibles vitesses de cisaillement, si la concentration et la teneur en sodium est suffisante, le matériau est dans un état solide. Ses caractéristiques visco-élastiques ont été déterminées à l'aide d'essais de fluages, d'oscillations ou de paliers de vitesses modelisés à l'aide d'un modèle de Zener. Les paramètres mécaniques obtenus à l'aide des essais de fluages, d'oscillation et des essais de paliers de vitesses sont comparables pour la plupart des suspensions étudiées.

Au delà de la phase solide, sur une plage de vitesse de cisaillement plus ou moins longue, le matériau se destructure progressivement et n'est pas homogène dans l'entrefer. Lorsque l'écoulement homogène est atteint, la modélisation des courbes descendantes à l'aide du modèle d'Herschel Bulkley permet d'apprécier les valeurs de seuils d'écoulement et la fluidification des matériaux. L'aire de thixotropie est liée aux cinétiques de destructuration et de restructuration du matériau. Ces cinétiques sont efficacement étudiées à l'aide d'essais d'établissement de la contrainte

Les différences de structuration des matériaux détectées sur les suspensions diluées se confirment aux plus fortes concentrations.

La structuration de Ca-sm est quasiment inexistante avec un seuil (inférieur à 0,1 Pa) uniquement détecté aux plus fortes concentrations (100 g/l), les cinétiques de structuration sont inexistantes. Tout se passe comme si les particules de Ca-sm étaient inertes en suspension.

Lors du mélange de Ca-sm avec une faible quantité de Na-sm (suspensions à 20 PPS), les propriétés des suspensions formées sont de type newtoniennes jusqu'à 70 g/l et semblent acquérir un seuil d'écoulement très faible vers 80 g/l. Ce seuil pourrait provenir des liaisons entre les particules sodiques et les particules calciques jouent uniquement le rôle d'occuper l'espace.

Les seuils et viscosités augmentent ensuite régulièrement avec l'augmentation de la part sodique. Les suspensions de Na-sm ont des seuils importants (> 50 Pa) et une forte viscosité. Les essais d'écoulement sont fortement dépendants du protocole utilisé du fait de la thixotropie.

Pour les suspensions à forte composante sodique et à forte concentration, nous avons pu mettre en évidence l'existence de deux types de cinétiques, une courte et une longue, dont le jeu peut être coordonné ou opposé en fonction de l'historique de structuration du matériau. Les temps caractéristiques de destructuration des cinétiques courtes sont de l'ordre de quelques minutes tandis qu'ils atteignent certainement plusieurs heures pour les cinétiques longues.

Les cinétiques de restructuration courtes sont indépendantes des cisaillements appliqués précédemment et les cinétiques de restructuration lentes ne sont pas visibles à l'échelle de temps de l'essai. Ces cinétiques résultent de l'action simultanée des forces d'orientation hydrodynamiques, du mouvement brownien favorisant la désorientation et des forces d'interactions répulsives ou attractives entre les feuillets.

Selon nos résultats, les cinétiques courtes pourraient être associées à la rupture puis la reformation de liens inter-particulaires. Les cinétiques longues résulteraient de la lente orientation des particules sous l'effet des différentes forces.

Chapitre 5

Etude comparative de bentonites naturelles et industrielles.

Sommaire

5.1 Matériels et protocoles expérimentaux 181

5.2 Résultats expérimentaux 183

5.2.1 Cortège minéralogique des bentonites 183

5.2.2 Analyse thermique par ATD 184

5.2.3 Conductivité et pH des suspensions 188

5.2.4 Granulométrie des particules en suspension 188

5.2.5 Gonflement des poudres 189

5.2.6 Propriétés rhéologiques 190

5.3 Diversité et différenciation des différents types de bentonites 197

5.3.1 Caractéristiques de chaque type de bentonite 197

5.3.2 Différenciation des bentonites. 199

5.4 Conclusion 201

La plupart des gisements de bentonite sont constitués de smectite *calcique naturelle*. Cependant les propriétés mécaniques, d'adsorption et de liant de ces bentonites sont nettement inférieures aux propriétés des quelques bentonites *sodiques naturelles*. Pour répondre aux besoins spécifiques des industriels, des bentonites *calciques naturelles* ont été modifiées par ajout de polymères ou de produits chimiques. Ces bentonites, appelées bentonite *calcique activée* acquièrent alors des potentialités industrielles comparables à celles des bentonites *sodiques naturelles*.

Plusieurs questions se posent alors sur la différenciation de ces 3 types de bentonite. Tout d'abord, en ce qui concerne l'efficacité de l'activation : quelles sont les facteurs qui ont évolués par rapport à une bentonites *calcique naturelle* et sur quels points les bentonites *calciques activées* se rapprochent t-elles des bentonites *sodiques naturelles* ? Qu'en est-il de la pérenité de l'échange au regard des lois de sélectivité ?

Ainsi, ce chapitre comprend une base de donnée sur 12 bentonites, complétant les travaux précédents de Besq *et al.* [14] et Calarge *et al.* [21], qui permet de coupler des informations minéralogiques fines, des informations physico-chimiques et des informations rhéologiques sur les mêmes produits. Notre objectif est triple :

- corréler les propriétés rhéologiques contrastées des différents types de bentonite avec leurs propriétés minéralogiques et physico-chimiques,
- déterminer les facteurs susceptibles de différencier les 3 types de bentonites,
- comparer ces données aux échantillons précédemment étudiés (Ca-sm et Na-sm) afin de confronter nos hypothèses de structuration à d'autres matériaux.

Nous décrirons tout d'abord l'origine des bentonites utilisées et les protocoles expérimentaux, aisément reproductibles, utilisés pour toutes les bentonites. Puis, nous présenterons les résultats minéralogiques (phases minérales, hydratation), physico-chimiques (pH, conductivité, surface spécifique, capacité d'échange cationique et complexe d'échange des phases argileuses, granulométrie, gonflement) et rhéométriques obtenues pour chaque bentonite. Enfin, nous synthétiserons les résultats en vue de répondre aux objectifs fixés.

5.1 Matériels et protocoles expérimentaux

Les bentonites étudiées

Les produits qui nous ont été fournis sont, selon les fabriquants : 3 bentonites *sodiques naturelles* (Na 1 à Na 3), 2 bentonites *calciques naturelles* (Ca 1 à Ca 3) et 7 bentonites *calciques activées* (Ca^+1 à Ca^+7) ayant, pour la plupart, fait partie de programmes de recherches.

Les bentonites Ca^+1, Ca^+2 et $Na1$ ont été étudiées par Besq [13]. Il s'agit de bentonites commerciales, respectivement nommées C-Forage V, Promafor HR et Volclay, utilisées en tant que fluides de forages.

Les autres bentonites sont d'origine confidentielle, leur utilisation touche principalement au domaine des géomembranes bentonitiques. Elles font l'objet d'un programme nommé LIXAR [58].

Les échantillons Ca-sm et Na-sm sont les deux échantillons acquis suivant les protocoles décrits dans le chapitre 2 et étudiés dans les chapitres 3 et 4.

Nous avons mis en place une étude systématique sur chaque lot afin de mettre en correspondance leurs propriétés physico-chimiques et rhéologiques.

Les essais minéralogiques et physico-chimiques

Chaque échantillon a été caractérisé à l'aide d'essais de diffraction rayon-X (DRX), d'analyses thermiques différenciées (ATD-TG), de tests de gonflement ainsi que par la déterminations des pH, de la conductivité, des capacité d'échange cationique (CEC), des bases échangeables et de la surface spécifique. Les protocoles expérimentaux sont identiques à ceux utilisés dans les chapitres 2 et 3.

La granulométrie des échantillons permet d'apprécier la finesse de la mouture. De plus, le suivi dans le temps de la granulométrie sur 2 h, 1 jour et 1 mois permet d'apprécier l'effet du vieillissement. Le microgranulomètre laser (Malvern Metasizer IP) est équipé d'une lentille à focale de 45 mm (mesure de 0,05 μm à 80 μm) ou d'une lentille à focale de 100 mm (mesure de 0,5 μm à 180 μm) en fonction de la granulométrie de l'échantillon. Pour les échantillons dont la granulométrie est très étalée, des séries d'essais sont réalisées à l'aide des deux lentilles puis recombinées.

Les essais rhéométriques

Une étude rhéométrique complète comporte plusieurs étapes comme nous avons pu le montrer dans le chapitre 4. Dans ce chapitre son utilisation sera limitée à la 1re étape par la réalisation de courbes d'écoulement pseudo-établies. Pour chaque bentonite, nous avons préparé suivant le protocole *référence* deux suspensions (50 ml) pour chaque concentration étudiée (60 g/l, 80 g/l et 100 g/l).

Le rhéomètre est équipé de cylindres coaxiaux sablés (CCStarch) surmontés d'un dispositif anti-évaporation. Deux protocoles expérimentaux ont été mis en œuvre : le protocole en vitesse de cisaillement asservie utilisé dans les chapitres 3 et 4 et un protocole en contrainte imposée (*Tab. 5.1*).

Le protocole en contrainte imposée comprend un précisaillement de 240 s à 500 s^{-1} et 600 s d'attente. L'essai consiste à appliquer une succession de 25 paliers de contraintes

Type d'essai	Précisaillement			Ecoulement					
	Contrainte (s^{-1})	pendant (s)	attente (s)	min (s^{-1})	max (s^{-1})	Répartition des points	points	attente (s)	acquisition (s)
Vitesse asservie	100	60	180	10^{-3}	500	logarithmique	50	15	5
Contrainte imposée	500	240	600	adaptés		linéaire	25	30	10

TAB. 5.1 – *Récapitulatif des paramètres des deux essais d'écoulement réalisés dans ce chapitre.*

(30 s d'attente et 10 s d'acquisition) par ordre croissant puis décroissant sur un intervalle défini grâce à l'essai en vitesse de cisaillement asservie.

Le protocole en contrainte imposée permet de s'affranchir des effets de la fracturation hétérogène des échantillons. Toutefois, lors du passage de la contrainte seuil (lorsqu'elle existe), les vitesses augmentent très rapidement, on passe alors d'une vitesse nulle à une vitesse importante en peu de points.

Le protocole en contrainte imposée ne permet donc pas d'observer le comportement des suspensions à bas gradients de vitesse contrairement au protocole en vitesse de cisaillement asservie. Le protocole en vitesse de cisaillement asservie est proche des essais de chantier de type Fann Test.

Nous avons réalisé l'ensemble des essais DRX, ATD-TG, pHmétrie, conductimétrie, granulométrie laser et rhéométrie. Les essais de gonflement, les essais au bleu et les déterminations des CEC et des bases échangeables des échantillons $Ca^{+}3$ à $Ca^{+}7$, Na 2, Na 3, Ca 1 et Ca 2 sont issus de la littérature [58].

Les résultats expérimentaux de DRX, ATD, granulométrie laser et les rhéogrammes non présentés dans le texte sont regroupés en annexe pour faciliter la lecture.

5.2 Résultats expérimentaux

5.2.1 Cortège minéralogique des bentonites

Les diffractogrammes (*Fig. 13, 14 et 15*, pages annexes 3 à 5) permettent de déterminer le cortège minéral synthétisé en *Tab. 5.1*. Le cortège minéral détecté au sein des bentonites est large :

- phyllosilicates : smectite, kaolinite, illite, micas,
- silice : quartz, opale, cristobalite,
- feldspaths : plagioclase, microcrocline,
- carbonates : calcite et /ou dolomite,
- sels : gypse, halite.

D'autre minéraux de type pyroxènes et hématites sont plus rarement détectés. La présence de zéolites dans $Ca^{+}5$ peut avoir des conséquences importantes sur la capacité d'échange cationique, la surface spécifique et le comportement mécanique du matériau.

Les diffractogrammes sur lames orientées naturelles et glycolées (*Fig. 16, 17 et 18*, pages annexes 6 à 8) montrent tous un décalage vers 17 $\dot{A}$ du pic principal et de ses harmoniques : les bentonites contiennent de la smectite (*Tab. 5.2*). Le pic d_{060} (DRX sur poudres désorientées) situé de 1,49 $\dot{A}$ à 1,50 $\dot{A}$ indique qu'il s'agit dans tous les cas de smectite dioctaédrique.

Lors de la glycolation, l'intégralité de la phase argileuse est saturée avec le même cation. Le gonflement est alors homogène entraînant une augmentation du domaine cristallin, les pics caractéristiques de la smectite apparaissent donc plus intenses et plus fins. Pour certaines bentonites, telles que $Ca^{+}1$, $Ca^{+}2$, $Ca^{+}3$ et $Ca^{+}4$, le pic principal après glycolation devient dissymétrique, d'autres phases argileuses non gonflantes pourraient être présentes.

Minéraux		Ca^{+} 1	Ca^{+} 2	Ca^{+} 3	Ca^{+} 4	Ca^{+} 5	Ca^{+} 6	Ca^{+} 7
Phyllo-silicates	Smectite	Ca	Ca	Na	Na	Ca / Na	Na	Na
	kaolinite					✓		
	Illite	✓		✓				
	mica	muscovite	muscovite		biotite		muscovite	
Silice	Quartz	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	Cristobalite						✓	✓
Feldspaths	Plagioclase	anorthite		albite	anorthite		anorthite	albite
	K-feldspath	microcline						
Calcite		✓			✓	✓	✓	✓
Sels					gypse	gypse / halite	gypse	
Autres		pyroxène (wollastonite)				Hématite	Hématite	
						zéolite (stilbite)		

Minéraux		Na 1	Na 2	Na 3	Ca 1	Ca 2
Phyllo-silicates	Smectite	Ca / Na	Ca / Na	Ca / Na	Ca	Ca
	kaolinite				✓	✓
	Illite		✓			
	mica	muscovite	muscovite	muscovite	muscovite	muscovite
Silice	Quartz	✓	✓	✓	✓	✓
	Cristobalite	✓	✓	✓	✓	
Feldspaths	Plagioclase	anorthite	albite	albite		
	K-feldspath					
Calcite		✓	✓	✓	✓	✓
Sels		gypse	gypse	gypse	gypse	
Autres						

FIG. 5.1 – *Principaux minéraux détectés par diffraction de rayons X pour chaque bentonite.*

	Poudre		Lame orientée		
			naturelle		glycolée
Ca^+ 1	16.20 Å		15.68 Å		17.76 Å
Ca^+ 2	nd		15.69 Å		17.80 Å
Ca^+ 3		12.30 Å	15.04 Å	12.84 Å	16.99 Å
Ca^+ 4		12.56 Å	14.81 Å	12.58 Å	16.72 Å
Ca^+ 5	14.83 Å	12.70 Å	15.08 Å	12.57 Å	17.11 Å
Ca^+ 6		12.44 Å	14.76 Å	12.79 Å	17.06 Å
Ca^+ 7		12.50 Å	15.14 Å	12.55 Å	17.06 Å
Na 1	nd		15.33 Å	12.57 Å	17.06 Å
Na 2	15.01 Å	12.92 Å	15.14 Å	12.56 Å	17.03 Å
Na 3	14.50 Å	12.89 Å	14.94 Å	12.66 Å	17.06 Å
Na-sm	nd			12.59 Å	17.03 Å
Ca 1	15.54 Å		15.48 Å		17.36 Å
Ca 2	15.58 Å		15.46 Å		17.27 Å
Ca-sm	nd		15.02 Å		17.10 Å

TAB. 5.2 – *Position du pic principal de la smectite pour chaque bentonite en fonction du mode de traitement : essai sur poudre, sur lame orientée naturelle ou glycolée.*

La position du pic principal des diffractogrammes est fonction de la saturation de la smectite. Selon nos résultats, les bentonites *sodiques naturelles* contiennent un assemblage de cations monovalents et divalents, de même que Ca^{+5}. Les bentonites Ca^{+1} et Ca^{+2} seraient composées de smectite saturée avec des ions divalents et les autre bentonites *calciques activées* seraient majoritairement composées de smectite saturée avec uncation monovalent (probablement du sodium).

5.2.2 Analyse thermique par ATD

La composition des matériaux peut être précisée à l'aide d'analyses thermiques différentielles (*Fig. 19, 20 et 21*, pages annexes 9 à 11). Les pics caractéristiques de chaque graphique sont reportés dans la *Fig. 5.2*.

Selon la littérature [86], les pics caractéristiques de la smectite sont :
- un système de pics endothermiques prononcé à faible température (moins de 200 °C). Leur taille, leur surface et la température à laquelle ils surviennent dépendent du cation saturant (énergie d'hydratation différente). Ces pics correspondent à la perte d'eau d'hydratation.
- un pic endothermique moins prononcé à environ 700 °C due à la deshydroxylation du matériau. Ce pic peut éventuellement être remplacé par deux petits pics endothermiques à environ 550 °C et 650 °C ou encore par un seul pic à 550 °C. Ces différences sont dues à des liaisons hydrogènes inter-feuillets.
- un système de petits pics exothermique-endothermique en forme de S entre 850 °C et 950 °C qui provient de changements structuraux dans le matériau.

L'ensemble des bentonites répond globalement à ces critères avec des différences au niveau de la forme et de l'intensité des différents pics.

Les bentonites *calciques naturelles* présentent, comme Ca-sm, un pic endothermique de faible amplitude vers 160 °C (Ca 1 et Ca 2). De petits pics de très faibles amplitudes sont également visibles pour Na 2, Ca^+5 et Ca^+6. Les pertes en eau relatives évaluées

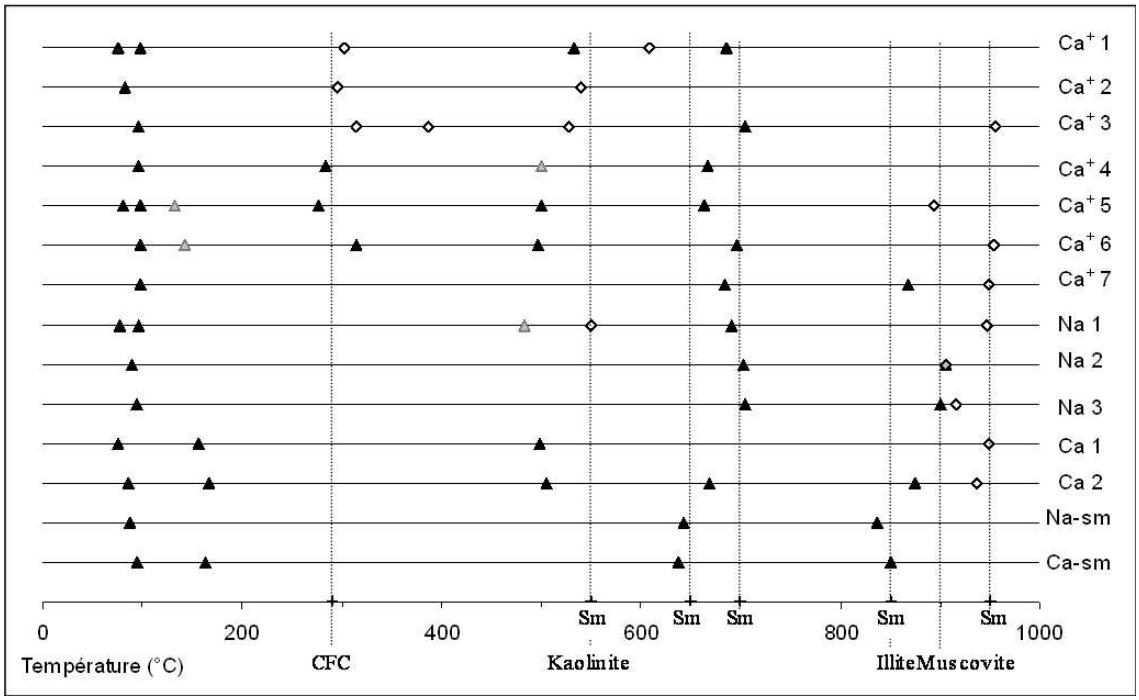


FIG. 5.2 – *Répartition des pics exothermiques (◊) et endothermiques (▲) au cours de la rampe de température pour chaque bentonite étudiée. Les points grisés ont une très faible intensité.*

par thermogravimétrie sont d'environ 15 %, toutefois $Ca^{+}6$ présente une perte plus faible (11 %) et $Ca^{+}7$ une perte plus importante (18 %). Ce critère ne permet pas de différencier les bentonites malgré la forte différence observée entre Ca-sm (15 %) et Na-sm (8 %).

Les ATD permettent théoriquement de détecter des différences minéralogiques, cependant les matériaux naturels comprennent un cortège minéral varié, les pics se superposent et induisent des difficultés d'interprétation. Les pics endothermiques détectés à 500 $°C$ peuvent être attribués à la smectite où à la kaolinite ($Ca^{+}5$, $Ca^{+}6$ et Ca 2). Etant donné l'importance du pic vers 500 $°C$, les ATD confirment la présence détectée aux DRX de kaolinite dans Ca 1. Les pics à 850 $°C$ et 900 $°C$ peuvent caractériser la smectite mais également respectivement l'illite et la muscovite.

La présence de polymères (Carbo Methyl Cellulose, CMC), couramment utilisés comme agent d'activation, induit l'apparition d'un pic exothermique vers 290 $°C$ observé pour les bentonites $Ca^{+}1$ et $Ca^{+}2$.

Un autre type d'activation peut consister à mélanger la bentonite avec du carbonate de sodium (Na_2CO_3). Ce type d'activation mène à l'apparition d'un pic exothermique caractéristique de la décarbonatation à 530 $°C$. La bentonite $Ca^{+}3$ a certainement été activée par ce moyen, le diagramme comporte également de petits pics exothermiques à 306 $°C$ et 374 $°C$. Toutefois ce type d'essai ne permet pas de déterminer si l'origine du carbonate est artificielle ou naturelle, hormis par comparaison avec la bentonite brute naturelle.

5.2.2.1 Cortège d'échange et surface active des smectites

La composition du cortège d'échange cationique peut être précisée par échange à l'ammonium. Le cortège cationique des bentonites étudiées est systématiquement composé de calcium, de potassium, de magnésium et de sodium dans des proportions diverses (*Fig. 5.3*) :

- Les cortèges cationiques des bentonites *calciques naturelles* sont majoritairement composés de calcium. Cependant une part non négligeable de magnésium est détectable pour Ca 1 (25 %) et Ca 2 (28 %).
- Les bentonites *sodiques naturelles* sont en fait sodi-calciques (Na 2, Na 3) voir sodi-calci-magnésiennes (Na 1). Seul l'échantillon spécifiquement saturé au sodium (Na-sm) présente un cortège d'échange proche de l'homoionicité.
- Les bentonites *calciques activées* sont pour la plupart proches de la saturation sodique homoionique (Ca^+4, Ca^+5, Ca^+6 et Ca^+7), Ca^+2 est calci-magnéso-sodique.

Les CEC mesurées s'étendent de 40 à 102 $meq/100g$ (*Fig. 5.3*). Toutefois, 8 des 12 bentonites ont des CEC comprises entre 66 et 76 $meq/100g$. Seules Ca-sm et Na-sm ont des CEC nettement supérieures (de l'ordre de 100 $meq/100g$), Ca 1 et Ca^+2 ont des CEC très faibles (34 $meq/100g$ et 40 $meq/100g$).

Les CEC des bentonites, tout comme leurs surfaces spécifiques, sont fonction de la quantité de smectite dans la bentonite. En effet, pour une même masse, une bentonite contenant de nombreux minéraux non argileux (à surface spécifique très faible) aura une surface active globale plus faible qu'une bentonite monominérale smectitique.

Ainsi, les échantillons de Ca-sm et Na-sm, enrichis en smectite, ont une forte CEC. A l'inverse Ca 1 et Ca^+2 ont une très faible CEC, ces bentonites contiennent probablement peu de smectite.

En plus de la quantité de smectite, la surface spécifique est liée au mode d'agrégation des feuillets. En effet, le bleu de méthylène ne pénètre que partiellement au sein des tactoïdes. Ainsi, Ca-sm, associé en tactoïdes, a une forte CEC mais une faible surface spécifique (469 m^2/g) tandis que la surface spécifique de Na-sm est très importante (>900 m^2/g).

Ca 1 et Ca^+2 contiennent peu d'argile et leur saturation est calcique, il est donc logique que leurs surfaces spécifiques soient très faibles (335 m^2/g et 410 m^2/g).

Les bentonites sodiques ou partiellement sodiques ont des surfaces spécifiques supérieures aux bentonites calciques (Ca 1, Ca 2, Ca-sm, Ca^+1 et Ca^+2). Du fait de cette agrégation différentielle des feuillets (liée aux propriétés intrinsèques des feuillets, à la conductivité et au pH), les surfaces spécifiques des bentonites sont très diversifiées malgré des CEC très proches.

Certains minéraux tels que la zéolite présente dans Na-sm peuvent augmenter les surfaces spécifiques.

	Ca^{2+}	K^{+}	Mg^{2+}	Na^{+}	ΣBE	% Na^{+}	CEC	Surface spécifique
	meq/100g						*meq/100g*	*m²/g*
Ca^{+} 1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	600
Ca^{+} 2	32.0	3.4	14.2	14.8	64.4	23	40.0	410
Ca^{+} 3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	525
Ca^{+} 4	7.4	0.5	7.6	82.1	97.6	84	75.0	879
Ca^{+} 5	9.1	0.4	8.5	68.0	86	79	70.1	670
Ca^{+} 6	11.5	1.1	4.8	74.0	91.4	81	76.2	774
Ca^{+} 7	4.5	1.2	5.3	76.9	87.9	87	75.1	628
Na 1	41.4	1.3	16.5	44.4	103.6	43	73.6	639
Na 2	20.7	0.9	4.7	49.0	75.3	65	66.2	837
Na 3	22.8	1.5	2.8	54.8	81.9	67	73.3	628
Na-sm	1.5	0.1	5.3	94.3	101.2	93	99.0	> 900
Ca 1	22.1	0.4	8.1	2.1	32.7	6	33.7	335
Ca 2	48.2	0.5	22.3	9.0	80	11	72.5	523
Ca-sm	105.4	2.4	4.7	1.6	114.1	1	102.0	469

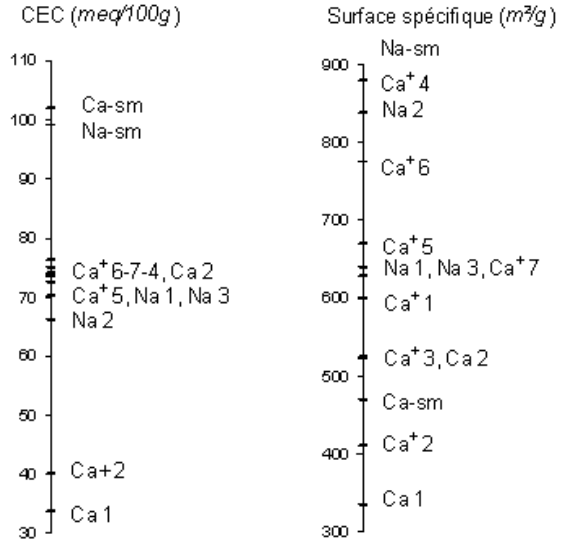


FIG. 5.3 – *Détermination des bases échangeables, de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique pour chaque bentonite.*

5.2.3 Conductivité et pH des suspensions

	Conductivité (mS)	pH
Ca+ 1	1.47	10.7
Ca+ 2	2.33	10.8
Ca+ 3	0.87	10.1
Ca+ 4	1.79	10.4
Ca+ 5	1.44	10.2
Ca+ 6	1.42	10.3
Ca+ 7	1.53	10.4
Na 1	1.19	10.4
Na 2	0.90	9.8
Na 3	0.87	10.3
Na-sm	1.48	9.3
Ca 1	0.05	7.5
Ca 2	0.29	9.5
Ca-sm	0.49	8.7

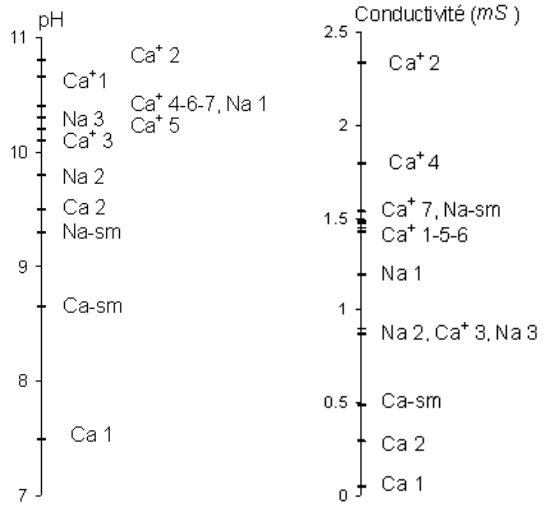


FIG. 5.4 – *pH et conductivités obtenues pour chaque bentonite après dix heures d'hydratation des suspensions.*

Le mode d'agrégation des feuillets de smectite est lié à la saturation mais également au pH et à la conductivité du milieu. Les pH de 11 des 12 bentonites étudiées s'échelonnent de 8,7 à 10,8 (*Fig. 5.4*), seul Ca 1 a un pH plus faible de 7,5.

Les conductivités sont minimales (0,05 mS à 0,5 mS) pour les bentonites *calciques naturelles* (cation divalent) (*Fig. 5.4*). Elles sont modérées (0,8 mS à 1,2 mS) pour les bentonites *sodiques naturelles* (cation monovalent) et peuvent atteindre des valeurs très importantes (1,4 mS à 2,3 mS) pour les *bentonites calciques activées.*

Cette forte conductivité peut s'expliquer par la présence de sels d'activations, en particulier pour Ca^+2 et Ca^+4. Ca^+3 est plus comparable aux bentonites *sodiques naturelles* sur ce point avec une conductivité de 0,87 mS.

Na-sm et Ca-sm ont des pH plus faibles et des conductivités plus importantes que les bentonites *sodiques* et *calciques naturelles.* Ces deux échantillons ont été mis en contact pendant de longues périodes avec des solutions salines (60 h et 20 h respectivement, chapitre 2). Malgré l'utilisation de l'osmose pour retirer l'excès de sel, la conductivité de ces deux échantillons est nettement supérieure à celles des échantillons naturels.

5.2.4 Granulométrie des particules en suspension

Pour chaque suspension, des analyses granulométriques ont été réalisées au bout de deux heures d'hydratation (2 h), une journée (1 j) puis un mois (1 M) (*Fig. 22 et 23*, pages annexes 12 et 13).

Les distributions granulométriques montrent globalement un mode principal situé entre 1 μm et 10 μm avec des épaulements plus ou moins importants. Certaines suspensions ont des distributions plus particulières telles que Na-sm qui contient des particules beaucoup plus fine et Ca^+1 et Ca^+2 qui ont une granulométrie très étalée.

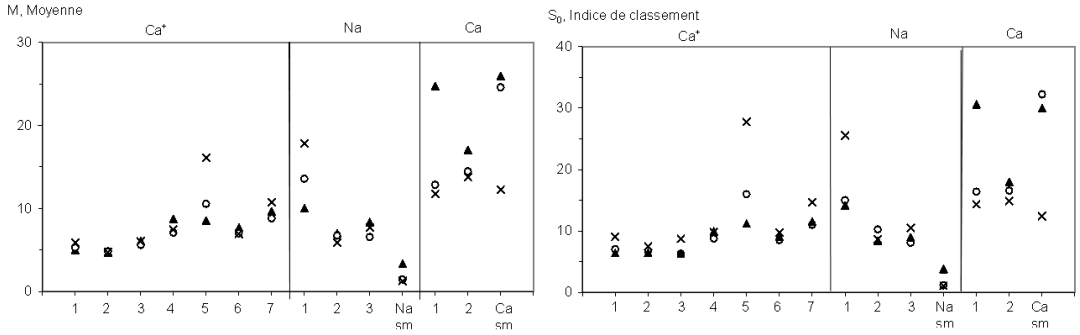


FIG. 5.5 – *Evolution des indices granulométriques M (moyenne) et S_0 (indice de classement) en fonction du temps d'hydratation : ▲ : deux heures, ○ : une journée, × : un mois.*

Les moyennes M et les indices de classement S_0 de chaque bentonite ont été déterminés pour chaque intervalle de temps (*Fig. 5.5*). Les bentonites *calciques activées* et *sodiques naturelles* ont des granulométries comparables à l'exception de Na-sm qui est beaucoup plus fine. Cette finesse participe aux fortes surfaces spécifiques et CEC de Na-sm. Au cours du temps, ces matériaux évoluent peu à l'exception de Ca^{+5} et Na 1 qui s'agrègent progressivement.

Les bentonites *calciques naturelles* sont nettement plus grossières mais cette tendance tend à s'annuler au cours du temps avec la désagrégation progressive du matériau. Au bout d'un mois, les granulométries de Ca 1, Ca 2 et Ca-sm sont comparables aux autres bentonites.

5.2.5 Gonflement des poudres

Temps	Ca^+ 1	Ca^+ 2	Ca^+ 3	Ca^+ 4	Ca^+ 5	Ca^+ 6	Ca^+ 7
1 h	1.5	1.5	2.6	2.6	2.2	1.6	2
24 h	2	2	3.2	2.6	2.4	2.8	2.2
% à 1h	75	75	81	100	92	57	91

Temps	Na 1	Na 2	Na 3	Na-sm	Ca 1	Ca 2	Ca-sm
1 h	1.8	2.2	1.7	3.2	0.26	0.6	1
24 h	2.6	2.6	2.2	3.5	0.5	0.75	1.1
% à 1h	69	85	77	91	52	80	91

TAB. 5.3 – Gonflement des poudres de bentonites (cm^3) dans un excés d'eau après une heure ou une journée d'hydratation.

Le gonflement est contrasté entre les bentonites *calciques naturelles* d'une part et les bentonite *sodiques naturelles* et *calciques activées* d'autre part (*Tab. 5.3*).

Les bentonites *calciques naturelles* ne gonflent pas ou très peu, les 2 g de matériel occupent moins de 1,1 cm^3. Les bentonites *sodiques naturelles* et *calciques activées* gonflent dans des proportions voisines et dépassent toujours les 2 cm^3 d'occupation. Na-sm gonfle beaucoup plus, elle atteint 3,5 cm^3 d'occupation.

Les cinétiques de gonflements sont variées, certaines bentonites ($Ca^{+}4-5-7$, Ca-sm) atteignent quasiment leur gonflement final au bout d'une heure. D'autre, au contraire, gonflent progressivement et n'atteignent au bout d'une heure moins de 60 % de leur gonflement final (Ca 1, $Ca^{+}6$).

5.2.6 Propriétés rhéologiques

Selon des études précédentes [14] [21] et les résultats des chapitres 3 et 4, la rhéométrie pourrait permettre des comparaisons efficaces puisque les comportements sodiques et calciques sont très différents.

5.2.6.1 Les bentonites *calciques activées*

Les rhéogrammes en vitesse de cisaillement asservie.

L'asservissement des vitesses de cisaillement par le rhéomètre devient difficile dans le cas de suspensions très gélifiées. Les rhéogrammes des suspensions $Ca^{+}4-5-6-7$ à 100 g/l n'ont pas pu être réalisés dans leur intégralité (*Fig. 24*, page annexe 14). Pour ces suspensions, les vitesses de cisaillement oscillent fortement autour de la valeur de consigne en particulier entre les points B et C qui correspondent au début et à la fin de la propagation du cisaillement dans l'entrefer.

Les rhéogrammes obtenus pour les bentonites *calciques activées* sont fortement perturbés par des phénomènes de fracturation. Les rhéogrammes sont irréguliers et peuvent présenter des maximums de contrainte relatif en particulier pour $Ca^{+}1-2-4$ (*Fig. 5.6, a*).

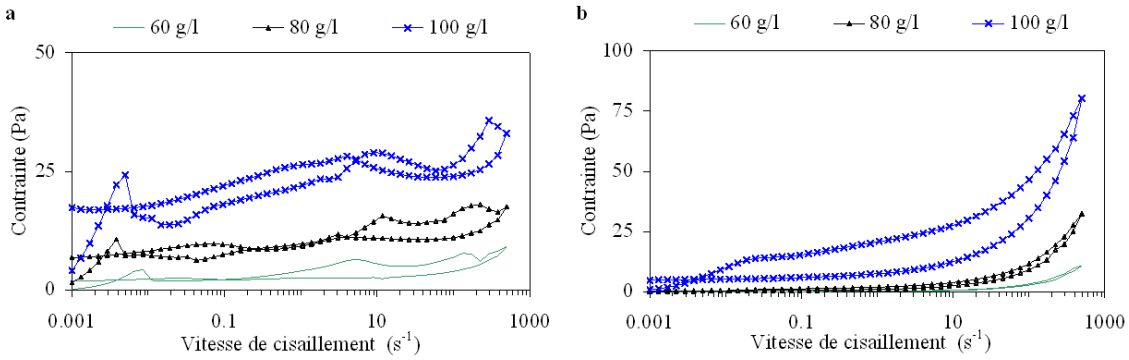


FIG. 5.6 – *Rhéogrammes en vitesse de cisaillement asservie, exemple de $Ca^{+}1$ (a) et $Ca^{+}3$ (b) à diverses concentrations (60, 80 et 100 g/l).*

Ces rhéogrammes sont donc difficilement exploitables. On peut néanmoins hiérarchiser les différentes bentonites en comparant la contrainte à 100 s^{-1} sur les courbes de descentes (moins perturbées). On obtient alors l'ordre suivant :

$$Ca^{+}4 > Ca^{+}5 > Ca^{+}6 > Ca^{+}7 > Ca^{+}2 > Ca^{+}1 > Ca^{+}3$$

Cet ordre est relativement proche de l'ordre décroissant des surfaces spécifiques.

Les rhéogrammes en vitesse de cisaillement asservie des suspensions de Ca^+ 3 s'individualisent sur plusieurs points (*Fig. 5.6, b*) :
- la phase A-B est nettement visible à 100 g/l mais faible à 60 g/l et 80 g/l,
- la phase B-C est extrêmement réduite, le fluide est rapidement homogénéisé dans l'entrefer contrairement aux autres bentonites activées,
- la courbe de descente est monotone et continue, la zone de restructuration sous cisaillement E-F est inexistante.

La thixotropie n'est significative que pour les suspensions à 100 g/l.

Les rhéogrammes en contrainte imposée.

Les rhéogrammes en contrainte imposée sont réalisés après un précisaillement plus important (500 s^{-1} pendant 240 s). Sur ces rhéogrammes, le seuil s'il existe est plus facilement identifiable et l'essai n'est pas sensible à d'éventuels défauts d'asservissement comme ceux que l'on a pu observer en vitesse de cisaillement asservie.

Le début de la courbe est très net (rhéogramme cassant) et tend rapidement vers un plateau. L'existence de ce plateau jusqu'à la fin de la courbe de montée ($Ca^+2-4-5-7$), en particulier aux plus fortes concentrations, laisse penser que nous n'avons pas atteint (ou uniquement sur les derniers points) la situation de fluide homogène dans tout l'entrefer (*Fig. 5.7, a*).

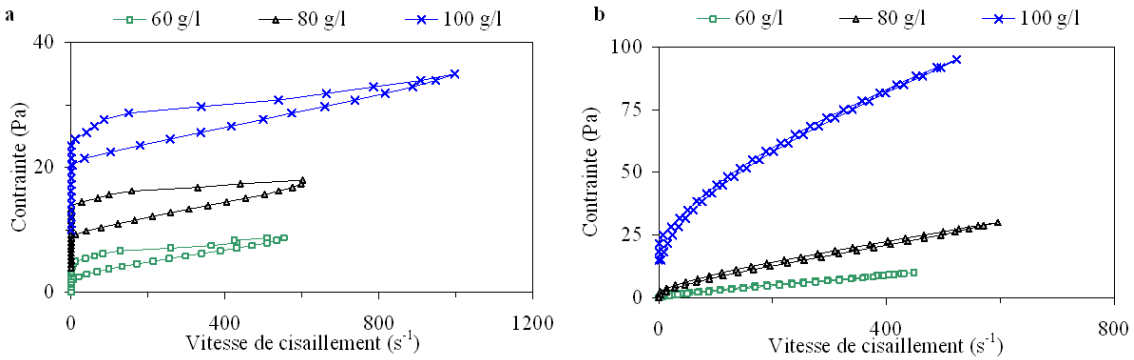


FIG. 5.7 – *Rhéogrammes en contrainte imposée, exemple de Ca^+1 (a) et Ca^+3 (b) à diverses concentrations (60, 80 et 100 g/l).*

Les courbes de montée permettent uniquement de déterminer un seuil à la montée (τ_s), fortement dépendant du précisaillement. La courbe de descente a été analysée à l'aide du modèle de Bingham (τ_0 et n_B). Les τ_s sont légèrement supérieurs aux τ_0 (fluide thixotrope), ils augmentent avec la concentration. L'ordre des seuils croissants est identique à l'ordre obtenu sur les rhéogrammes en vitesse de cisaillement asservie :

$$Ca^+4 > Ca^+5 > Ca^+6 > Ca^+7 > Ca^+2 > Ca^+1 > Ca^+3$$

L'ordre des viscosités (n_B) croissantes est identique à l'ordre croissant des CEC :

$$Ca^+6 > Ca^+7 > Ca^+4 > Ca^+5 > Ca^+1 > Ca^+2$$

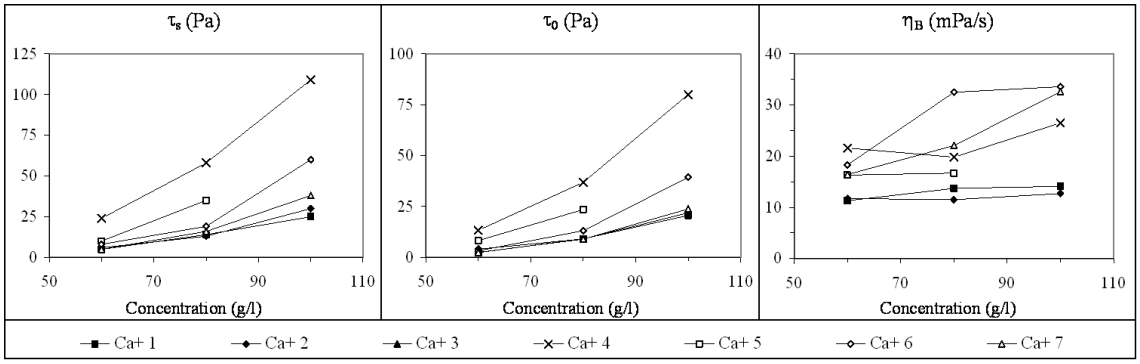


FIG. 5.8 – *Evolution de la contrainte seuil (τ_s) et des paramètres du modèle de Bingham (τ_0 et n_B).*

Les rhéogrammes en contrainte imposée obtenus pour Ca^+3 sont progressifs avec un seuil faible et des contraintes maximales importantes. Il n'existe pas de plateau de contrainte à haut cisaillement, aucune aire de thixotropie n'est détectée (*Fig. 5.7, b*).

Les rhéogrammes sont typiques du modèle d'Herschel Bulkley, le seuil est faible et la suspension se fluidifie progressivement avec l'augmentation des vitesses de cisaillement.

Synthèse sur la rhéologie des bentonites calciques activées.

Les suspensions de bentonite *calciques activées* sont rhéofluidifiantes à seuil et thixotropes dès 60 g/l. Les trois paramètres (τ_s, τ_0 et η_B) s'accentuent fortement avec l'augmentation de la concentration.

La propagation du cisaillement dans ces suspensions est complexe. Des bandes de cisaillement se forment, se développent et le cisaillement homogène de l'ensemble de l'entrefer n'est atteint qu'à des vitesses de cisaillement très importantes ($> 100\ s^{-1}$), seule la courbe de descente est modélisable. On pourrait imaginer l'existence dans l'entrefer de grosses structures susceptibles de relarguer de l'eau dans le système. Selon nos résultats, les valeurs de seuils pourraient être corrélées à la surface spécifique du matériau et leurs viscosités à leurs CEC.

Les suspensions de Ca^+3 s'individualisent par leurs rhéogrammes réguliers, conformes à la courbe type (chapitre 4). Leur comportement est plus proche des bentonites *sodiques naturelles* (étudiées ci-après) que des bentonites *calciques activées.*

5.2.6.2 Les bentonites *sodiques naturelles*

Les rhéogrammes en vitesse de cisaillement asservie obtenus sur les suspensions de bentonites *sodiques naturelles* sont comparables à la courbe type décrite dans le chapitre 4 (*Fig. 4.3*). Des suspensions à 60 g/l, 80 g/l et 100 g/l ont été testées (*Fig. 5.9*), les rhéogrammes en vitesse de cisaillement asservie se divisent en quatre zones :

1. la zone solide (A-B), plus ou moins prononcée en fonction de la concentration et de la bentonite étudiée,
2. une zone de transition (B-C) identique pour les quatre bentonites,
3. une zone d'écoulement (C-D-E) décrivant une boucle de thixotropie de faible à moyenne amplitude,

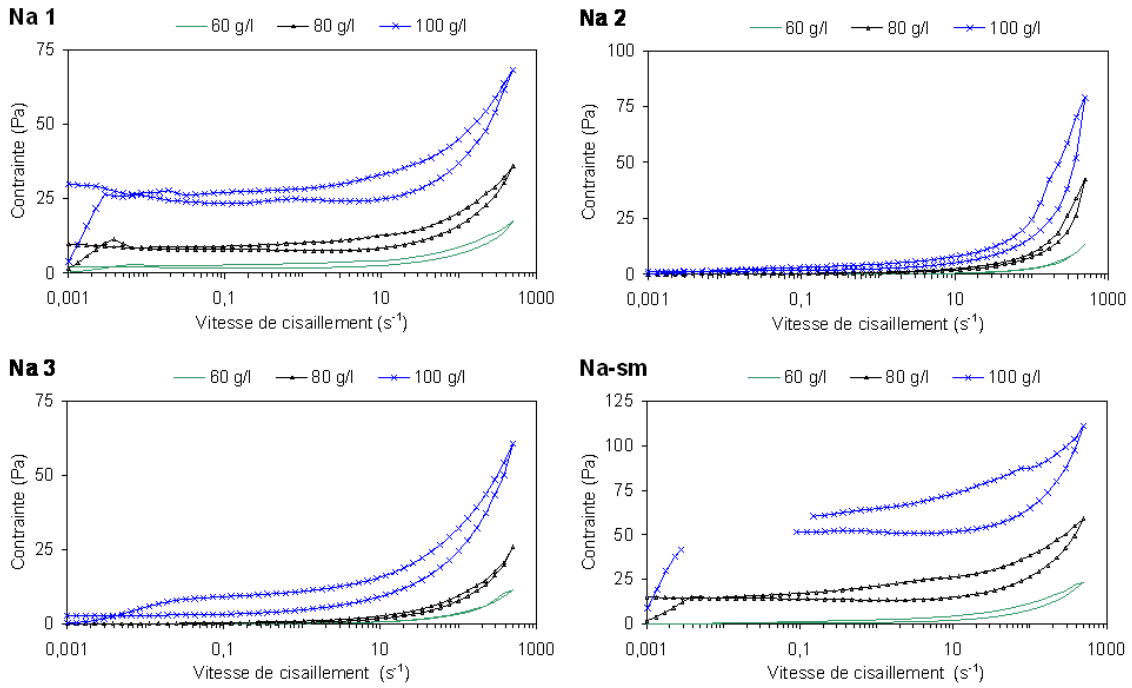


FIG. 5.9 – *Rhéogrammes en vitesse de cisaillement asservie obtenus pour les suspensions de bentonites sodiques naturelles à diverses concentrations (60 g/l, 80 g/l et 100 g/l).*

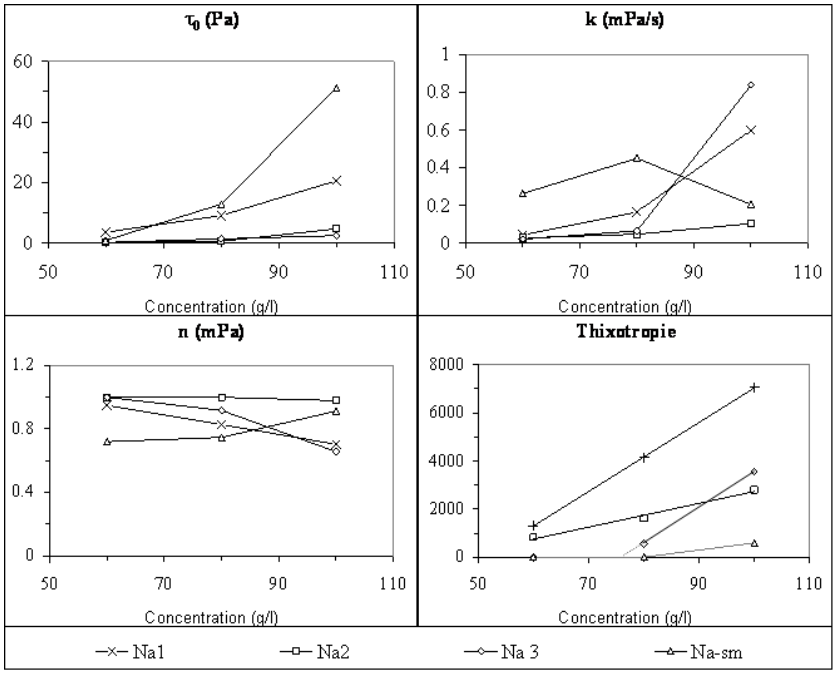


FIG. 5.10 – *Evolution des indices du modèle d'Herschel Bulkley (phase D-E) et de la thixotropie en fonction de la concentration pour les bentonites sodiques naturelles.*

4. une zone de restructuration (E-F) pour Na-sm, Na 1 et Na 3 à 100 g/l.

La partie D-E de la courbe d'écoulement a été modélisée à l'aide du modèle d'Herschel Bulkley (*Fig. 5.10*). Na-sm forme les suspensions les plus visqueuses, les plus rhéofluidifiantes et avec les seuils les plus marqués. Seules les suspensions de Na 1 présentent également des seuils d'écoulement importants. Les aires de thixotropie, calculées par la méthode des trapèzes, sont peu importantes, mis à part pour Na-sm, elles augmentent linéairement avec la concentration (*Fig. 5.10*).

L'étude du comportement rhéologique des suspensions de bentonite *sodique naturelle* a permis de dégager une hiérarchie commune à trois critères (seuil, viscosité, thixotropie) :

$$\text{Na-sm} > \text{Na 1} > \text{Na 3} > \text{Na 2}$$

Cette hiérarchisation est cohérente avec la conductivité, la CEC et le pourcentage de sodium en inter-feuillet.

Des rhéogrammes en contrainte imposée ont également été réalisés (*Fig. 26*, page annexe 16). Les suspensions sont peu thixotropes et rhéofluidifiantes à faible seuil.

Les bentonites Na 1-2-3 ont une saturation sodi-calci-magnésienne, le pourcentage de sodium en interfeuillet est respectivement de 43 %, 65 % et 67 %. Ainsi, les suspensions formées devraient être plus comparables aux suspensions à 40 PPS ou 60 PPS (*Fig. 5.11*). Cependant les τ_0 et les contraintes à 100 s^{-1} (à 80 g/l) suivent l'ordre suivant :

$$\text{Na-sm} > \text{Na 1} > \text{60 PPS} > \text{Na 3} > \text{Na 2} > \text{40 PPS}$$

Le pourcentage de sodium en inter-feuillet n'est donc pas le facteur de différenciation principal des propriétés rhéologiques.

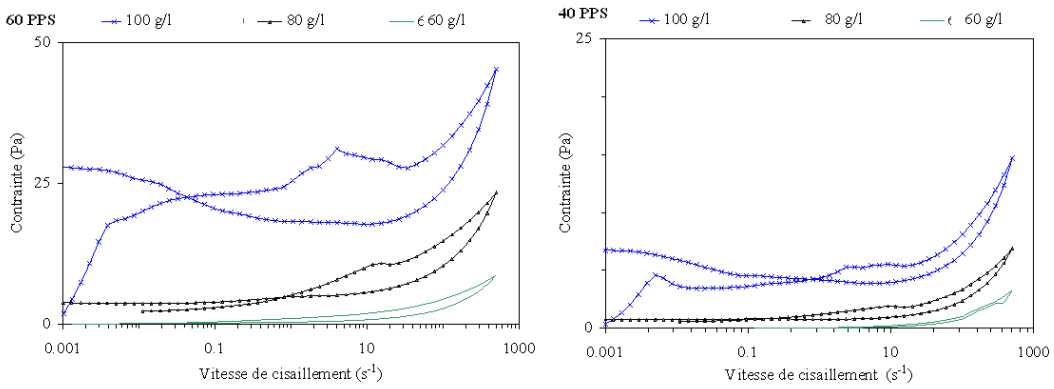


FIG. 5.11 – *Rhéogrammes obtenus pour des suspensions à 40 PPS et 60 PPS à diverses concentrations (60 g/l, 80 g/l et 100 g/l).*

Na-sm contient quasi-exclusivement de la smectite tandis que Na 1-2-3 sont des matériaux naturels contenant de la smectite mais également de nombreux minéraux annexes. Ainsi, à même concentration massique, les matériaux naturels contiennent beaucoup moins

de smectite que Na-sm. Cependant, les minéraux non argileux occupent de la place en suspension, ils ont un rôle de charge solide au même titre que les mélanges de Na-sm et Ca-sm.

D'autres facteurs tels que la faible conductivité de Na 2 et Na 3 peuvent être à l'origine des faibles seuils, viscosités et thixotropies des suspensions.

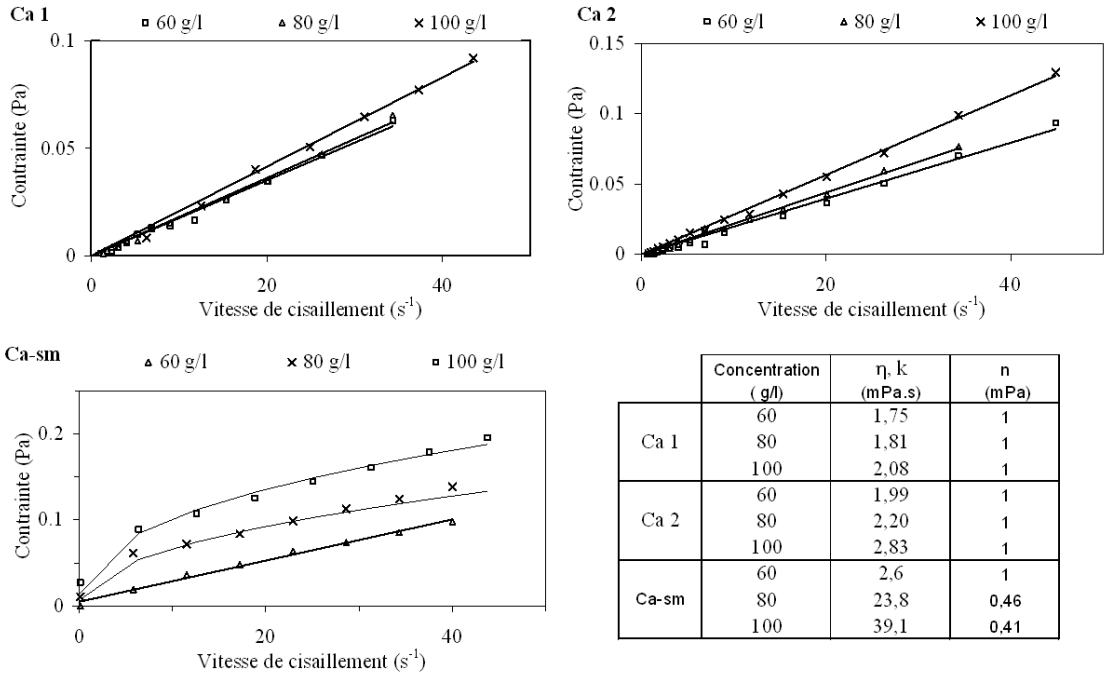
Na-sm est un échantillon modifié par extraction puis saturation, il s'agit donc d'une sorte d'activation de bentonite naturelle. Les rhéogrammes de Na-sm ont de fortes similitudes avec les rhéogrammes de $Ca^{+}6$ à la différence près que la fluidification de $Ca^{+}6$ est plus rapide à la contrainte seuil. Les rhéogrammes de $Ca^{+}3$ sont très proches de Na 3. Pour ces deux couples, il est intéressant de noter que les conductivités sont quasiment identiques :

- 1,48 mS et 1,42 mS pour Na-sm et $Ca^{+}6$,
- 0,87 pour $Ca^{+}3$ et Na 3.

La conductivité des suspensions semble donc être un facteur prépondérant sur le comportement rhéologique des suspensions.

5.2.6.3 Les bentonites *calciques naturelles*

Les suspensions de bentonite *calcique naturelle* ne présentent ni seuil, ni thixotropie quelle que soit la concentration (*Fig. 5.12*). Les suspensions sont newtoniennes avec une viscosité croissante en fonction de la concentration.



	Concentration (g/l)	η, k (mPa.s)	n (mPa)
Ca 1	60	1,75	1
	80	1,81	1
	100	2,08	1
Ca 2	60	1,99	1
	80	2,20	1
	100	2,83	1
Ca-sm	60	2,6	1
	80	23,8	0,46
	100	39,1	0,41

FIG. 5.12 – *Rhéogrammes obtenus pour des suspensions de bentonites calcique. Tableau des viscosités newtoniennes (η) et des indices du modèle d'Ostwald (k et n) obtenus.*

Les suspensions de Ca-sm, comme observé aux chapitre 3 et 4, sont rhéofluidifiantes dans cette gamme de concentration. On peut suspecter l'existence d'un seuil de contrainte

(très faible) pour les suspensions à 100 g/l. Les rhéogrammes présentés ici diffèrent des rhéogrammes analysés dans le chapitre 4 puisqu'ils sont réalisés sur des volumes plus importants et en cylindres coaxiaux. L'impact du protocole de préparation est donc différent entre les deux séries d'essais.

Les bentonites *calciques naturelles* divergent de Ca-sm par leurs fortes teneurs en minéraux non-argileux et leurs complexes d'échanges cationiques différenciés. Ainsi, à même concentration en bentonite, les bentonites *calciques naturelles* contiennent moins d'argile que Ca-sm. Ces trois bentonites devraient être comparées à concentration en argile équivalentes, particulièrement pour Ca 1 qui semble contenir peu de smectite (faibles CEC et surface spécifique). On pourrait par exemple comparer les bentonites naturelles à Ca-sm additionné de billes.

Les complexes d'échanges des bentonites naturelles sont diversifiés, ils correspondent à leurs états d'équilibre naturels. Les bentonites *calciques naturelles* serraient donc plutôt comparables à des suspensions à 20 PPS.

Finalement les bentonites *calciques naturelles* devraient être comparées à des suspensions à 20 PPS contenant des billes afin de prendre en compte l'effet de la diversité cationique et de la présence de minéraux non argileux.

Les résultats obtenus pour ces trois bentonites sont donc cohérents au regard de la quantité d'argile dans chaque bentonite et de leurs saturations respectives.

5.3 Diversité et différenciation des différents types de bentonites

5.3.1 Caractéristiques de chaque type de bentonite

Les principaux résultats obtenus sont synthétisés dans le *Tab. 5.4*. Comme attendu, il existe une très grande variété de bentonites tant au niveau minéralogique que physico-chimique. Les comportements rhéologiques sont contrastés allant d'un comportement newtonien jusqu'au comportement rhéofluidifiant avec un seuil de plus de 30 Pa.

5.3.1.1 Les bentonites *calciques activées*

La plupart des modes d'activations consistent à modifier la saturation de la bentonite de calcique à sodique par ajout de sels ($Ca^+4 - 5 - 6 - 7$), ce qui leur donne une forte conductivité. Les propriétés minéralogiques et physico-chimiques de ces bentonites présentent de fortes similitudes entres elles, communes aux bentonites *sodiques naturelles* :

- un pic principal aux DRX de l'ordre de 12,5 $\dot{A}$,
- une surface spécifique relativement forte (de 670 m^2/g à 879 m^2/g),
- des bases échangeables majoritairement sodiques,
- un gonflement important.

Leur comportement rhéologique est caractérisé par un seuil élevé, une thixotropie importante et un comportement binghamien sur les courbes de descente. Les rhéogrammes sont fortement perturbés par des bandes de cisaillement même à fortes vitesses de cisaillement. Ca^+3, probablement activée au carbonate de sodium, a une rhéofluidification progressive de type sodique.

Les bentonites *calciques activées* par modification du complexe d'échange, conservent parfois des traces de leur origine calcique. Ainsi, les ATD des bentonites Ca^+5 et Ca^+6 présentent un pic de déshydratation à respectivement 132 $°C$ et 142 $°C$.

L'ajout de CMC permet de conserver l'état calcique de la smectite (visible sur les DRX pour Ca^+1 et par mesure des bases échangeables pour Ca^+2) tout en obtenant des propriétés rhéologiques intéressantes pour l'industrie (seuil, viscosité, thixotropie). Leurs surfaces spécifiques et leurs CEC sont alors relativement faibles.

5.3.1.2 Les bentonites *sodiques naturelles*

Les bentonites dites *sodiques naturelles* sont sodi-calciques à sodi-calci-magnésiennes. La conservation d'un cortège d'échange majoritairement sodique dans le milieu naturel est possible grace à la présence de sels (détectés aux DRX). Ces sels entraînent également une forte conductivité.

La granulométrie de ces bentonites sont très étalées et nettement supérieures à la granulométrie de Na-sm.

Les rhéogrammes obtenus pour les bentonites *sodiques naturelles* sont modélisés à l'aide du modèle d'Herschel Bulkley. Ces bentonites présentent un seuil d'écoulement et une viscosité élevée ainsi qu'un comportement thixotrope modérée.

5.3.1.3 Les bentonites *calciques naturelles*

Les résultats DRX et ATD des deux bentonites dites *calciques naturelles*, plus précisément calci-magnésiennes, sont relativement proches et comparables à ceux de Ca-sm.

		Ca^+1	Ca^+2	Ca^+3	Ca^+4	Ca^+5	Ca^+6	Ca^+7	Na 1	Na 2	Na 3	Na-sm	Ca 1	Ca 2	Ca-sm
Minéralogie															
DRX	d_{001} (Å)	16.2		12.3	12.6	14.8/12.7	12.4	12.5		15.0/12.9	14.5/12.9	12.6	15.5	15.6	15
	gonflement	faible	faible	partiel	partiel	total	total	total	total	total	total	total	total	total	total
	minéraux notables				sel	zéolite /sel	sel		sel	sel	sel		sel		
Hydratation															
ATD	additif	CMC	CMC	Na_2CO_3											
	1er pic	75/96	84	94	96	34/100/13	96/142	**64/98**	74/96	94	92	88	74/156	90/166	94/163
Propriétés chimiques															
pH		10.65	**10.8**	10.1	10.4	10.2	10.3	10.4	10.4	9.8	10.3	9.3	*7.5*	9.5	8.65
Conductivité (mS)		1.47	**2.33**	0.87	1.79	1.44	1.42	1.53	1.19	0.9	0.87	1.48	*0.05*	0.29	0.49
Surface spécifique (m^2/g)		600	410	525	879	670	774	628	639	837	628	>**900**	*335*	523	469
CEC (meq/100 g)			40		75	70	76	75	74	66	73	99	*34*	73	**102**
Bases échangeables (%)	Ca^{2+}		50		8	11	13	5	40	27	28	1	68	60	92
	Na^+		23		84	79	81	87	43	65	67	93	6	11	1
	Mg^{2+}		22		8	10	5	6	16	6	3	5	25	28	4
Propriétés physiques															
Granulométrie à 24 h	Moyenne	5.3	4.8	5.6	7.1	10.6	7.0	8.8	13.6	6.7	6.6	*1.5*	12.8	14.5	**24.6**
	Mode				4.4-43.2	5.3/35.7	4.4	3.6/43.2	9.4/2.0	3/43.2	4.4/24.4	*0.3/1.0*	5.3/35.7	6.4	7.7/**112.5**
Gonflement (cm^3)		2	2	3.2	2.6	2.4	2.8	2.2	2.6	2.6	2.2	**4**	*0.5*	0.8	1
Propriétés rhéologiques (80 g/l)															
rhéogramme en vitesse asservie	modèle	B	**B**	**HB**	**B**	**HB**	**B**	**B**	HB	HB	HB	HB	N	N	O
	seuil	10.1	13.7	0.5	**37.4**	6.6	14.9	8.1	8.9	0.4	1.2	12.7	*0*	*0*	*0*
	thixotropie	1775	2980	1036	**5103**	*0*	1910	1536	1601	559	*0*	4140	*0*	*0*	*0*

Modèles rhéologiques :	HB : Herschel Bulkley	B : Bingham	N : Newton	O : Ostwald	**Point maximal**
Paramètres caractéristiques :	des bentonites sodiques	des bentonites calciques	des mélanges		*Point minimal*

TAB. 5.4 – *Synthèse des paramètres physico-chimique, minéralogique et rhéologique obtenus pour chaque bentonite étudiée. Les points maximum (caractères gras) et minimum (en italique) de chaque paramètre sont mis en évidence ainsi que les paramètres caractéristiques des bentonite calciques naturelles (clair), sodiques naturelles (foncé), la couleur intermédiaire souligne les mélanges.*

Leur gonflement est quasiment nul et leur comportement rhéologique est rigoureusement newtonien. Les propriétés physico-chimiques de Ca 1 (pH, conductivité, surface spécifique et CEC) sont toutefois beaucoup plus faibles, ce qui pourrait s'expliquer par une faible teneur en smectite.

Ca-sm présente deux différences majeures avec les deux bentonites *calciques naturelles* : sa granulométrie est beaucoup plus importante et son comportement rhéologique est de type rhéofluidifiant (Ostwald). Ainsi, les bentonites Ca 1 et Ca 2 ne fabriquent pas les macro-flocs facilement déformables observés pour Ca-sm.

Ces différences peuvent s'expliquer par notre hypothèse d'équilibre chimique des cristallites puisque les bentonites naturelles contiennent un cortège d'échange naturel diversifié. Les cristallites équilibrés sont dispersés dans le milieu, les suspensions sont alors newtoniennes et de faible viscosité.

Au contraire, Ca-sm a été chimiquement modifiée, les cristallites formés ne sont pas à l'équilibre et s'assemblent pour s'en rapprocher. Les macro-agrégats piègent de l'eau (augmentation de l'occupation et donc de la viscosité) et acquièrent un comportement rhéofluidifiant.

Il serait intéressant de saturer au calcium les bentonites Ca 1 et Ca 2 afin d'observer si les agrégats post-traitement sont plus importants et si le comportement rhéologique s'est modifié.

5.3.2 Différenciation des bentonites.

5.3.2.1 Différenciation entre les bentonites *calciques naturelles* et les autres bentonites

Les bentonites *calciques naturelles* se différencient des bentonites *sodiques naturelles* par les résultats de DRX, ATD, les mesures des bases échangeables ainsi que leurs faibles pH, conductivités et surfaces spécifiques. Cependant ces paramètres ne permettent pas de différencier les bentonites *calciques naturelles* des bentonites *calciques activées* à l'aide de CMC.

Leur comportement rhéologique est caractéristique, les suspensions Ca 1 et Ca 2 sont newtoniennes tandis que toutes les autres bentonites présentent des viscosités et des seuils d'écoulement importants dans cette gamme de concentration. Leur très faible gonflement permet également de les différencier.

5.3.2.2 Différenciation entre les bentonites *calciques activées* et les bentonites *sodiques naturelles*

Les bentonites *sodiques naturelles* et *calciques activées* sont comparables sur de nombreux points (DRX, ATD, pH, conductivité, CEC, bases échangeables, granulométrie) sauf dans les cas où les bentonites sont activées à l'aide de CMC ou de carbonate de calcium.

La rhéologie permet de différencier efficacement les deux types de bentonites : les courbes d'écoulement obtenues sont de type Bingham pour les bentonites *calciques activées* et de type Herschel Bulkley pour les bentonites *sodiques naturelles*. Cette méthode est cependant insuffisante pour $Ca^{+}3$ car ses rhéogrammes sont de type Herschel Bulkley.

Cette différence peut provenir du type d'activation (carbonate de sodium) ou de la faible conductivité de la suspension.

La différenciation des deux types de rhéogrammes peut s'expliquer si l'on considère que les liaisons inter-particulaires obtenues lors d'une saturation industrielle des matériaux sont de nature différentes des liaisons obtenues par évolution naturelle.

Lors de l'activation d'une bentonite calcique, les matériaux calciques initialement assemblés en cristallites et agrégats se délaminent progressivement sous l'effet de la forte concentration en sels. On aboutit alors à une bentonite mixte composée d'amas résiduels calciques et de feuillets délaminés sodiques.

Ce processus a été largement décrit dans la littérature, notamment par Verburg et Baveye [144] et Pils *et al* [118]. Les feuillets forment alors de grandes structures assez robustes intégrant les agrégats calciques résiduels. En se brisant, ces structures relarguent beaucoup d'eau ce qui conduit à une rhéofluidification brutale et l'apparition de bandes de cisaillement. Les rhéogrammes sont cassants de type Bingham.

Les bentonites *sodiques naturelles* sont dans un environnement sodique, la répartition des ions calciums dans la structure est liée à l'histoire de la bentonite. On aboutit alors à une bentonite mixte composée de feuillets disséminés dans la suspension et ponctuellement associés sous l'effet des ions divalents.

Les feuillets sont alors ponctuellement liés par des énergies très différentes au sein du matériaux, en fonction de son histoire. Ces liaisons se brisent et se reforment à des vitesses de cisaillement différentes en fonction des contraintes locales, ce qui se traduit par un rhéogramme progressif de type Herschel Bulkley.

Nous avons pu noter la forte influence de la conductivité sur les propriétés rhéologiques des suspensions. Ce travail pourrait être judicieusement complété par un suivi chimique des fluides suspendants.

5.4 Conclusion

Le terme bentonite rassemble un nombre important de types de bentonites qui devraient, même dans le language industriel, être précisé. Leur cortège minéralogique est toujours très diversifié et leur complexe d'échange est composé d'un assemblage de cations sodium, magnésium et calcium. Les appellations *sodiques* ou *calciques naturelles* des bentonites ne reflètent pas le cortège d'échange cationique qui est toujours pluri-ionique.

La diversité réside également dans le type d'activation. Dans cette étude, 2 type d'activation ont été observés : par ajout de polymères ou par échange cationique. Leur différenciation est possible à l'aide des ATD mais l'origine naturelle ou industrielle des sels et des carbonates ne pourrait être déduite que de l'étude géologique du gisement.

Les DRX permettent de détecter la présence de cations monovalents ou divalents dans le cortège d'échange des smectites mais ils ne permettent pas de les quantifier (du fait de la différence de cristallinité) ni de différencier les matériaux naturels des matériaux modifiés. De plus d'autres argiles peuvent perturber la forme et la position du pic principal des smectites.

La granulométrie laser, efficace pour différencier les matériaux traités (chapitre 3) ne permet pas de différencier les matériaux hétérogènes tels que les bentonites.

De simples essais d'écoulement pourraient permettre de différencier efficacement et rapidement les 3 types de bentonites. Les rhéogrammes des bentonites *sodiques naturelles* sont de type Herschel Bulkley, les bentonites *calciques activées* sont de type Bingham et les bentonites *calciques naturelles* sont newtoniennes.

Etant donné la diversité naturelle des bentonites et la diversité des types d'activations existants, une étude plus approfondie serait nécessaire pour valider cette méthode de différenciation et préciser l'influence des sels. De même, l'influence des minéraux réactifs tels que la zéolite mériterait de plus amples recherches. On pourrait également réaliser des essais à cisaillement constant pour quantifier les cinétiques de destructuration / restructuration qui pourraient s'avérer dissemblables entre les bentonites *sodiques naturelles* et *calciques activées*.

Si la rhéologie permet d'identifier les groupes, elle ne permet pas d'expliquer leurs différences. Des hypothèses peuvent être émises sur la base des résultats obtenus précédemment mais ne restent que des pistes de développement. Le comportement rhéologique est le fruit, soit de la combinaison de l'ensemble des facteurs étudiés, soit d'un facteur non mesuré dans cette étude apte à expliquer ces différences (facteurs environnementaux, morphologie des feuillets, répartition des charges).

Conclusion générale

L'étude de la phase smectitique issue d'une bentonite naturelle montre le rôle important du cation interfoliaire sur la réponse mécanique des suspension diluées et concentrées. La nature du cation conditionne en effet la structuration des feuillets d'argiles mis en suspension dans une solution aqueuse (taille, propriétés de surface, résistance à l'écoulement).

Dans un premier temps, une grande quantité de smectite (800 g) a été efficacement extraite de la bentonite naturelle puis saturée en utilisant des protocoles d'optimisation que nous avons développé. Le protocole d'extraction est établi à partir d'une analyse en continu des quantités et des caractéristiques du matériaux extrait. Le protocole de saturation résulte de l'utilisation d'une méthodologie de plans d'expériences.

Les protocoles obtenus sont efficaces pour obtenir une grande quantité de matériaux quasi-monominéral (smectite) et quasi-homoionique (calcique ou sodique) malgré la forte diversité physico-chimique, granulométrique et minéralogique de la bentonite brute initiale. L'effet de la saturation cationique est visible au niveau de la capacité des feuillets a adsorber des couches d'eau (DRX, ATD) et à s'agrégger (MET).

A faible concentration, le couplage de plusieurs approches expérimentales a permis de confronter les viscosités avec les tailles et les morphologies des entités caractéristiques de chaque saturation. D'autres essais tels que la mesure du potentiel zêtamétrique ont montré le caractère répulsif des suspensions sodiques. Ces résultats, en cohérence avec la littérature, montrent que les feuillets calciques s'associent en grandes entités tandis que les feuillets sodiques se dispersent.

L'évolution des viscosités des suspensions homoioniques en fonction de la concentration a été modélisée à l'aide de la relation de Krieger Dougherty. Pour appliquer ce modèle, nous avons défini une fraction volumique d'empilement maximum en absence de forçage hydrodynamique (ϕ_m). Il s'agit de la fraction volumique minimale de matériel nécessaire pour former un réseau connecté dans une suspension. Atteindre le ϕ_m est synonyme d'apparition du seuil d'écoulement, ce qui est cohérent avec nos résultats rhéologiques et les essais de gonflement. Le ϕ_m, couplé aux concentrations caractéristiques du passage d'un comportement newtonien à rhéofluidifiant des suspensions, montre que les feuillets calciques se lient en suspension et forment des flocs très déformables de grandes dimensions.

L'analyse des viscosités de 46 suspensions diluées (2 g/l à 60 g/l) à divers ratio de saturation montre l'existence d'un minimum de viscosité pour une composition de 20 PPS. Cette composition sépare un domaine d'influence calcique et un domaine d'influence sodique. Pour expliquer ce phénomène, plusieurs hypothèses ont été avancées et discutées.

Il s'avère que les effets de la polydispersité d'une part et du piégeage de fines particules sodiques au sein des flocs calciques d'autre part, quoique d'influence probable, sont insuffisants pour expliquer l'ampleur du phénomène. Une idée originale a été proposée en

intégrant un rééquilibrage ionique partiel des particules en suspension jusqu'à l'obtention d'un cortège chimique d'équilibre au sein des entités.

Cette proposition est confortée par les analyses en diffraction de rayons-X ainsi que par des tests de sédimentation et par la saturation naturelle de cette smectite au sein de la bentonite. A 20 PPS, la smectite atteint une composition de stabilité qui minimise l'occupation dans la suspension. Cette composition se retrouve aussi bien à l'état naturel que lors du mélange forcé des deux populations.

Des essais d'écoulement complémentaires ont permis de délimiter des domaines de comportements : fluides newtoniens et rhéofluidifiants avec ou sans seuil d'écoulement.

Les rhéogrammes pseudo-établis obtenus pour les suspensions concentrées à plus de 20 PPS sont complexes. Ils révèlent l'existence d'une phase de déformation du solide à très bas gradient de vitesse puis de fracturation hétérogène de l'échantillon (bandes de cisaillement) et enfin son écoulement homogène.

La phase solide observable sur les rhéogrammes pseudo-établis à très faible vitesse de déformation est confirmée par des essais de fluage-recouvrance et d'oscillations. Ces essais, modélisés à l'aide d'un modèle de Zener, montrent que les rhéogrammes pseudo-établis permettent en peu de temps de déterminer des paramètres mécaniques propres aux gels non rompu.

Les suspensions à plus de 40 PPS et 50 g/l sont thixotropes ce qui traduit l'existence de cinétiques de destructuration et de restructuration au sein de la suspension. Dans notre cas, la prise en compte d'une seule cinétique est insuffisante, nous avons mis en évidence l'existence de deux cinétiques à effet complémentaire ou antagoniste. Nous avons proposé un modèle à double échelle structurelle susceptible de prendre en compte ces cinétiques qui peuvent se traduire par des extrema sur les courbes d'établissement de la contrainte à vitesses de cisaillement constantes.

Le temps caractéristique des cinétiques courtes est de l'ordre de quelques minutes, il pourrait être associé à la rupture puis la reformation des liens inter-particulaires. Les cinétiques longues, de temps caractéristiques de plus de deux heures pourraient résulter de la lente orientation des particules sous l'effet antagoniste du mouvement brownien, des forces d'orientation hydrodynamiques et des forces d'interaction.

L'ensemble des résultats rhéologiques confrontés à la minéralogie, la morphologie et la granulométrie des suspensions diluées et concentrées, a permis de mieux comprendre l'impact du cation saturant sur les capacités de structuration des suspensions de smectite. Nous avons proposé des schémas structuraux d'évolution de ces entités en suspension en fonction de la concentration, de la saturation et de la vitesse de cisaillement.

La base de données réalisée sur des bentonites naturelles et activées nous a permis de mettre en correspondance des propriétés minéralogiques, physico-chimiques et rhéologiques. Nous avons mis en évidence que les bentonites calciques naturelles sont newtoniennes tandis que les bentonites sodiques naturelles et calciques activées sont rhéofluidifiantes à seuil respectivement de type Herschel Bulkley et Bingham. L'origine de ces différences pourrait provenir des différences de CEC des smectites étudiées et de la composition chimique du fluide suspendant, notamment de sa conductivité.

De nombreux essais rhéologiques ont été réalisés sur Ca-sm et Na-sm en conservant les pH et les conductivités naturelles des suspensions formées. Lors de l'étude des bentonites industrielles, nous avons détecté l'influence de la conductivité au sein de nombreux

autres facteurs variants (minéralogie, pH). Il serait intéressant de compléter l'étude des échantillons extraits et saturés en modifiant la force ionique des suspensions de façon à hierarchiser les facteurs déterminants la structuration des suspensions smectitiques.

De même un suivi de la composition chimique des fluides suspendant, à l'aide par exemple d'isothermes d'échanges, pourrait permettre d'étudier plus en détails la thématique de la mobilité cationique. Ce type d'analyse permettrait de tester l'existence du cortège d'échange d'équilibre et de l'effet de l'eau osmosée sur la dégradation des smectites.

Le travail comparatif préliminaire réalisé sur différentes bentonites naturelles et industrielles a permis de montrer que la rhéologie était un outil efficace de différenciation des bentonites. Selon la forme des rhéogrammes pseudo-établis obtenus, les cinétiques de destructuration/restructuration liées à chaque type de bentonite pourraient également être très différentes. Ce travail devrait être complété par des essais pré- et post-activation sur un nombre important de bentonites afin d'obtenir une représentativité statistique suffisante.

Annexes

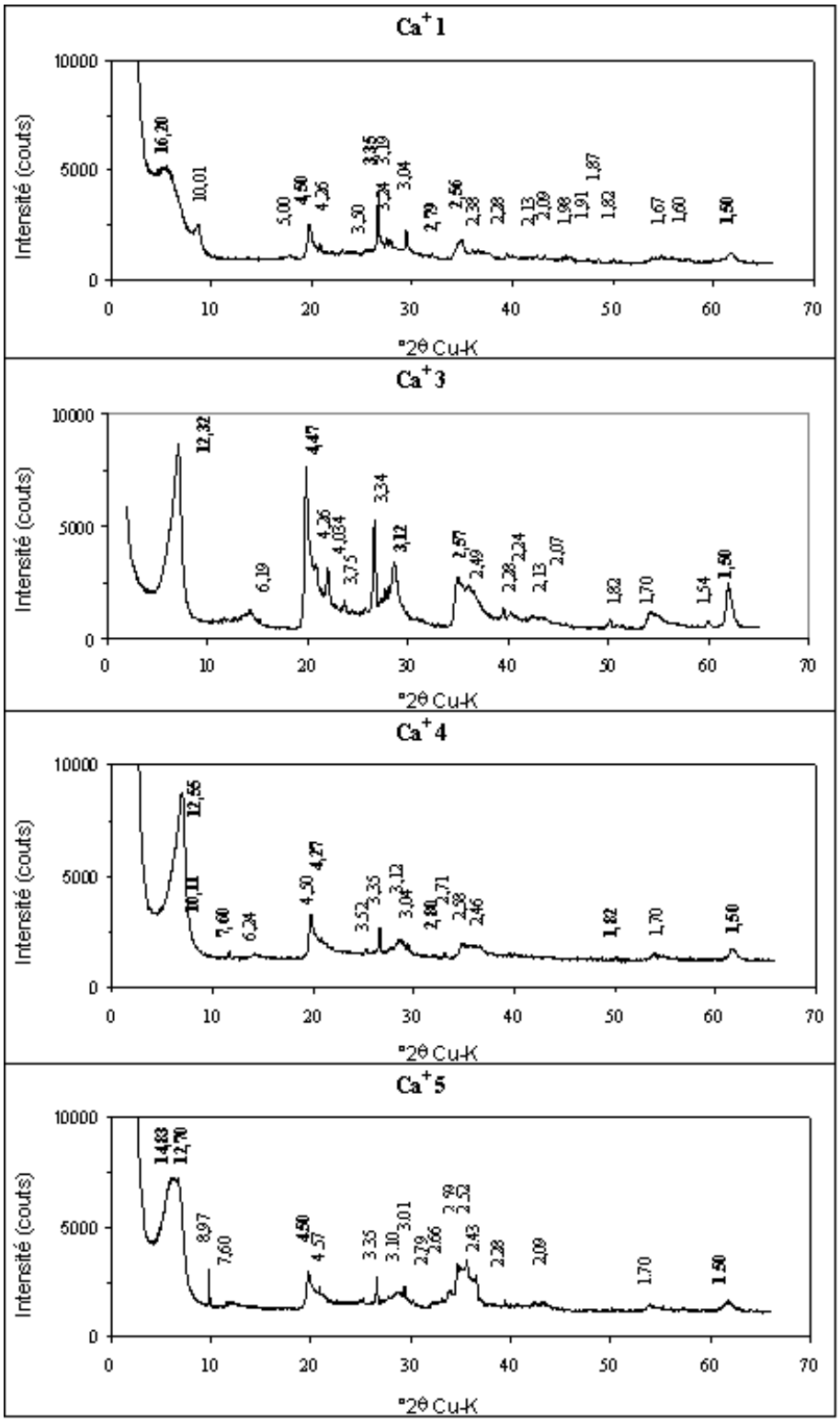


FIG. 13 – *Diffractogrammes sur poudres obtenus pour les bentonites calciques activées (1 à 5).*

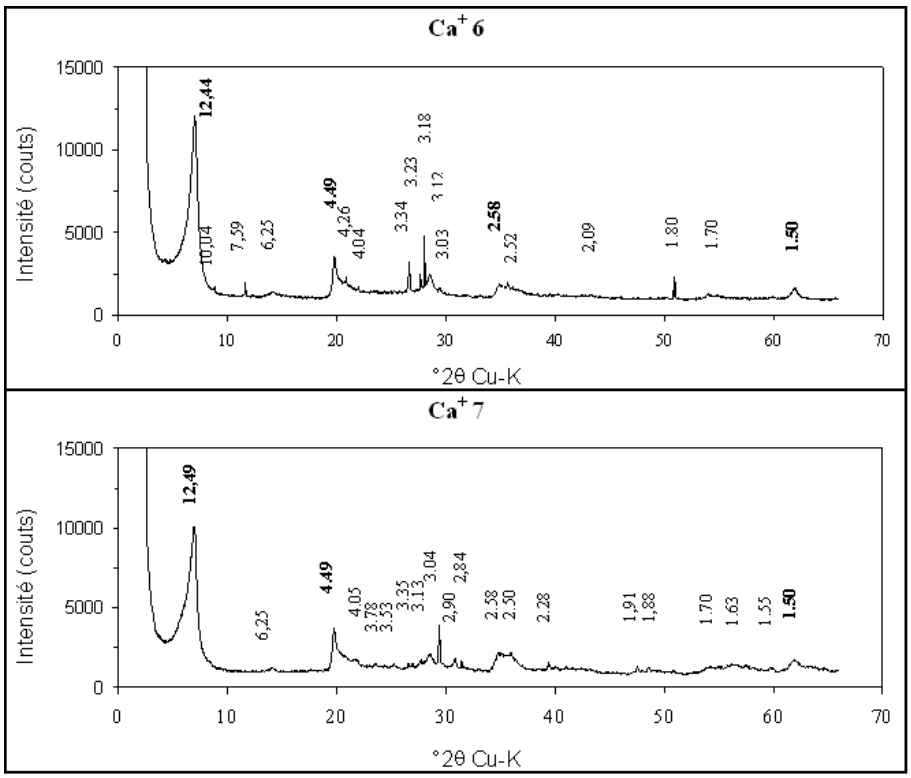


FIG. 14 – *Diffractogrammes sur poudres obtenus pour les bentonites calciques activées (6 et 7).*

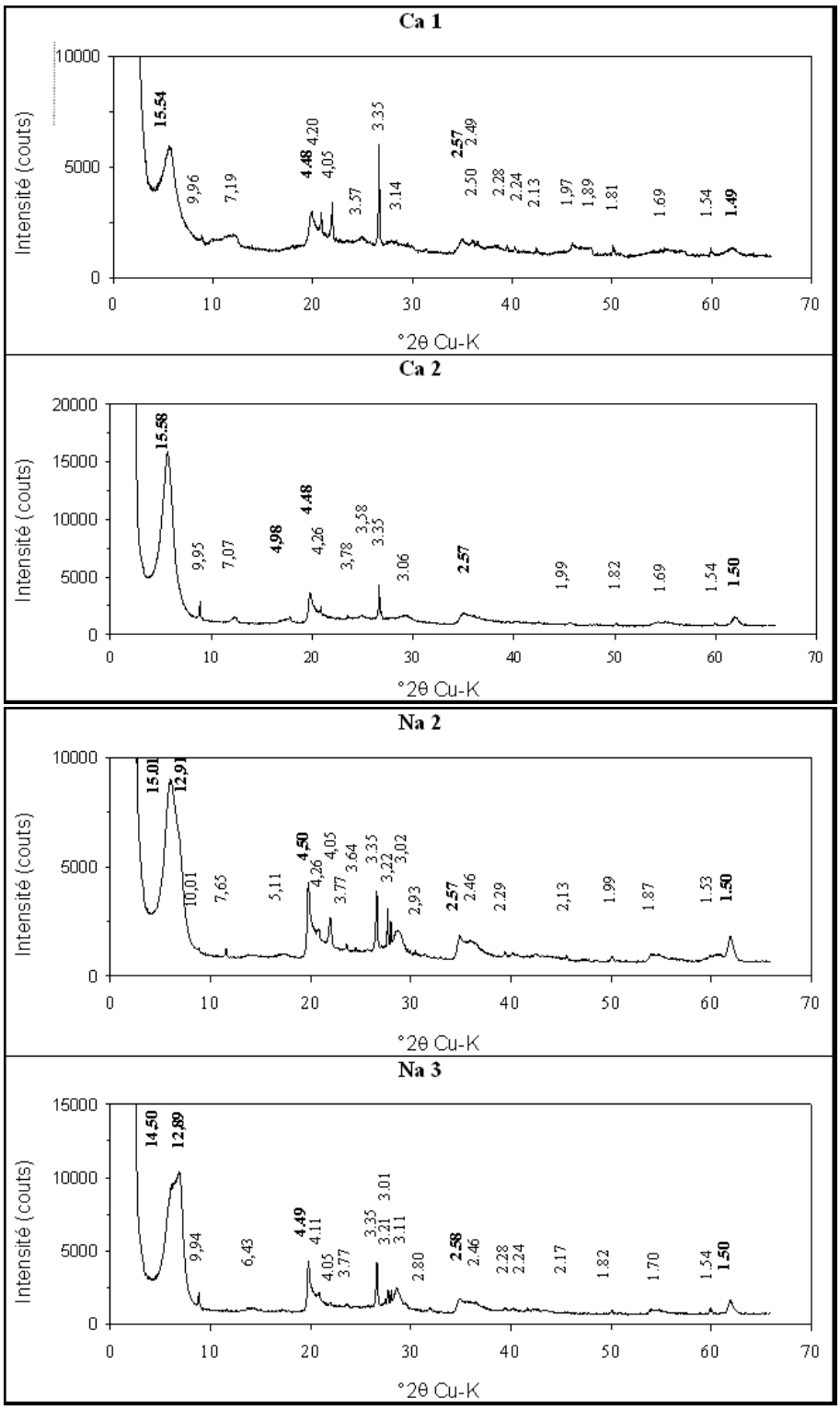


FIG. 15 – *Diffractogrammes sur poudres obtenus pour les bentonites sodiques et calciques naturelles.*

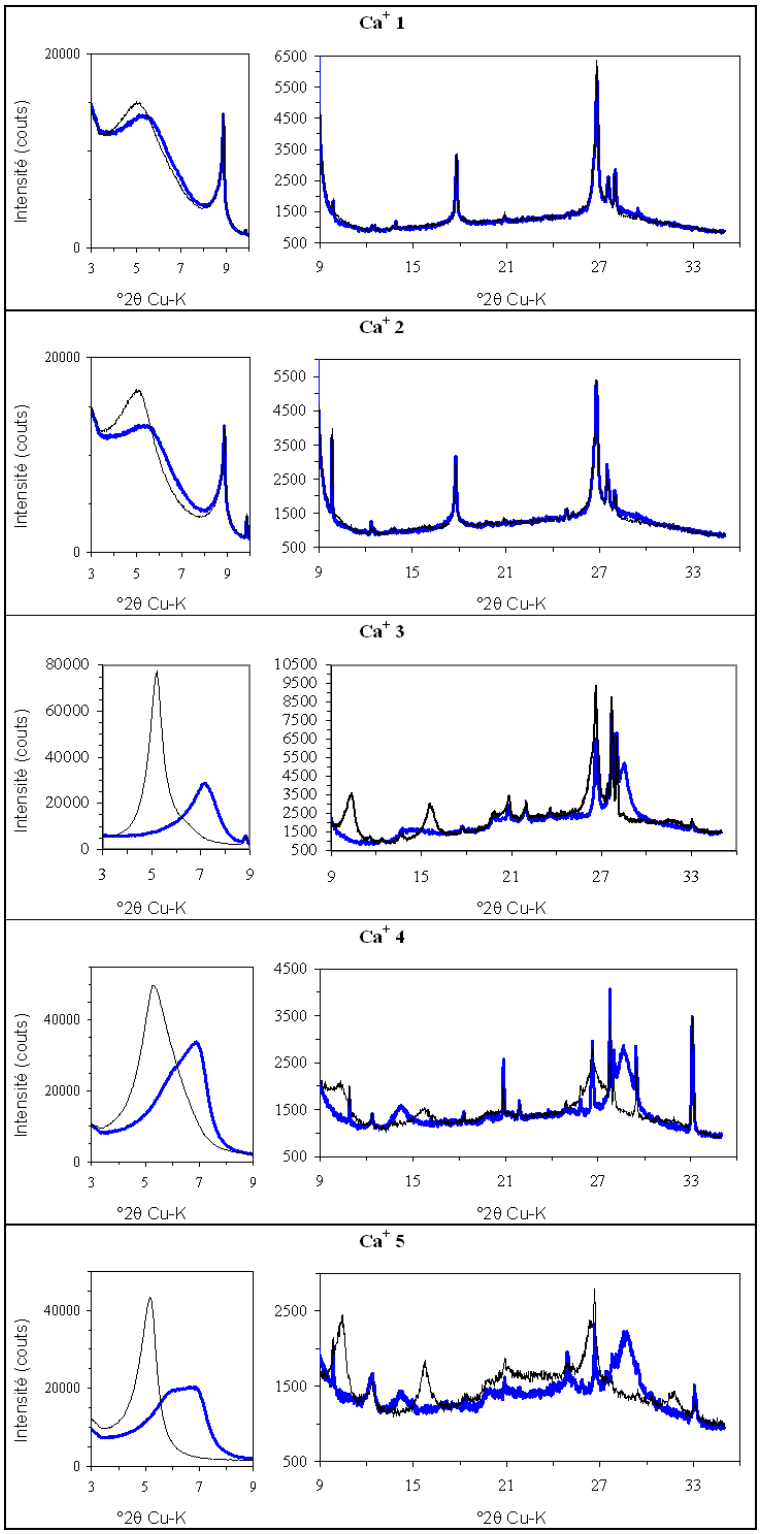


FIG. 16 – *Diffractogrammes sur lames orientées obtenus pour les bentonites calciques activées (1 à 5).*

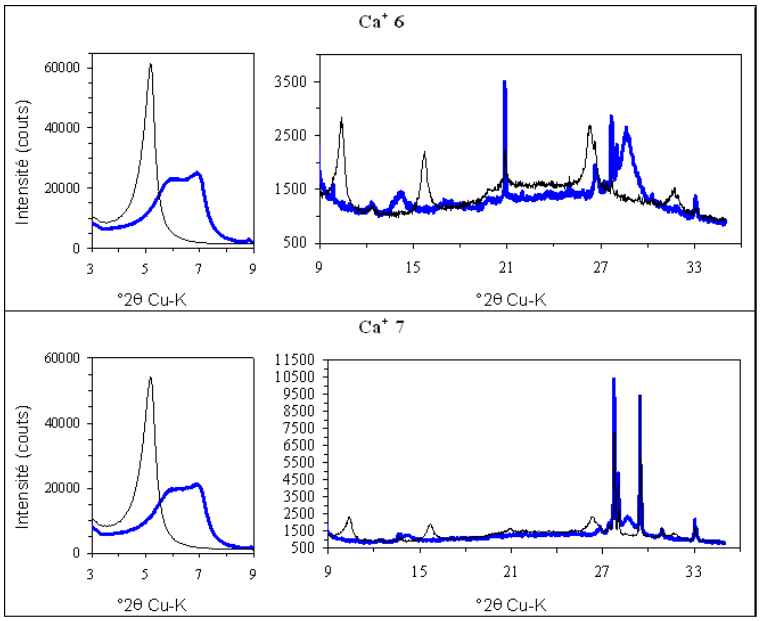


FIG. 17 – *Diffractogrammes sur lames orientées obtenus pour les bentonites calciques activées (6 et 7).*

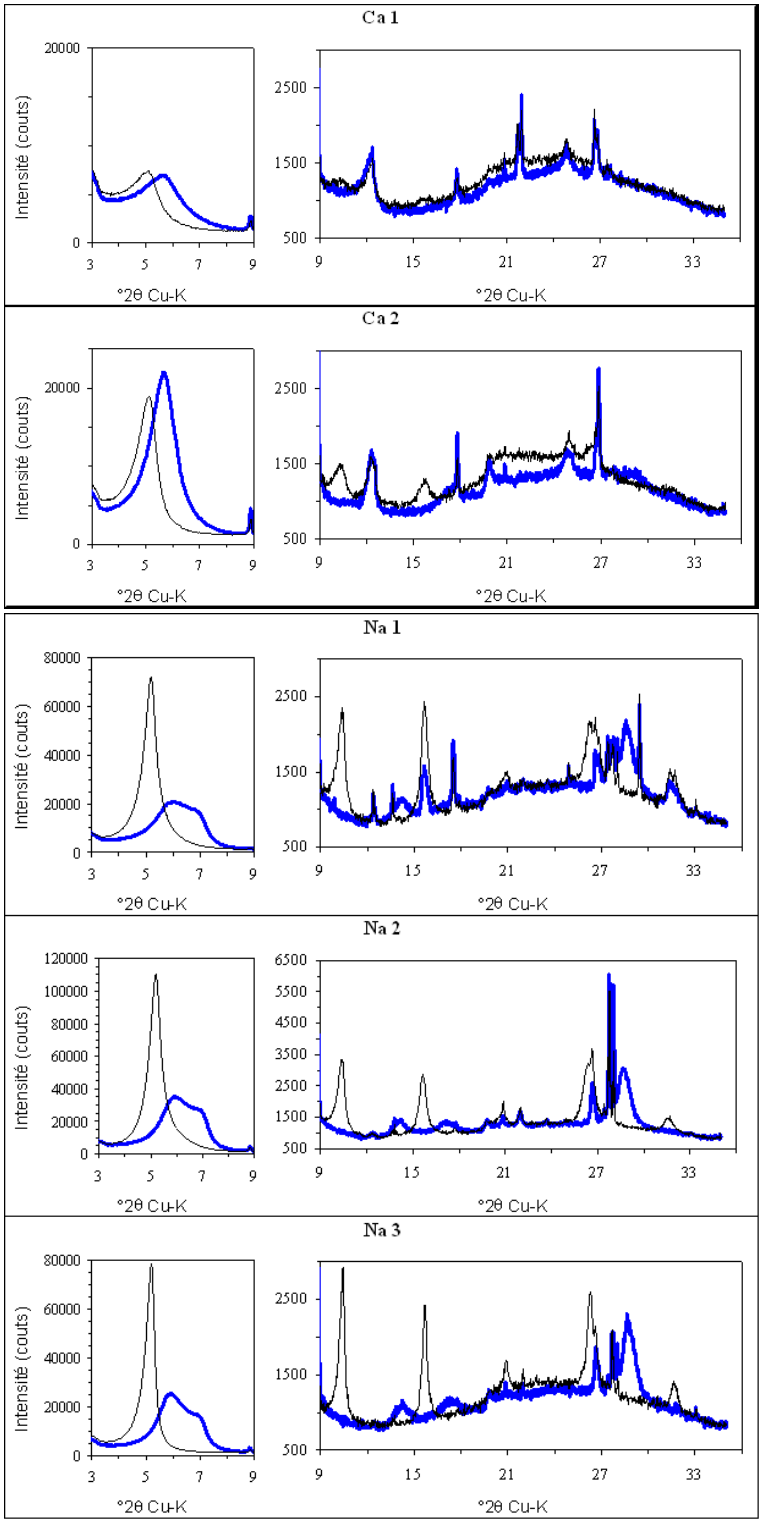


FIG. 18 – *Diffractogrammes sur lames orientées obtenus pour les bentonites sodiques et calciques naturelles.*

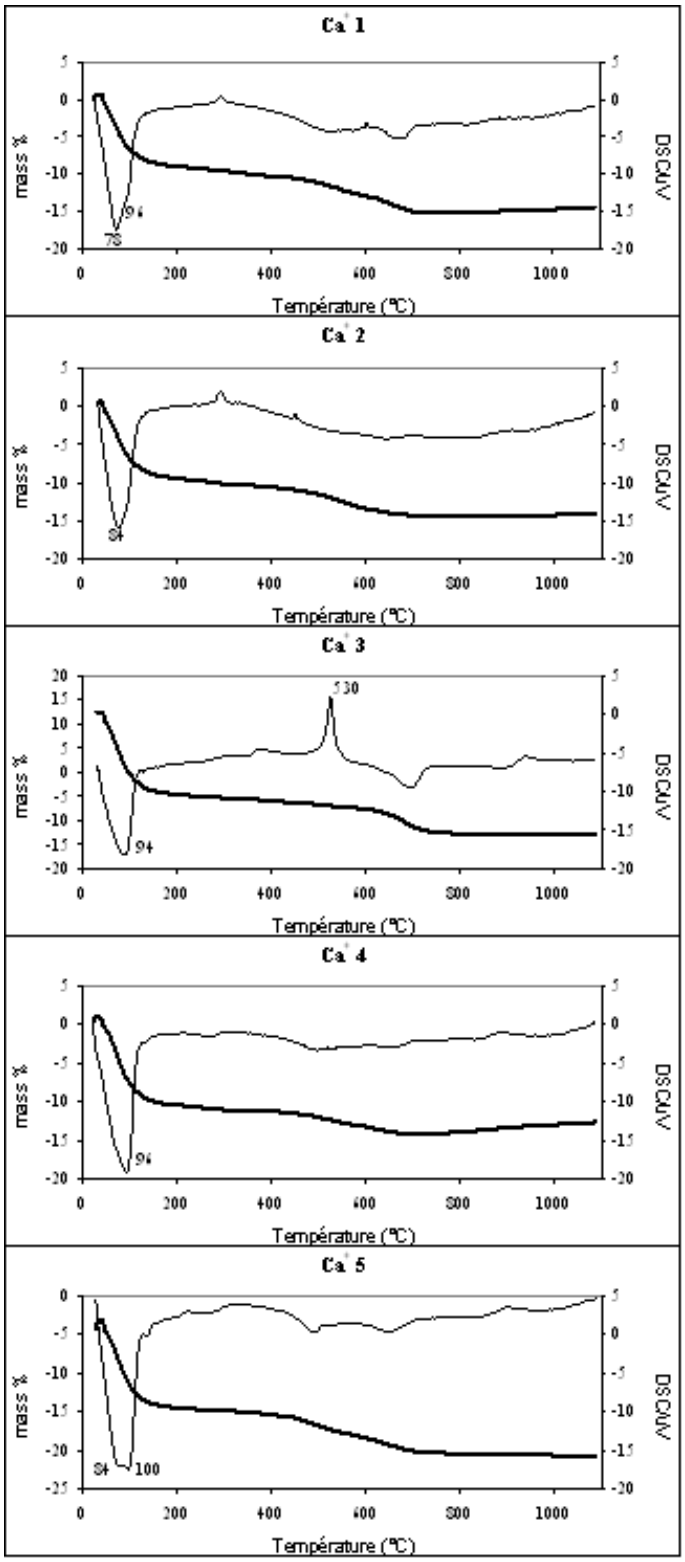


FIG. 19 – *Analyses thermiques différentielles des bentonites calciques activées (1 à 5)*

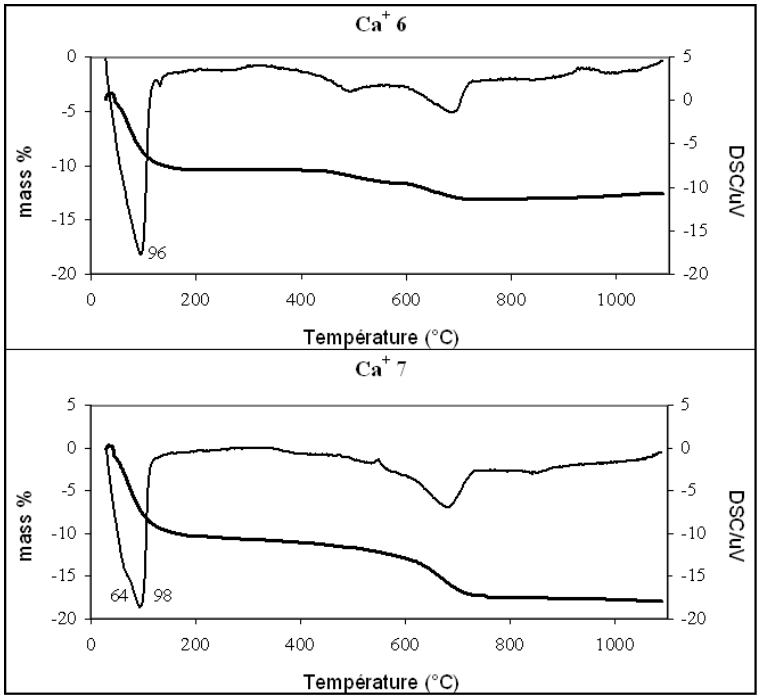


FIG. 20 – *Analyses thermiques différentielles des bentonites calciques activées (6 et 7).*

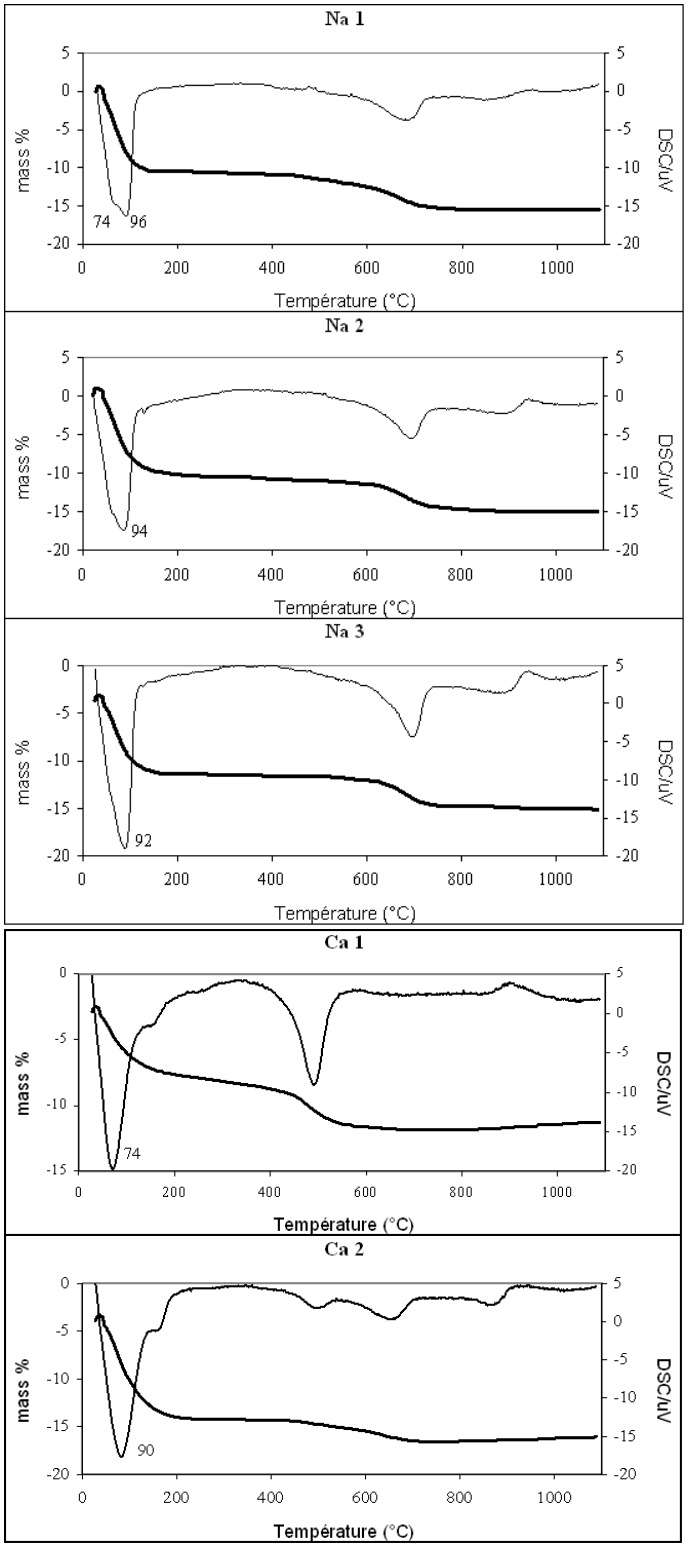


FIG. 21 – *Analyses thermiques différentielles des bentonites sodiques et calciques naturelles.*

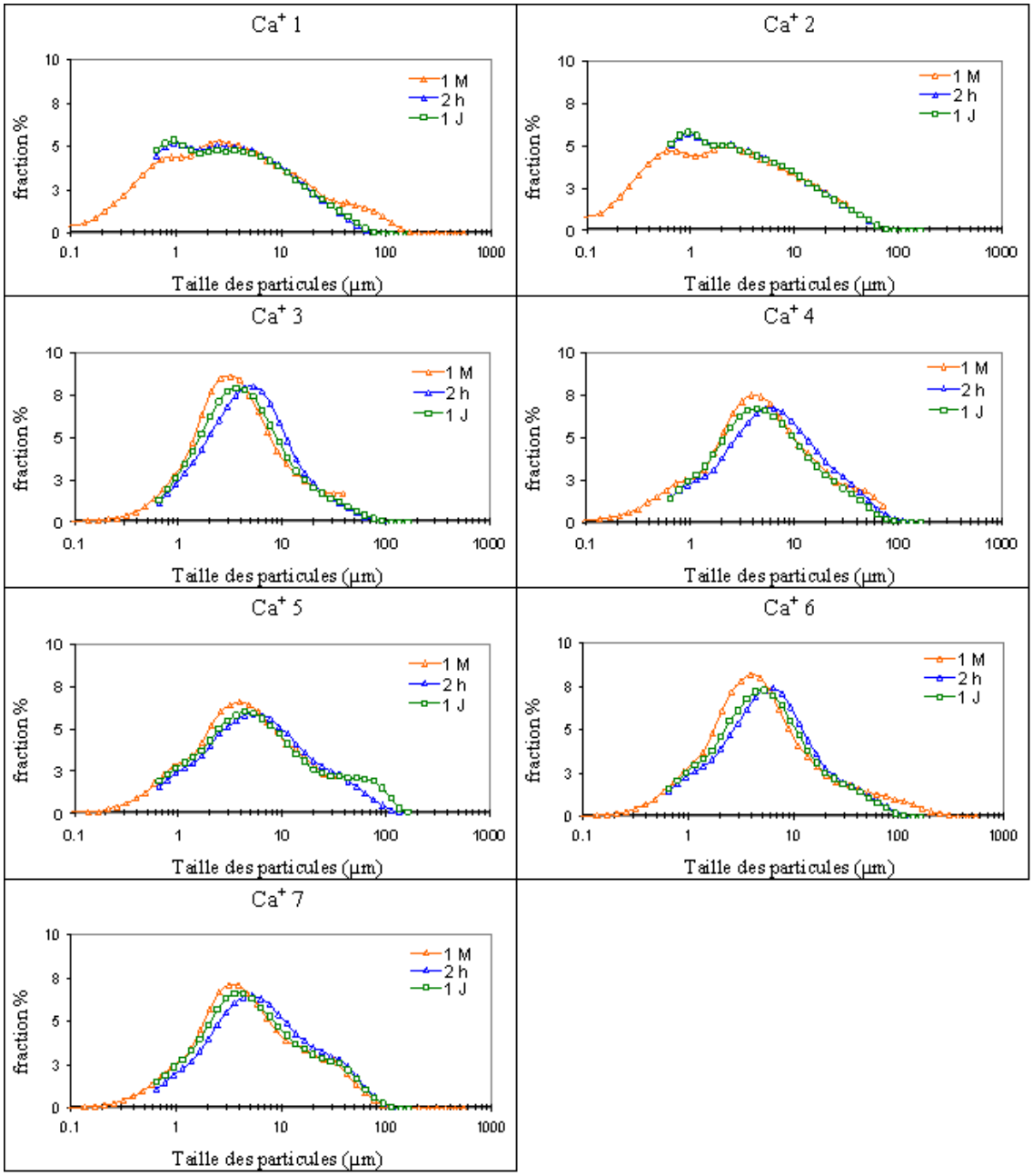


FIG. 22 – *Distribution granulométrique obtenue par granulométrie laser pour des suspensions de bentonites calciques activées après deux heures (2 h), une journée (1 j) puis un mois d'hydratation (1 M).*

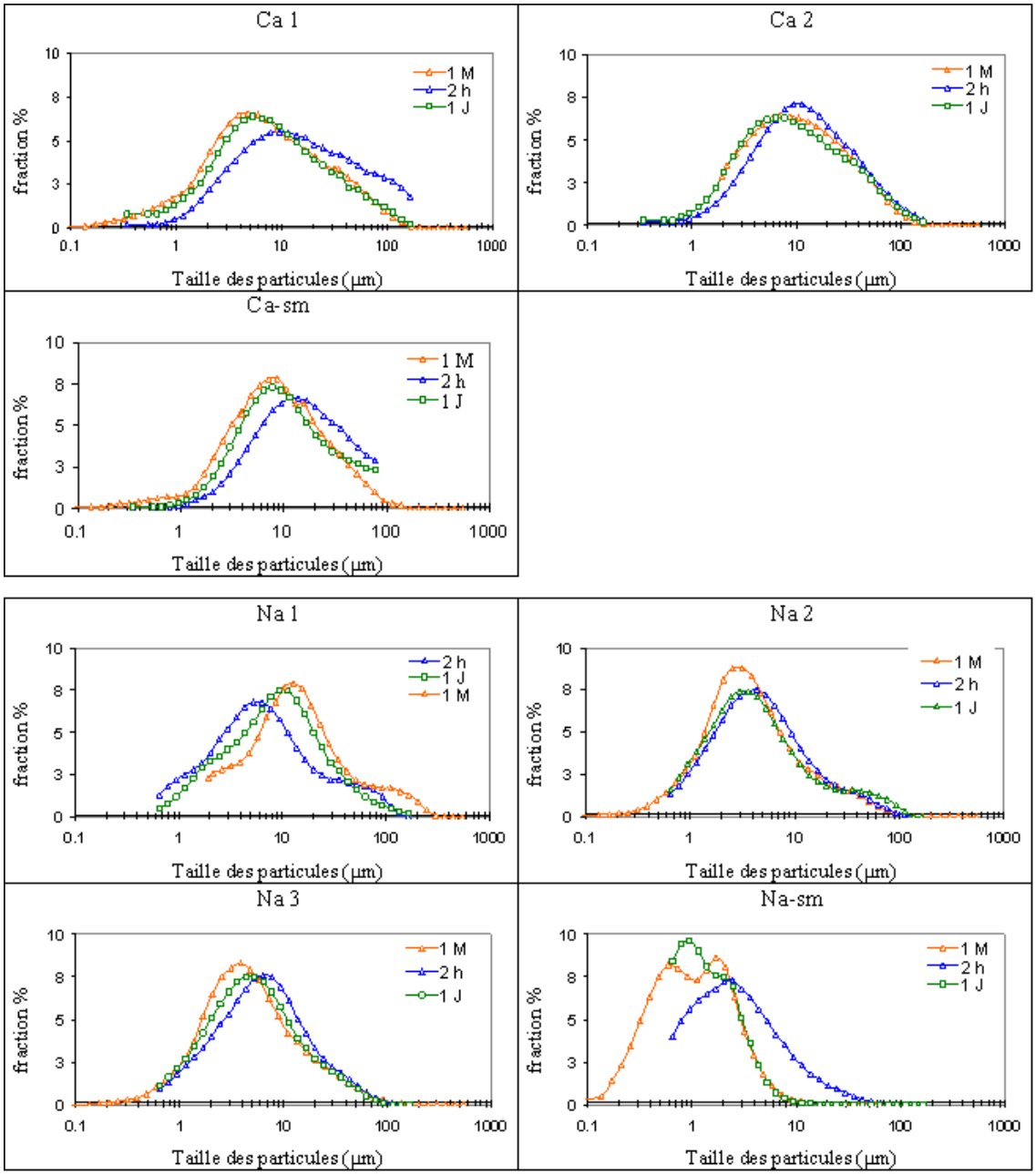


FIG. 23 – *Distribution granulométrique obtenue par granulométrie laser pour des bentonites calciques et sodiques naturelles après deux heures (2 h), une journée (1 j) puis un mois d'hydratation (1 M).*

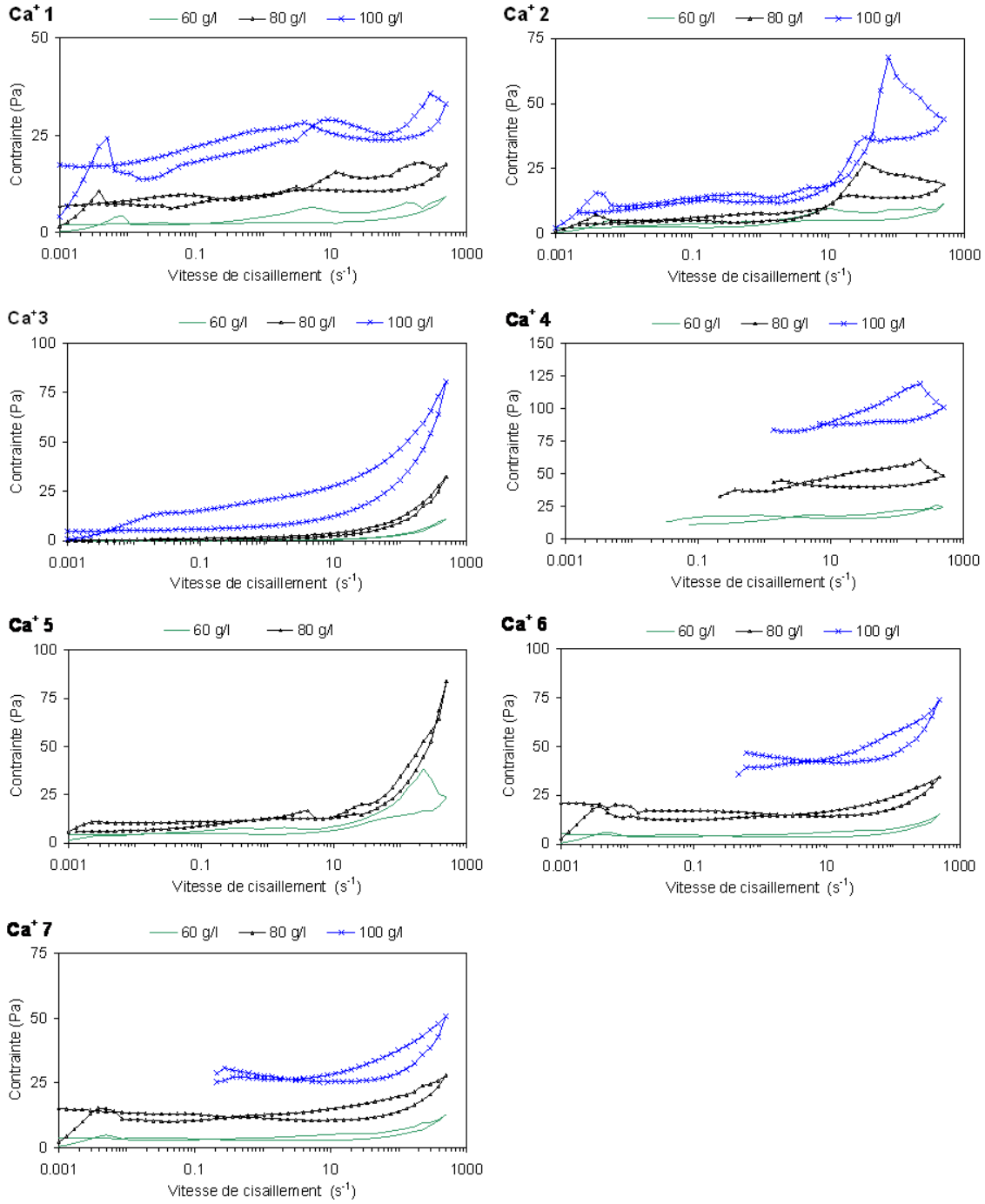


FIG. 24 – *Rhéogrammes en vitesse de cisaillement asservies obtenus pour des suspensions de bentonites calciques activées à diverses concentrations (60, 80 et 100 g/l).*

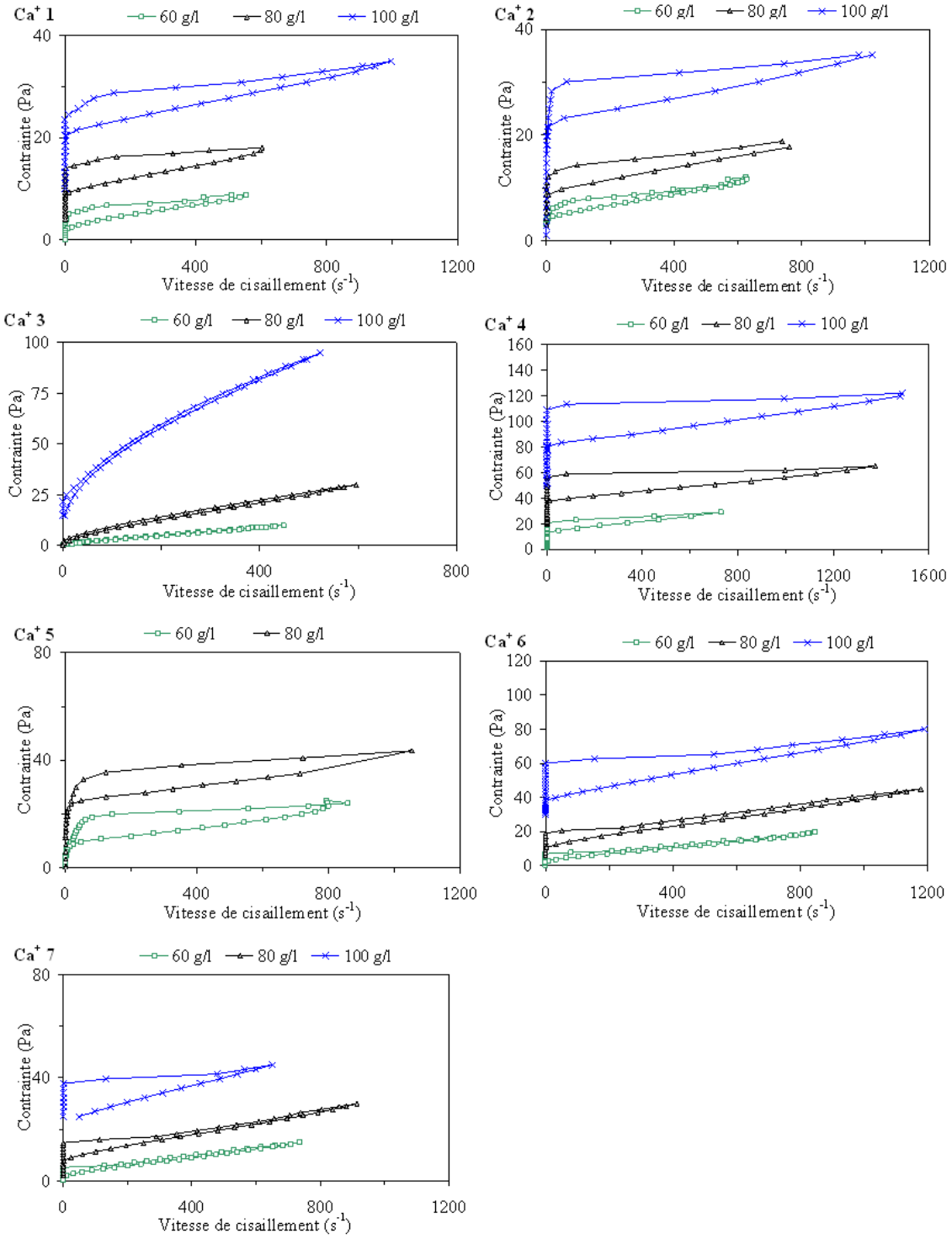


FIG. 25 – *Rhéogrammes en contrainte imposée (essai 2) obtenus pour des suspensions de bentonites calciques activées à diverses concentrations (60, 80 et 100 g/l).*

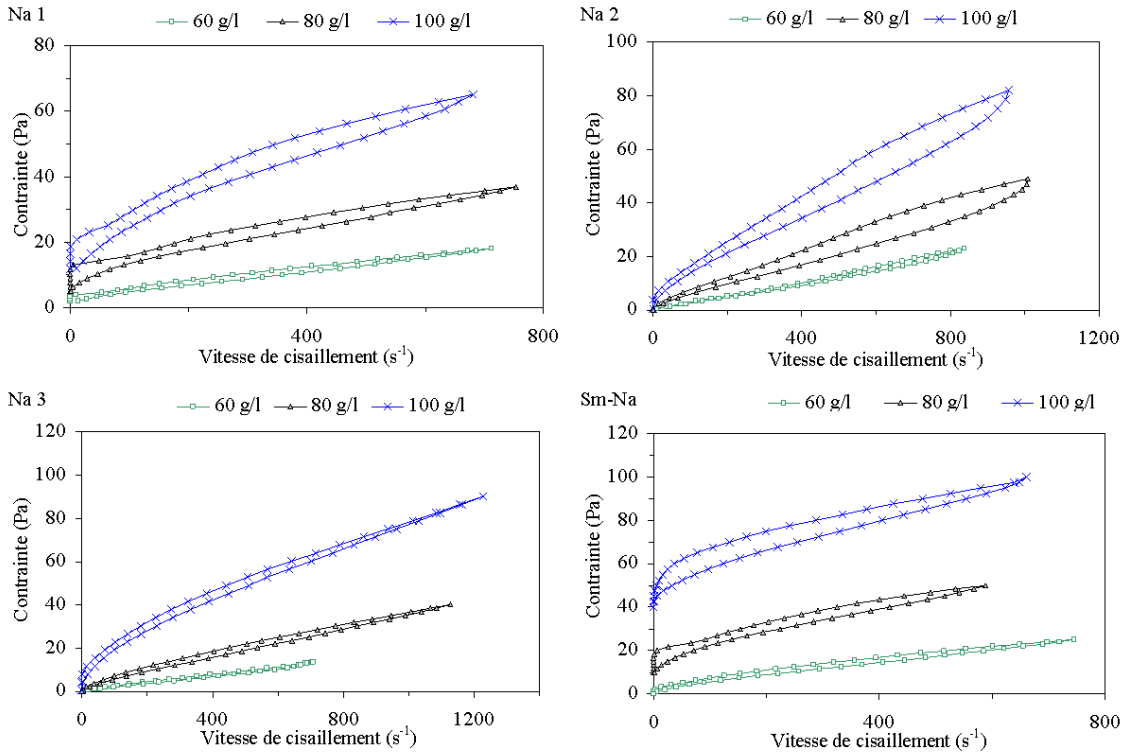


FIG. 26 – *Rhéogrammes en contrainte imposée (essai 2) obtenus pour des suspensions de bentonites sodiques naturelles à diverses concentrations (60, 80 et 100 g/l).*

Références

[1] S. Abend and G. Lagaly. Sol–gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science*, 16 : 201–227, 2000.

[2] C. Aguzzi, P. Cerezo, C. Viseras, and C. Caramella. Use of clays as drug delivery systems : Possibilities and limitations. *Applied Clay Science*, 36 : 22–36, 2007.

[3] T. Allen. *Particle Size Measurement.* 5^e edition, Chapman and Hall, New York, 1990.

[4] O. Altin, H. Ö. Özbelge, and T. Dogu. Effect of pH in an aqueous medium on the surface area, pore size. Distribution, density, and porosity of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217 : 19–27, 1999.

[5] H.A. Barnes. *Bubbles, Drops and Particles in Non–Newtoniun Fluids.* R.P. Chhabra. CRC Press, Boca Raton FL 417p., 1995.

[6] H.A. Barnes. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers : its cause, character, and cure. *Journal of Non–Newtonian Fluids Mechanics*, 56 : 221–23I, 1995.

[7] H.A. Barnes. Thixotropy – a review. *Journal of Non–Newtonian Fluids Mechanics*, 70 : 1–33, 1997.

[8] H.A. Barnes. The yield stress–a review or–everything flows ? *Journal of Non–Newtonian Fluids Mechanics*, 81 : 133–178, 1999.

[9] H.A. Barnes and K. Walters. The yield stress myth ? *Rheologica Acta*, 24 : 323–326, 1995.

[10] A. Bauer and G. Berger. Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 358 ° and 808 °c. *Applied Geochemistry*, 13 : 905–916, 1998.

[11] N. Benna, N. Kbir-Ariguib, A. Magnin, and F. Bergaya. Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 218 : 442–455, 1999.

[12] F. Bergaya and G. Lagaly. Surface modification of clay minerals. *Applied clay science*, 19 : 1–3, 2001.

[13] A. Besq. *Ecoulements laminaires de suspensions de bentonites industrielles. Caractérisation rhéométriques, Ecoulements en conduites axisymétriques. Application aux activités du Génie Civil.* PhD thesis, Université de Poitiers, 2000. 222 p.

[14] A. Besq, C. Malfoy, A. Pantet, P. Monnet, and D. Righi. Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds. *Applied Clay Science*, 23 : 275–286, 2003.

[15] A.V. Blackmore and R.D. Miller. Tactoid size and osmotic swelling in calcium montmorillonite. *Soil Science Society of America Procedure*, 25 : 169–173, 1961.

[16] A. Bogner. *Le mode d'imagerie wet-STEM : développement, optimisation et compréhension. Application aux émulsions et latex.* PhD thesis, Institut national des sciences appliquées de Lyon., 2006.

[17] A. Bogner, G. Thollet, D. Basset, P.-H. Jouneau, and C. Gauthier. Wet STEM : A new development in environmental SEM for imaging nano–objects included in a liquid phase. *Ultramicroscopy*, 104 : 290–301, 2005.

[18] U. Brandenburg and G. Lagaly. Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science*, 3 : 263–279, 1988.

[19] G.W. Brindley and G. Brown. *Cristal structures of clay minerals and their X–Ray identification.*, volume 5 of *495p.* Mineralogical society monograph, 1980.

[20] A. Cadene, S. Durand-Vidal, P. Turqa, J. Brendle, and J.A. Chermak. Study of individual na-montmorillonite particles size, morphology and apparent charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285 : 719–730, 2005.

[21] L. Calarge, A. Pantet, and P. Monnet. Réponses mécaniques d'une suspension de bentonite activée. *Research Letter in Materials*, sous presse.

[22] I.C. Callaghan and R.H. Ottewill. Interparticle forces in montmorillonite gels. *Faraday Discussions*, 57 : 110–118, 1974.

[23] H. Chamayou and J.P. Legros. *Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol.* 68-70. Agence de coopération culturelle et technique. Presses universitaires de France, 1989.

[24] P.R. Cheeke. *Applied animal nutrition : feeds and feeding.* Macmillan publishing, New York, 1991.

[25] J.S. Chen, J.H. Cushman, and P.F. Low. Rheological behavior of Na–montmorillonite suspensions at low electrolyte concentration. *Clays and Clay Minerals*, 38 : 57–62, 1990.

[26] D. C-H. Cheng. Yield stress : a time–dependent property and how to measure it. *Rheologica Acta*, 25 : 542–554, 1986.

[27] F. Claret. *Caractérisation structurale des transitions minéralogiques dans les formations argileuses : Contrôles et implications géochimiques des processus d'illitisation.* PhD thesis, Université de Grenoble, 2001. 165 p.

[28] J.E. Cook, J.M. Wilkinson, and M.K. Woolford. Effects of addition of sodium bentonite to unwilted grass on the flow of effluent from silo and on nutritive value of silage for sheep. *Animal Production*, 30 : 467 p., 1980.

[29] P. Coussot. *Rhéologie des boues et laves torrentielles. Etude de dispersions et suspensions concentrées.* PhD thesis, Institut national polytechnique de Grenoble, Etudes du CEMAGREF, série Montagne n ° 5, 1992. 415 p.

[30] P. Coussot. *Rheometry of pastes, suspensions, and granular mateerials. Applications in industry and environment.*, volume 291p. Wiley, 2005.

[31] P. Coussot, Q.D. Nguyen, H.T. Huynh, and D. Bonn. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology*, 46 : 573–589, 2002.

[32] M. Ddani, A. Meunier, M. Zahraoui, D. Beaufort, M. El Wartiti, C. Fontaine, B. Boukili, and B. El Mahi. Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou volcanic massif (northeast Morocco). *Clays and Clay Minerals*, 53 : 7250–267, 2005.

[33] R.G. De Kretser, P.J. Scales, and D.V. Boger. Surface chemistry–rheology inter–relationships in clay suspensions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 137 : 307–318, 1998.

[34] F. De Larrard. *Structures granulaires et formulation des bétons.* PhD thesis, Laboratoire central des ponts et chaussées, centre de Nantes, 2000.

[35] Groupe Français de Rhéologie. *Dictionnaire de rhéologie*, volume 56 p. Groupe français de rhéologie edition, 1990.

[36] B. Derjaguin and L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta Physicochimica URSS*, 14 : 633–62, 1941.

[37] Comité Français des Géosynthétiques. *Recommandations générales pour la réalisation d'étanchéité par géosynthétiques bentonitiques.*, volume 12. Comité Français des Géosynthétiques, 1998.

[38] G. Didier and L. Comeaga. Hydratation, gonflement, conductivité hydraulique. Influence de produits chimiques. In *Actes du congrès Géo–Bento, étanchéité par géosynthétiques bentonitiques : état de l'art*, pages 74–95. Paris, 1998.

[39] R. Dohrmann. Cation exchange capacity methodology I : An efficient model for the detection of incorrect cation exchange capacity and exchangeable cation results. *Applied Clay Science*, 34 : 31–37, 2006.

[40] J. Drappier. *Plateaux de contrainte et bandes de cisaillement dans les fluides complexes.* PhD thesis, Ecole normale supérieure laboratoire de physique statistique, université Paris 7, 2004. 190 p.

[41] J. D. G. Duràn, M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo, and F. Gonzàlez-Caballero. Rheological and electrokinetic properties of sodium I. rheological properties and interparticle energy of interaction montmorillonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229 : 107–117, 2000.

[42] J. Duval. Utilisation de la bentonite et autres argiles en alimentation animale. In : Projet pour une agriculture écologique. Technical report, McGill University, 1993.

[43] D.G. Edwards, A.M. Posner, and J.P. Quirk. Repulsion of chloride ions by negatively charged clay particles. Part II.– Monovalent cation montmorillonites. *Transactions of the Faraday Society*, 61 : 2816–2819, 1965.

[44] A. Einstein. *Investigations on Theory of Brownian Movement.* Methuen, London, 1926.

[45] E. Eslinger and D. Peaver. *Clay minerals for petroleum geologists and engineers.*, volume 22. Society of Economic Paleontologists and Minerologists Short Course Notes, Tulsa, USA, 1988.

[46] R.A. Everson, N.A. Jorgensen, and G.P. Barrington. Effect of bentonite, nitrogen source and stage of maturity on nitrogen redistribution in corn silage. *Journal of Dairy Science*, 54 : 1482–1490, 1971.

[47] D. Fauchadour, T. Pouget, J-P. Lechaire, L. Rouleau, and L. Normand. Evaluation of cryotechniques for TEM observation of sols–application to boehmite sols used in calysts forming. *Oil and Gas Science and Technology, Revue IFP*, 54 : 513–524, 1999.

[48] R.A. Fisher. *Design of Experiments.* Oliver and Boy, Edinburgh., 1935.

[49] H. Frenkel, J.O. Goertzen, and J.D. Rhoades. Effects of clay type and content, exchangeable sodium percentage, and electrolyte concentration on clay dispersion and soil hydraulic conductivity. *Soil Science Society of America Journal*, 42 : 32–38, 1978.

[50] J.J. Fripiat, P. Cloos, and A. Poncelet. Comparaison entre les propriétés d'échange de la montmorillonite et d'une résine vis-à-vis des cations alcalins et alcalino-terreux. I. Réversibilité des processus. *Bulletin de la Société Chimique de France*, pages 208–215, 1965.

[51] Lagaly G. Colloid clay science. In F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly, editors, *Handbook of Clay Science*, volume 1 of *Developments in Clay Science*, chapter 5, pages 141–246. Elsevier, 2006.

[52] C.S.F. Gomes and J.B.P. Silva. Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science*, 36 : 4–21, 2007.

[53] R. Greenwood. Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics. *Advances in Colloid and Interface Science*, 106 : 55–81, 2003.

[54] R. Greenwood, P. F. Luckham, and Gregory T. The effect of diameter ratio and volume ratio on the viscosity of bimodal suspensions of polymer latices. *Journal of Colloid and Interface Science*, 191 : 11–21, 1997.

[55] P. Grondet and L. Petit. Dynamic viscosity of macroscopic suspensions of bimodal sized solid spheres. *Journal of rheology*, 41 : 1261–1274, 1997.

[56] N. Guven and R.M. Pollastro. *Clay–water interface and its rheological implications.* CMS workshop lectures. The Clay Mineral Society, Boulder, CO., 1992.

[57] D. Guyonnet, E. Gaucher, H. Gaboriau, C.-H. Pons, Norotte V., and G. Didier. Relationship between hydraulic performance, microstructure and surface chemistry in GCLs in contact with leachate. In *International Workshop "Hydro-Physico-Mechanics of Landfills", Grenoble, France 21-22 mars 2005*, pages 137–141, 2005.

[58] D. Guyonnet, V. Norotte, N. Touze-Foltz, G. Didier, C. Pothier, and A. Pantet. Projet LIXAR2 - Indicateurs de performance pour les géosynthétiques bentonitiques. Technical report, Rapport d'avancement 2, BRGM/RP-55153-FR, décembre 2006.

[59] H.C. Hamaker. The London–Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4 : 1058–72, 1937.

[60] J. Harding. http ://www.cmmp.ucl.ac.uk/ jhh/clays/clays.html. *site internet de UCL Physics and astronomy, Condensed matter and materials physics*, (consultée le 03/07/07), 2007.

[61] H. Heller and R. Keren. Rheologie of Na–rich montmorillonite suspension as affected by electrolyte concentration and shear rate. *Clays and Clay Minerals*, 49 : 286–291, 2001.

[62] A.K. Helmy, I.M. Natale, and M.E. Mandolesi. Negative adsorption in clay–water systems with interacting double layers. *Clays and Clay Minerals*, 49 : 286–291, 1980.

[63] U. Hofmann. Geheimnisse des tons. berichte der deutschen keramischen gesellschaft. *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 38 :201–207, 1961.

[64] M. Janek and G. Lagaly. Proton saturation and rheological properties of smectite dispersions. *Applied Clay Science*, 19 : 121–130, 2001.

[65] S. Jarny. Caractérisation rhéologique de boues de forage industrielles. Influence de diverses pollutions. Rapport de master recherche, Laboratoire d'Etude Aérodynamiques, université de Poitiers, 2001. 85 p.

[66] S. Jarny, P. Monnet, and L. David. Rhéométrie locale par vélocimétrie laser. In *Congrès Francophone de Techniques Laser (CFTL), Toulouse,*, 19 – 22 septembre 2006.

[67] S. Jarny, N. Roussel, S. Rodts, R. Le Roy, and P. Coussot. Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry. *Concrete Cement Research*, 35 : 1873–1881, 2005.

[68] K. Jasmund and G. Lagaly. *Tonminerale und Tone. Struktur, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt.* Steinkopff Verlag Darmstadt, 1993.

[69] N. Jozja. *Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « multi–échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité.* PhD thesis, Université d'Orléans, 2003, 293 p.

[70] R. Keren. Rheology of aqueous suspension of sodium/calcium montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 52 : 924–928, 1988.

[71] R. Keren. Effect of clay charge density and adsorbed ions on the rheology of montmorillonite suspension. *Soil Science Society of America Journal*, 53 : 25–29, 1989.

[72] R. Keren and D. L. Sparks. The role of the edge surfaces in flocculation of 2 :1 clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 59 : 430–435, 1995.

[73] R.K. Khandal and T.F. Tadros. Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 125 : 122–128, 1988.

[74] N. Kherfellah and S. Bekkour, K. et Benhadid. Utilisation de systèmes argileux pour le colmatage des pertes de boues de forage en circulation. *Rhéologie*, 7 : 48–54, 2005.

[75] H.R. Kruyt. *Colloid Science*, volume 1. Elsevier, Amserdam, 1952.

[76] W. Kuhn and H. Kuhn. Die abhangigkeit der viskositat vom stromungsgefalle bei hoch verdunnten suspensionen und losungen. *Helvetica Chimica Acta*, 28 : 97–127, 1945.

[77] G. Lagaly. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Applied Clay Science*, 4 : 105–123, 1989.

[78] G. Lagaly, M. Reese, and S. Abend. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. Part I : Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. *Applied Clay Science*, 14 : 83–103, 1999.

[79] G. Lagaly and S. Ziesmer. Colloid chemistry of clay minerals : the coagulation of montmorillonite dispersions. *Colloid and Interface Science*, 100–102 : 105–128, 2003.

[80] D. Lautrin. Utilisation pratique des paramètres dérivés de l'essai au bleu de méthylène dans les projets de génie civil. *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 160, 1989.

[81] L. Le Pluart. *Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux.* PhD thesis, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002. 252 p.

[82] M. Lenoble, P. Snabre, and B. Pouligny. Resuspension visqueuse d'une boue modèle : figures de localisation de l'écoulement. In 41e *colloque annuel du groupe français de rhéologie, GFR 2006, Cherbourg, France 18-20 octobre 2006*, pages 95–98. Cherbourg, France, 2006.

[83] Y. Li, J-F. Argillier, E. Rosenberg, and J. Durrieu. Static and dynamic filtration properties of aqueous suspensions of clays and electrolytes. *Revue de l'institut français du pétrôle*, 52 : 207–218, 1997.

[84] R. A. Lionberger. Viscosity of bimodal and polydisperse colloidal suspensions. *Physical review*, 65 : 061408, 2002.

[85] P.F. Luckham and M.A. Ukeje. Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 220 : 347–356, 1999.

[86] R.C. Mackenzie. A micromethod for determination of cation–exchange capacity of clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 6 : 219–222, 1951.

[87] R.C. Mackenzie. *Differential thermal analysis.*, volume 607 p. Academic press, London and New York, 1970.

[88] C. Malfoy. Rhéophysique des suspensions colloïdales : application au mélange eau-argile (smectites). Rapport de master recherche, Université de Poitiers, 2000, 41 p.

[89] C. Malfoy. *Influence du cation échangeable et des hétérogénéités minérales sur le comportement rhéologique de suspensions de smectite.* PhD thesis, Université de Poitiers, 2003, 156 p.

[90] C. Malfoy, M. Ddani, A. Pantet, and P. Monnet. Les bentonites : transfert et échanges. Un matériau aux propriétés évolutives et variables. In *Actes du Colloque National sur les propriétés de transfert dans les matériaux, TRANSFERT 2006*, page 15 p. Lille, 2006.

[91] L.P. Meier and R. Nüesch. The lower cation exchange capacity limit of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 217 : 77–85, 1999.

[92] J.P. Melcion. La granulométrie de l'aliment : principe, mesure et obtention. *INRA Production Animale*, 13 : 81–97, 2000.

[93] A. Meunier. *Argiles.* Géosciences. Editions Scientifiques Gb, 434 p., 2003.

[94] M.B. M'Ewen and M.I. Pratt. The gelation of montmorillonite. *Transactions of the Faraday Society*, 53 : 535–547, 1957.

[95] J. Mewis. Thixotropy–a general review. *Journal of Non–Newtonian Fluids Mechanics*, 6(1–20), 1979.

[96] F. Mollet. *Contribution à l'étude de l'écoulement d'un fluide thixotrope (Contribution to the study of a thixotropic fluid flow).* PhD thesis, Université de Nancy, 1996. 217 p.

[97] H. G. Montes, J. Duplay, L. Martinez, Y. Gerauld, and B. Rousset-Tournier. Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling–shrinkage of MX80 bentonite. *Applied Clay Science*, 23 : 309–321, 2003.

[98] H. G. Montes, B. Fritz, A. Clement, and N. Michau. A simplifed method to evaluate the swelling capacity evolution of a bentonite barrier related to geochemical transformations. *Applied Geochemistry*, 20 : 409–422, 2005.

[99] S. Mouanga Mouanga. Diversité des bentonites, implication des hétérogénéités dans les argiles. Rapport de stage master 1, Université de Poitiers, 2006, 21 p.

[100] A. Mujumbar, A. Beris, and A. Metzner. Transient phenomena in thixotropic systems. *Journal of Non–Newtonian Fluids Mechanics*, 2072 : 1–22, 2001.

[101] F. Muller. *Mémoire présenté en vue de l'obtention de L'Habilitation à Diriger des Recherches.* Habilitation à diriger des recherches, Université d'Orléans, 2004.

[102] H-H. Murray. Clays in industry. In Elsevier, editor, *A Clay Odyssey – 12th International Clay Conference*. Bahía Blanca, Argentina, 2001.

[103] N. Nathalie Touze-Foltz, C. Duquennoi, and E. Gaget. Hydraulic and mechanical behavior of GCLs in contact with leachate as part of a composite liner. *Geotextiles and Geomembranes*, 24 : 188–197, 2006.

[104] K. Norrish. The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday Society*, 18 : 120–134, 1954.

[105] J.D. Oster, I. Shainberg, and J.D. Wood. Flocculation value and gel strucutre of sodium/calcium montmorillonite and illite suspensions. *Soil Science Society of America Journal*, 44 : 955–959, 1980.

[106] N. Ouchiyama and T. Tanaka. Porosity of a mass of solid particles having a range of sizes. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 20 : 66–71, 1981.

[107] T. Paillat. *Contribution à l'étude des phénomènes electrocinétiques dans les milieux poreux. Application au stockage géologique de déchets et à la prévention contre l'électrisation dans les transformateurs.* PhD thesis, Université de Poitiers, 1998, 213 p.

[108] S. Paumier, A. Pantet, and P. Monnet. Homoionic smectite (Na^+ or Ca^{2+}) unit size evaluation in diluted dispersions using method crosschecking. *Clays and Clay Minerals*, soumi.

[109] M. Pawlick, J.S. Laskowski, and A. Ansari. Effect of carboxymethhyl cellulose and ionic strength on stability of mineral suspensions in potash ore flotation systems. *Journal of Colloidal and Interface Science*, 260 : 251–258, 2003.

[110] D. Penner and G. Lagaly. Influence of organic and inorganic salts on the coagulation of montmorillonite dispersions. *Applied Clay Sciences*, 19 : 131–142, 2001.

[111] T. Permien and G. Lagaly. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. IV. Sodium montmorillonite and acids. *Applied Clay Science*, 9 : 251–263, 1994.

[112] T. Permien and G. Lagaly. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. V. Bentonite and sodium montmorillonite and surfactants. *Clays and Clay Minerals*, 43 : 229–236, 1995.

[113] J. Perrin. *Brownian movement and molecular reality, translated by F. Soddy FRS.* Taylor and Francis, London, 1910.

[114] B. Persoz. *La rhéologie.* Monographie, Masson et Cie, éditeur, 1969.

[115] Y. Peysson. Solid/liquid dispersions in drilling and production. *Oil and Gas Science and technology, Revue IFP*, 59 : 11–21, 2004.

[116] G. Picard. *Hétérogénéité de l'écoulement de fluides à seuil : approche phénoménologique et modélisation élasto–plastique.* PhD thesis, Université de Paris VII – Denis Diderot, 2004.

[117] F. Pignon, A. Magnin, and J.M. Piau. Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum : Iddentification of flow regimes and rheometric consequences. *Journal of Rheology*, 40 : 573–587, 1996.

[118] J.R.V. Pils, D.A. Laird, and V.P. Evangelou. Role of cation demixing and quasicrystal formation breakup on the stability of smectitic colloids. *Applied Clay Science*, 35 :201–211, 2007.

[119] D. Quemada. *Modélisation rhéologique structurelle. Dispersions concentrées et fluides complexes.* Lavoisier, France, 2006. 346 p.

[120] J.P. Quirk and S. Marcelja. Application of double–layer theories to the extensive crystalline swelling of Li–montmorillonite. *Langmuir*, 13 : 6241–6248, 1997.

[121] M. Ramirez-Gilly, L.P. Martinez-Padilla, and O. Manero. Particle image velocimetry applied to suspensions of millimetric-size particles using a vane-in-a-large-baffled-cup rheometer. *Journal of Food Engineering*, 78 : 1117–1126, 2007.

[122] B. Rand, E. Pekenæ, J.W. Goodwin, and R.W. Smith. Investigation into the existence of edge–face coagulated structures in Na–montmorillonite suspensions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, I76 : 225–235, 1980.

[123] D. Robbe and B. Roger. Granulométrie des éléments fins par diffraction laser. présentation de la méthode. *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 148 : 13–24, 1987.

[124] G. Roy, M. Pelletier, F. Thomas, C. Despas, and J. Bessière. Agregation in Na–, K– and Ca–montmorillonite dispersions, characterizes by impedance spectroscopy. *Clays Minerals*, 35 : 335–343, 2000.

[125] L.L. Schramm and J.C.T. Kwak. Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspension. *Clays and Clay Minerals*, 30 : 40–48, 1982.

[126] C. Schultz and T. Grundl. pH dependence of ferrous sorption onto two smectite clays. *Chemosphere*, 57 : 1301–1306, 2004.

[127] J. Schurz. The yield stress – an empirical reality. *Rheologica Acta*, 29 : 170–171, 1990.

[128] I. Shainberg and H. Otoh. Size and shape of montmorillonite particles saturated with Na/Ca ions (inferred from viscosity and optical measurements. *Israel Journal of Chemistry*, 6 : 251–259, 1968.

[129] R.T. Shanmuganathan and J.M. Oades. Influence of anions on dispersion and physical properties of the horizon of a red–brown earth. *Geoderma*, 29 : 257–277, 1983.

[130] J. Stawinski, J. Wierzchos, and M. T. Garcia-Gonzales. Influence of calcium and sodium concentration on the microstructure of bentonite and kaolin. *Clays and Clay Minerals*, 38 : 617–622, 1990.

[131] C.-C. Su and Y.-H. Shen. Preparation and dispersive behaviors of reduced charge smectite. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 259 : 173–177, 2005.

[132] Th. F. Tadros. Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 68 : 97–200, 1996.

[133] G. Tagushi. *System of experimental design.* Unipub/Kraus International Publication, White Plains, New York., 1987.

[134] J. Tarchitzky and Y. Chen. Rheology of sodium–montmorillonite suspensions : effects of humic substances and pH. *Soil Science Society of America Journal*, 66 : 406–412, 2002.

[135] F. Thomas, L.J. Michot, D. Vantelon, E. Montargès, B. Prélot, M. Cruchaudet, and J.F. Delon. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 159 : 351–358, 1999.

[136] E. Tombàcz, Z. Libor, E. Illés, A. Majzik, and E. Klumpp. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, 35 : 257–267, 2004.

[137] E. Tombàcz and M. Szekeres. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions : the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 27 : 75–94, 2004.

[138] O. Touret, C. H. Pons, Tessier D., and Tardy Y. Etude de la repartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, 25 : 217–233, 1990.

[139] P.H.T. Uhlherr, J. Guo, C. Tiu, X.M. Zhang, J.Z.Q. Zhou, and T.N. Fang. The shear–induced solid–liquid transition in yield stress materials with chemically different structures. *Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics*, 125 : 101–119, 2005.

[140] H. Vali and L. Bachmann. Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 126 : 278–291, 1988.

[141] H. van Olphen. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry.* Wiley, New York, 1977.

[142] D. Vantelon. *Répartition des cations dans la couche octaédrique des montmorillonites : Répercussions sur les propriétés colloidales.* PhD thesis, Institut national polytechnique de lorraine, 2001. 238 p.

[143] H.A. Velasco-Molina, A.R. Swoboda, and C.L. Godfrey. Dispersion of soils of different mineralogy in relation to sodium adsorption ratio and electrolytic concentration. *Soil Science*, 111 : 282–287, 1971.

[144] K. Verburg and P. Baveye. Hysteresis in the binary exchange of cations on 2 :1 clay minerals : a critical review. *Clays and Clay minerals*, 42 : 207–220, 1994.

[145] E.J.W. Verwey and J.Th.G. Overbeek. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.* Elsevier, Amserdam, 1948.

[146] H. Viallis-Terrisse. *Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles.* PhD thesis, université de Bourgogne, 2000. 256 p.

[147] A. Weiss and R. Franck. Über den bau des gerüst en thixotropen gelen. *Naturforsch*, 10 : 141–143, 1961.

[148] G. Wiegner. Ionenumtausch und struktur. In *Trans.* $3^r d$ *Int. Congr. Soil Sci. III*, pages 5–28. Oxford, 1935.

[149] M.K. Woolford, J.M. Wilkinson, and J.E. Cook. Investigations on the effect of sodium bentonite and other moisture absorbents on the production of effluent from grass silage. *Animal Feed Science and Technology*, 8 : 107–118, 1983.

[150] Y. Xiang, G. Villemure, and C. Detellier. Observation by scanning electron microscopy of globular particles of Ca–montmorillonite and of montmorillonite exchanged with methyl viologen or tris (bipyridyl) ruthenium (II). *Clays and Clay Minerals*, 40 : 362–364, 1992.

[151] N. Yildiz, Y. Sarikaya, and A.C. Alimli. The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and the Na CO –activated Kutahya bentonite. *Applied Clay Science*, 14 : 319–327, 1999.

[152] H. Zhao, P.F. Low, and J.M. Bradford. Effects of pH and electrolyte concentration on particle interaction in three homoionic sodium soil clay suspensions. *Soil Science*, 151 : 196–207, 1991.