POLYPUBLIE

Propriétés rhéologiques du beurre d'arachides

Guillaume Philippe Citerne

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

Date	1999
Type	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis Mémoire de maîtrise/Master's thesis
URL de PolyPublie **PolyPublie URL**	https://publications.polymtl.ca/8530/
Conditions d'utilisation **Terms of use**	© Tous droits réservés / All rights reserved
Référence **Citation**	Citerne, G. P. (1999). Propriétés rhéologiques du beurre d'arachides [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/8530/

Détails de la thèse
Thesis details

Directeurs de recherche **Advisors**	Pierre Carreau
Programme **Program**	Non spécifié

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal
https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DU BEURRE D'ARACHIDES

GUILLAUME CITERNE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
JUILLET 1999

© Guillaume Citerne, 1999

National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-53565-7

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DU BEURRE D'ARACHIDES

présenté par: CITERNE Guillaume

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. PERRIER Michel, Ph.D., président

M. CARREAU Pierre J., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. AJJI Abdellah, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Je remercie mon directeur de recherche Monsieur Pierre Carreau pour l'aide, le soutien et la confiance qu'il a su m'accorder au cours de ce travail, ainsi que Monsieur Daniel De Kee pour sa participation à ce projet.

Je tiens aussi à remercier Florence Yziquel et Christophe Lavoie pour les conseils et l'attention qu'ils m'ont prodigués, Frédéric Cotton pour sa patience et sa disponibilité, et Diane Héroux pour son dévouement et son efficacité.

Mes remerciements vont aussi aux ami(e)s qu'il n'est point besoin de nommer pour leur support et leur présence au cours de ces deux années.

RÉSUMÉ

Des problèmes dans la production du beurre d'arachides "crémeux" d'une société commerciale sont à l'origine de ce travail. Plus particulièrement, la texture du "crémeux" présente des variations importantes au cours du temps. On a donc cherché à étudier les propriétés rhéologiques du beurre d'arachides pour tenter d'apporter des solutions à ce problème.

Au cours de ce travail, deux produits ont été étudiés: le "100% arachides" et le "crémeux". Ces produits sont des suspensions concentrées, et ne diffèrent que par la présence d'additifs. Le "100% arachides" est le système le plus simple, et est constitué de particules d'arachides dans un milieu suspensif newtonien (huile d'arachides de viscosité η=70 mPa.s à 24°C). Pour ce système, on estime que la fraction volumique se situe aux environs de 0,6. Cette suspension est instable et on observe une séparation des deux phases au bout d'un temps suffisamment long. Le "crémeux" diffère de la suspension non stabilisée par l'ajout d'un stabilisant (huile végétale), de sel et de sucre. Le diamètre moyen en volume des particules solides a été déterminé par microscopies optique et électronique et vaut 6,6 µm. La répartition des diamètres des particules est étroite, de polydispersité 1,7.

Dans cette étude, la présence de glissement a rendu l'obtention de mesures reproductibles problématique. Le glissement a été fortement atténué par l'usage de plateaux rugueux (papier sablé collé aux plaques parallèles du rhéomètre). Les plateaux rugueux n'étant disponibles que pour la géométrie plaques parallèles, seule cette géométrie a été utilisée (à une exception cependant), en dépit de ses inconvénients (migration de l'échantillon hors de l'appareil, taux de cisaillement variable dans l'échantillon).

A partir des courbes d'écoulement et d'expériences de fluage, des contraintes seuils aux environs de 15 et 300 Pa ont été mises en évidence pour la suspension non stabilisée et stabilisée respectivement. Les deux suspensions ont un caractère rhéofluidifiant marqué.

Des expériences ont été menées en régime oscillatoire. A partir des courbes obtenues en balayage en déformation, aucune zone linéaire n'a été identifiée pour la suspension non stabilisée à une pulsation ω=6,28 rad/s, tandis que dans le cas de la suspension stabilisée, l'amplitude de déformation maximale donnant une réponse linéaire est de 5 10^{-4}, à une pulsation ω=6,28 10^{-4} rad/s. Toutefois, les courbes de Lissajous ($\gamma(t)$ vs. $\sigma(t)$) obtenues sur un appareil à contrainte imposée (CSM) restent elliptiques pour des amplitudes de déformation de l'ordre de 10^{-3}. Les signaux temporels de déformation obtenus ont été décomposés en série de Fourier, montrant

l'absence d'harmoniques paires et l'apparition d'harmoniques impaires autres que la fondamentale, à partir d'amplitudes de déformation de 4 10^{-2}. Des différences existent entre la suspension non stabilisée pour laquelle le module visqueux est plus important que le module élastique, et la suspension stabilisée pour laquelle le caractère élastique prédomine. Cette différence a été attribuée au rôle du stabilisant. Enfin, l'indépendance du module élastique avec la fréquence pour la suspension stabilisée a mis en évidence son caractère solide, attribué aux effets de la stabilisation stérique créée par le stabilisant.

ABSTRACT

Different varieties of peanut butter are manufactured by a consumer-goods company. For one variety, further referred to as "crémeux" (its trade mark), texture variations with time are observed, representing an unsolved manufacturing problem. Thus, a rheological study of peanut butter was carried out to help solve this problem. During this work, two types of peanut butter samples have been studied: "100% arachides" and "crémeux" samples. These products are concentrated suspensions, and differ by the presence of additives. "100% arachides" is the simplest system from a rheological point of view, consisting of solid peanut particles in peanut oil which is a Newtonian media (η=70 mPa.s at 24°C). This unstabilized suspension is unstable and upon rest separation takes place. The "crémeux" samples consist of the latter suspension, stabilized with a vegetable oil and containing other ingredients such as salt and sugar. A mean volume particle diameter of 6,6 µm has been obtained via optical and electronic microscopy. The particle distribution is narrow with a polydispersity of 1,7. A volume fraction ϕ=0,6 has been estimated for the unstabilized suspension.

In this study serious measurement problems have been encountered due to slip at the wall. Slip at the wall has been suppressed or greatly reduced by the use of rough plates consisting of sand paper glued to the parallel plates of the rheometer. This could be done only for the parallel plate geometry, hence it was the only geometry used during this study albeit it is known to have drawbacks (migration of the sample out of the parallel plates, variable shear rate throughout the sample).

From creep and stress growth experiments, yield stresses of 15 and 300 Pa have been determined for the unstabilized and the stabilized suspension respectively. Both suspensions are highly shear-thinning.

Oscillatory measurements have also been carried out. From strain sweep experiments, no linear domain was found at ω=6,28 rad/s for the unstablized suspension, whereas for the stabilized suspension, the maximum strain for which a linear response was recorded was 5 10^{-4}, at a pulsation ω=6,28 10^{-3} rad/s. However, Lissajous curves ($\gamma(t)$ vs. $\sigma(t)$) obtained with a stress-controlled rheometer (CSM) for the stabilized suspension retain their elliptical shape for strains up to 10^{-3}. The strain signals have been analyzed using Fourier series, showing that even harmonics are absent from the signal, and that higher odd harmonics start to appear for strains around 4 10^{-2}. Differences have been shown to exist between the unstabilized suspension for

which the loss modulus is larger than the elastic modulus, and the stabilized one for which the elastic modulus is higher. This difference has been attributed to the presence of the stabilizer. Last, the stabilized suspension behaves as a solid, its elastic modulus being almost independent of the frequency. This solid-like behavior is supposedly caused by the steric repulsion created by the stabilizer.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS IV
RÉSUMÉ V
ABSTRACT VII
TABLE DES MATIÈRES IX
LISTE DES TABLEAUX XIII
LISTE DES FIGURES XIV
LISTE DES SYMBOLES XVIII

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 2
1.1 Forces agissant sur les particules d'une suspension 2
1.1.1 Forces hydrodynamiques 2
1.1.2 Forces non hydrodynamiques 3
1.1.3 Importance relative des différentes forces en jeu 9
1.2 Modèles rhéologiques 10
1.2.1 Modèles newtoniens 10
1.2.2 Modèles non newtoniens 14
1.3 Effet des propriétés des particules 20
1.3.1 Effet de la polydispersité 20
1.3.2 Effet de la taille et de la surface des particules 21
1.3.3 Résultats pour des particules non sphériques 22
1.4 Phénomènes propres aux suspensions 22
1.4.1 Migration de particules sous l'effet d'un gradient de cisaillement 22
1.4.2 Structure au sein d'une suspension 23
1.5 Suspensions concentrées dans le domaine alimentaire 24
1.5.1 Problèmes de mesure 25
1.5.2 Exemples de suspensions concentrées dans le domaine alimentaire 28

CHAPITRE II: MATÉRIAUX ET MÉTHODES 34

2.1 Matériaux ... 34
2.1.1 Fluide suspensif ... 34
2.1.2 Particules solides ... 34
2.1.3 Type "100% arachides" ... 35
2.1.4 Type "crémeux" ... 35
2.2 Rhéomètres et géométries employés ... 35
2.2.1 Rhéomètres à contrainte imposée ... 35
2.2.2 Rhéomètres à déformation imposée ... 36
2.2.3 Géométries employées ... 36
2.3 Tests rhéologiques menés ... 38
2.3.1 Régime transitoire ... 38
2.3.2 Régime oscillatoire ... 40

CHAPITRE III: ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET CARACTERISATION DES SUSPENSIONS ... 43
3.1 Introduction ... 43
3.2 Obtention du diamètre des particules ... 43
3.2.1 Obtention de d_N ... 44
3.2.2 Obtention de d_A ... 46
3.2.3 Obtention de d_V ... 46
3.2.4 Polydispersité et histogramme de la répartition ... 47
3.3 Estimation de la fraction volumique ϕ ... 49
3.3.1 Calcul de ϕ à partir des clichés de microscopie optique ... 49
3.3.2 Calcul de ϕ par séparation des solides et du milieu suspensif ... 50
3.3.3 Calcul de ϕ par dilution et mesure de la viscosité relative ... 50
3.3.4 Calcul de la séparation moyenne entre particules ... 55
3.4 Conclusion ... 55

CHAPITRE IV: EXPERIENCES EN REGIME TRANSITOIRE ET PERMANENT ... 57
4.1 Introduction ... 57
4.2 Glissement: mise en évidence expérimentale ... 57
4.2.1 Expériences d'accroissement de contrainte réalisées avec des plateaux lisses ... 58

4.2.2 Différences de comportement suivant la durée de l'expérience..... 60
4.2.3 Explication des différences observées..... 61
4.2.4 Glissement en mode oscillatoire..... 62
4.2.5 Caractère aléatoire du glissement..... 63
4.3 Caractérisation du glissement..... 64
4.4 Prévention du glissement..... 67
4.4.1 Techniques couramment employées..... 67
4.4.2 Méthode choisie..... 69
4.4.3 Mise en évidence de la suppression de glissement..... 69
4.4.4 Phénomènes perturbateurs autres que le glissement..... 71
4.5 Expériences réalisées en régime transitoire..... 72
4.6 Résultats pour le type "crémeux"..... 73
4.6.1 Expériences d'accroissement de contrainte et loi de puissance..... 73
4.6.2 Mise en évidence d'un seuil..... 74
4.6.3 Expériences en fluage..... 76
4.6.4 Comparaison des viscosités complexes et apparentes..... 79
4.6.5 Boucles de thixotropie..... 80
4.7 Résultats pour le type "100% arachides"..... 82
4.7.1 Expériences d'accroissement de contrainte..... 83
4.7.2 Expériences de fluage et mise en évidence d'un seuil..... 83
4.8 Conclusion..... 84

CHAPITRE V: PROPRIÉTÉS EN MODE OSCILLATOIRE..... 85
5.1 Introduction..... 85
5.2 Mise en évidence de phénomènes temporels..... 85
5.2.1 Mise en évidence de phénomènes temporels..... 85
5.2.2 Expériences successives à déformation imposée..... 87
5.2.3 Expériences à contrainte imposée..... 89
5.2.4 Reprise de structure..... 95
5.3 Recherche de zone linéaire..... 98
5.4 Étude des courbes obtenues lors de balayages en déformation..... 100
5.5 Balayage en fréquence..... 106

5.6 Effet du stabilisant et du sel sur la rhéologie du produit..... 107
5.7 Conclusion..... 109

CONCLUSION..... 111
BIBLIOGRAPHIE..... 113

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Forces agissant sur les suspension concentrées, d'après Rusell (1980)..... 9

Tableau 3.1 Différents modèles de suspensions donnant la viscosité relative en fonction de la fraction volumique en solides ϕ 51

Tableau 3.2 Mesures de viscosité pour diverses dilutions. (Mesures effectuées sur l'ARES, en géométrie double Couette, à la température de 24°C)..... 53

Tableau 3.3 Fractions volumiques prédites par l'application des modèles de Maron-Pierce et Krieger-Dougherty pour chacune des suspensions étudiées..... 53

Tableau 3.4 Fraction volumique moyenne obtenue par le modèle de Maron-Pierce, pour différentes valeurs de ϕ_m..... 54

Tableau 3.5 Fraction volumique moyenne obtenue par le modèle de Krieger-Dougherty, pour différentes valeurs de ϕ_m.....54

LISTE DES FIGURES

Figure 3.1 Cliché de particules vues au microscope optique (grossissement 100 fois, dilution 1:20 en volume)..... 44

Figure 3.2 Cliché de particules vues au microscope électronique (grossissement 7000 fois)..... 45

Figure 3.3 Cliché de particule vue au microscope électronique (grossissement 13000 fois)..... 45

Figure 3.5 Histogramme de la répartition des diamètres (comparaison de deux séries de mesures)..... 48

Figure 3.6 Répartition cumulative des diamètres des particules..... 48

Figure 3.7 Comparaison des viscosités des suspensions diluées et de l'huile (Mesures effectuées sur l'ARES, en géométrie double Couette, à une température de 24°C)..... 52

Figure 4. 1 Expériences d'accroissement de contraintes menées à un taux de cisaillement de 10^{-2} s^{-1} pour différentes tailles d'entrefer (même échantillon)..... 59

Figure 4.2 Expériences d'accroissement de contraintes pour un taux de cisaillement de 0,01 s^{-1} pour différentes tailles d'entrefer (différents échantillons)..... 59

Figure 4.3 Evolution du module élastique du "crémeux" avec la fréquence. Expériences réalisées sur l'ARES pour une déformation imposée de 0,01, à différentes tailles d'entrefer..... 63

Figure 4.4 Evolution de la viscosité complexe du "crémeux" avec la fréquence. Expériences réalisées sur l'ARES pour une déformation imposée de 0,01, à différentes tailles d'entrefer..... 63

Figure 4.5 Viscosité du "crémeux" en fonction du taux de cisaillement (expériences réalisées sur l'ARES, sur un même échantillon, avec des tailles d'entrefer différentes)..... 64

Figure 4.6 Courbes d'accroissement de contrainte ("crémeux") obtenues avec des plateaux rugueux à différents taux de cisaillement (la contrainte est

portée en fonction de la déformation $\gamma = \dot{\gamma} t$)..... 65

Figure 4.7 Evolution de la déformation maximale atteinte γ_m avec le taux de cisaillement appliqué (type "crémeux", expériences menées sur l'ARES avec plateaux lisses)..... 66

Figure 4.8 Evolution de la contrainte maximale atteinte σ_m avec le taux de cisaillement appliqué (type "crémeux", expériences menées sur l'ARES avec plateaux lisses)..... 66

Figure 4.9 Expériences d'accroissement de contraintes (ARES, plateaux rugueux) pour différentes tailles d'entrefer (type "crémeux", taux de cisaillement: 5 $10^{-3}s^{-1}$)..... 70

Figure 4.10 Evolution de la viscosité complexe du "crémeux" avec la fréquence pour une amplitude de déformation γ_0=0,01 (ARES, plateaux rugueux)..... 71

Figure 4.11 Comparaison des viscosités apparentes des deux types "100% arachides" et "crémeux" (ARES, plateaux rugueux)..... 74

Figure 4.12 Courbes d'écoulement pour les types "crémeux" et "100% arachides" obtenues par expériences successives d'accroissement de contraintes (ARES, plateaux rugueux)..... 75

Figure 4.13 Expériences de fluage successives pour le type "crémeux" avec plateaux lisses (SR-5000, plateaux rugueux)..... 77

Figure 4.14 Mise en évidence d'une contrainte seuil pour le type "crémeux" par expériences de fluage successives (SR-5000, plateaux rugueux)..... 78

Figure 4.15 Evolution du taux de cisaillement au cours du temps pour diverses expériences de fluage (SR-5000, plateaux rugueux), type "crémeux"..... 78

Figure 4.16 Comparaison des viscosités $\eta(\dot{\gamma})$, $\eta^*(\omega)$, $\eta^*(\gamma_0\omega)$ et $\eta'(\omega)$ pour le type "crémeux" (viscosité complexe obtenue sur l'ARES, en géométrie plaques parallèles (25 mm), à une amplitude de déformation de 0,01)..... 80

Figure 4.17 Boucles de thixotropie (t_0=30s, $\ddot{\gamma}_0$ =1,67 10^{-3} s^{-2}/3,3 10^{-3} s^{-2})..... 82

Figure 4.18 Mise en évidence d'une contrainte seuil pour le type "crémeux" par expériences de fluage successives (SR-5000)..... 84

Figure 5.1 Evolution des modules G' et G" et de la viscosité complexe η^* du

"crémeux" en fonction de la pulsation, à amplitude de déformation γ_0=0,01 (ARES, plateaux rugueux)..... 86

Figure 5.2 Expériences successives de balayage en déformation (10^{-3}-1) à pulsation imposée (ω=6,28 rad/s), menées sur du "crémeux" (ARES, plateaux rugueux)..... 88

Figure 5.3 Rapport de l'amplitude de la 3ème harmonique à celle de la 1ère harmonique pour les deux balayages successifs de la figure 5.2 en fonction de l'amplitude de déformation γ_0, à ω=6,28 rad/s (ARES, plateaux rugueux)..... 89

Figure 5.4 Expériences successives à contrainte imposée en régime oscillatoire à contrainte imposée (CSM), à une pulsation ω=6,28 rad/s, menées sur du "crémeux"..... 90

Figure 5.5 Figure de Lissajous pour une expérience à contrainte imposée (30 Pa), à pulsation ω=6,28 rad/s, menées sur l'appareil CSM avec plateaux rugueux..... 92

Figure 5.6 Figure de Lissajous pour une expérience à contrainte imposée (75 Pa), à pulsation ω=6,28 rad/s, menées sur l'appareil CSM avec plateaux rugueux..... 92

Figure 5.7 Figure de Lissajous pour une expérience à contrainte imposée (30 Pa), à pulsation ω=6,28 rad/s, menées sur l'appareil CSM..... 93

Figure 5.8 Figure de Lissajous pour une expérience à contrainte imposée (40 Pa), à pulsation ω=6,28 rad/s, menées sur l'appareil CSM..... 93

Figure 5.9 Ecart entre le signal enregistré (σ_0=75 Pa, γ_0=0,04, ω=6,28 rad/s) sur le CSM (plateaux rugueux) et le signal reconstitué à partir de la seule 1ère harmonique..... 94

Figure 5.10 Amplitudes des diverses harmoniques normalisées par rapport à la fondamentale pour le signal de déformation enregistré lors de l'expérience de la figure 5.12 (γ_0=4 10^{-2}, σ_0=75 Pa)..... 95

Figure 5.11 Reprise de structure d'un échantillon prélevé en sortie de la ligne de production (déformation imposée d'amplitude γ_0=5 10^{-3} à pulsation ω=6,28 rad/s, ARES, plateaux rugueux, T=23,4°C)..... 96

Figure 5.12 Reprise de structure d'un échantillon après précisaillement (déformation imposée d'amplitude γ_0=5 10^{-3}, à pulsation ω=6,28 rad/s)..... 97

Figure 5.13 Mise en évidence d'irrégularités dans l'écoulement..... 97

Figure 5.14 Balayages en déformation ("crémeux" et "100% arachides") à pulsation imposée (ω=6,28 rad/s), menés sur l'appareil ARES avec des plateau rugueux..... 99

Figure 5.15 Balayage en déformation ("crémeux" et "100% arachides") à pulsation imposée (ω=6,28 10^{-3} rad/s), mené sur l'appareil ARES avec des plateaux rugueux..... 100

Figure 5.16 Comparaison de l'évolution de l'angle δ (°) avec l'amplitude de déformation γ_0 pour les deux types "100% arachides" et "crémeux" à une pulsation de 6,28 rad/s (ARES, plateaux rugueux)..... 101

Figure 5.17 Rapport de l'amplitude de la 3ème harmonique à celle de la 1ère harmonique pour les deux types "100% arachides" et "crémeux" en fonction de l'amplitude de déformation γ_0, à ω=6,28 rad/s (ARES, plateaux rugueux)..... 104

Figure 5.18 Evolution de l'énergie dissipée au cours d'un cycle E_d en fonction de l'amplitude de déformation γ_0 (ARES, plateaux rugueux) pour les deux types "100% arachides" et "crémeux" (ω=6,28 rad/s)..... 105

Figure 5.19 Evolution des modules G' et G" lors de l'application d'une déformation sinusoïdale, d'amplitude γ_0=0,05 et de pulsation ω=6,28 rad/s pour le "crémeux" et le "100% arachides"..... 106

Figure 5.20 Expériences de balayage en déformation à pulsation ω=6,28 rad/s menées sur l'ARES (plateaux rugueux) pour diverses concentrations massiques de stabilisant..... 108

Figure 5.21 Expériences de balayage en déformation à pulsation ω=6,28 rad/s menées sur l'ARES (plateaux rugueux) pour diverses concentrations massiques de sel..... 109

LISTE DES SYMBOLES

α : paramètre de corrélation entre les viscosités complexe et apparente

$\dot{\gamma}$: taux de cisaillement

$\dot{\gamma}_{z\theta}$: taux de cisaillement en géométrie plaques parallèles

$\dot{\gamma}_0$: taux de cisaillement maximum atteint lors d'une boucle de thixotropie

$\dot{\gamma}^{-1}$: temps caractéristique associé aux forces d'origine hydrodynamique

κ : inverse de la longueur de Debye

ζ : potentiel "zêta"

ψ_0 : potentiel de surface

ν_e : fréquence d'absorption

$\ddot{\gamma}_0$: dérivée seconde en fonction du temps de la déformation lors d'une boucle de thixotropie

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

δ : angle de perte

Δ : épaisseur de la couche de stabilisant

ε : constante diélectrique du milieu

ε_1 : constante diélectrique des particules

ε_3 : constante diélectrique du milieu suspensif

ϕ_m : fraction volumique maximale

ϕ_{m0} : fraction volumique maximale à bas taux de cisaillement

$\phi_{m\infty}$: fraction volumique maximale à hauts taux de cisaillement

ϕ_{eff} : fraction volumique efficace

ϕ : fraction volumique

ϕ_1 : fraction volumique de la suspension 1

ϕ_2 : fraction volumique de la suspension 2

γ_m : déformation à laquelle débute le glissement

γ : déformation

γ_0 : amplitude de déformation

$\gamma_0\omega$: amplitude du taux de cisaillement

η' : partie réelle de la viscosité complexe

η^* : viscosité complexe

η_{1r} : viscosité relative de la suspension aux hauts taux de cisaillement pour les modèles de Krieger Dougherty et Frith et al.

η_{2r} : viscosité relative de la suspension aux bas taux de cisaillement pour les modèles de Krieger Dougherty et Frith et al.

η_{app} : viscosité newtonienne apparente dans le modèle d'Oldroyd

η_r : viscosité relative

η_m : viscosité du milieu suspensif

η_{pl} : viscosité plastique dans le modèle de Casson

η_s : viscosité de la suspension

η : viscosité apparente dans les modèles de Casson et d'Oldroyd

η_0 : paramètre du modèle de Poslinski

ρ_p : masse volumique d'une particule

ρ_m : masse volumique du milieu suspensif

σ : contrainte

σ_c : constante dans le modèle de Krieger-Dougherty

σ_m : contrainte à laquelle débute le glissement

σ_r : contrainte réduite dans les modèles de Krieger-Dougherty et de Frith et al.

σ_0 : amplitude de contrainte

σ_y : contrainte seuil dans les modèles de Casson et d'Oldroyd

ξ : paramètre de structure dans le modèle de Quemada

χ : paramètre de Flory-Huggins

ω : pulsation

A : constante de Hamaker

A_i : aire de la particule i

a : rayon d'une particule

$a(3\omega)/a(\omega)$: rapport de l'amplitude de la troisième harmonique à celle de la fondamentale

b : paramètre du modèle de Frith et al.

C : paramètre de corrélation entre les viscosités complexe et apparente

c_{min} : concentration d'électrolyte rendant minimale la viscosité d'une suspension

d_A : diamètre moyen pondéré par l'aire

d_N : diamètre moyen (moyenne arithmétique)

d_V : diamètre moyen en volume

d_i : diamètre de la particule i dans les moyennes

d_p : diamètre d'une fibre

E_d : énergie dissipée par unité de volume

e : charge électrique élémentaire

G : module élastique

G' : module élastique

G" : module visqueux

G* : module complexe

g : constante gravitationnelle (9,81 $m.s^{-2}$)

H: taille de l'entrefer pour la géométrie plaques parallèles

H_g : fonction entrant dans la définition du potentiel des forces de dispersion

H_s : fonction entrant dans la définition du potentiel de stabilisation stérique

h : constante de Planck (6,626176 10^{-34} J.s)

K : paramètre ajustable dans le modèle de Mooney

k : constante de Boltzmann (1,38 10^{-23} J/°K)

L : longueur d'une fibre

m : paramètre du modèle de loi de puissance

m : exposant dans le modèle de Frith et al.

n_{0i} : concentration d'ions de type I

n : indice de loi de puissance

n_1 : indice de réfraction des particules

n_3 : indice de réfraction du milieu suspensif

p : exposant dans les modèles de Maron-Pierce, Krieger-Dougherty et Quemada

r : distance par rapport à un axe (coordonnées cylindriques) ou par rapport à l'origine des coordonnées (coordonnées sphériques)

t : temps

t_a : temps caractéristique pour la formation d'agrégats dans le modèle de Quemada

t_d : temps caractéristique pour la rupture d'agrégats dans le modèle de Quemada

t_c : paramètre du modèle de Quemada

t_l : paramètre du modèle de Poslinski

t_{lm} : paramètre du modèle de Bird-Carreau pour le fluide suspensif

t_{exp} : durée de l'expérience

t_0 : temps de la "montée" lors d'une boucle de thixotropie

T : température

v_θ : vitesse tangentielle

V : potentiel des forces électrostatiques

V_D : potentiel des forces de dispersion

V_s : potentiel des forces de répulsion stérique

V_i : volume de la particule i

z: distance par rapport au plateau inférieur pour les plaques parallèles (géométrie cylindrique)

z_i : valence d'un ion de type i

INTRODUCTION

Problématique

Le problème de variation de texture avec le temps lors de la production du beurre d'arachides "crémeux" fut à l'origine de ce travail. Une étude de la rhéologie du beurre d'arachides a donc été effectuée dans le but de mieux comprendre les paramètres susceptibles d'influencer la texture du produit fini.

Objectifs

Ce travail fut initié en collaboration avec une société commerciale pour résoudre le problème de texture du "crémeux". L'approche favorisée ici fut une approche rhéologique et l'objectif de ce travail est d'essayer de formuler des recommandations susceptibles de résoudre le problème de texture du "crémeux" à partir d'une meilleure connaissance des propriétés rhéologiques du produit. Le premier objectif de ce travail est la caractérisation des suspensions étudiées (nature du milieu suspensif, propriétés des particules, fraction volumique etc...). Le deuxième objectif est l'étude de la rhéologie des produits (courbes de viscosité, contraintes seuils, mesure en oscillatoire etc...) et la mise en évidence de phénomènes temporels. Le troisième objectif est la compréhension des rôles des différents additifs notamment du stabilisant sur la rhéologie du produit. Enfin, l'objectif final est la formulation de recommandations à partir des résultats obtenus.

Contenu

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les suspensions. Le deuxième chapitre présente les suspensions étudiées, les appareils de mesure et les tests effectués. Les résultats de l'analyse morphologique des suspensions sont développés au chapitre 3. Les deux derniers chapitres font état des résultats obtenus lors de tests rhéologiques, menés en régime transitoire et permanent (chapitre 4) et en régime oscillatoire (chapitre 5).

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

On désigne par suspension tout système constitué de particules solides dans un fluide (fluide "suspensif"). Du point de vue théorique, pour pouvoir parler de suspension, on impose toutefois que la dimension des particules soit très grande devant les dimensions des molécules de fluide suspensif. Le terme générique de suspensions englobe un grand nombre de systèmes différents, présentant des propriétés rhéologiques variées. Dans ce chapitre, nous traiterons tout d'abord des forces en jeu dans les suspensions et de leurs possibles influences sur la rhéologie. Puis nous présenterons les différents modèles développés pour rendre compte du comportement particulier des suspensions. Ensuite, l'influence des caractéristiques des particules sur les propriétés d'une suspension sera étudiée. Dans la quatrième partie, il sera question de phénomènes propres aux suspensions, dus à la présence de particules dans le fluide suspensif, à savoir la migration de particules sous l'effet d'un gradient de cisaillement et l'existence d'une structure au sein de la suspension. Enfin, la dernière partie traitera plus particulièrement de la rhéologie de produits alimentaires et plusieurs exemples seront donnés de systèmes concentrés rencontrés dans le domaine agroalimentaire.

1.1 Forces agissant sur les particules d'une suspension

Les forces qui affectent les propriétés rhéologiques d'une suspension sont nombreuses et de nature différente, produisant à peu près tout l'éventail des propriétés rhéologiques. Les forces agissant sur les particules dans une suspension peuvent être classées en forces hydrodynamiques et non hydrodynamiques.

1.1.1 Forces hydrodynamiques

Les forces hydrodynamiques résultent des contraintes qu'exerce le fluide environnant sur les particules. Ces forces sont responsables de la migration des particules, de l'alignement ou de l'orientation des particules dans le cas de particules non sphériques, et finalement du bris de structure dans le cas de flocs ou d'agrégats de particules. Ce sont les seules forces qui sont incluses dans le modèle de suspension d'Einstein (Einstein, 1906, 1911). Un temps

caractéristique pour les forces d'origine hydrodynamique est l'inverse du taux de cisaillement imposé, $\dot{\gamma}^{-1}$.

1.1.2 Forces non hydrodynamiques

Les forces non hydrodynamiques quant à elle sont indépendantes de l'écoulement et dépendent de la nature des interactions entre particules et entre les particules et le fluide suspensif. Elles sont rassemblées dans ce que l'on appelle la théorie Deryagin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) de stabilité colloïdale (Eagland, 1973, Verwey et Overbeek, 1948). Elles rassemblent les forces dues à l'agitation thermique (mouvement brownien), les forces électriques s'exerçant entre particules chargées, et les forces de dispersion de type London-van der Waals dues aux interactions entre dipôles.

Mouvement brownien

Les forces dues au mouvement brownien existent indépendamment du mouvement macroscopique de la suspension et sont dues au mouvement microscopique incessant des particules du fluide suspensif. Ces particules sont agitées d'un mouvement microscopique et "portent" en quelque sorte les plus grosses particules qui constituent la phase dispersée de la suspension. L'importance des forces browniennes est dictée par la taille des particules (des particules trop "volumineuses" ne sont plus en mesure d'être "portées" par les particules de fluide suspensif) et l'on estime que le mouvement brownien peut être négligé pour des rayons supérieurs à 1 µm (Macosko, 1994, Tsai et Zammouri, 1988). Les forces browniennes affectent la structure de suspensions de particules colloïdales, permettent la rencontre de particules et combinées à des forces attractives à courte échelle suffisamment importantes peuvent amener à la formation de flocs, de réseaux ou de gels. Elles sont caractérisées par l'énergie thermique associée, de l'ordre de kT, et la constante de temps, $\frac{6\pi\eta_0 a^3}{kT}$,correspondant au temps nécessaire à une particule de rayon a pour diffuser sous l'action du seul mouvement brownien sur une distance équivalente à son rayon dans un milieu de viscosité η_0.

A de faibles dilutions, les forces hydrodynamiques et celles dues au mouvement brownien (sous réserve que les particules soient suffisamment petites) dominent les forces dues aux interactions entre particules. Toutefois, dans une suspension concentrée, d'autres forces existent, dues aux interactions entre les particules. Et on estime que pour des fractions volumiques supérieures à 0,01 les particules en suspension ne peuvent plus être considérées comme isolées (Brenner, 1974, Macosko, 1994) et sont susceptibles de se trouver dans le rayon d'action de forces créées par d'autres particules, modifiant la rhéologie de la suspension par rapport au modèle de sphères dures non interactives. Une meilleure connaissance des différentes forces en jeu est donc nécessaire pour tenter de comprendre leur influence respective sur le comportement rhéologique de suspensions concentrées. Les forces interparticulaires peuvent être dues aux interactions de type van der Waals entre particules non chargées (forces de dispersion), aux interactions électrostatiques entre particules chargées, ou peuvent résulter d'effets dits de stabilisation stérique quand des polymères sont ajoutées à une suspension pour prévenir la floculation.

Forces de dispersion

Les forces de dispersion aussi appelées forces de London - van der Waals existent toujours dans une suspension et sont dues à la présence de dipôles dans les particules de la suspension (Macosko, 1994). Le calcul exact des forces de dispersion entre deux particules nécessite l'intégration des interactions entre tous les dipôles des molécules constituant les particules, et est caractérisé par une constante A, dite de Hamaker, dépendant des particules et du milieu suspensif. L'expression de A peut être obtenue à partir de l'équation de Lifshitz (Tsai et Viers, 1987, Tsai et Zammouri, 1988):

$$A = \frac{3}{4kT}\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3}\right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}}\frac{\left(n_1^2 - n_3^2\right)^2}{\left(n_1^2 + n_3^2\right)^{3/2}} \qquad (1\text{-}1)$$

ou ε_1 et ε_3 sont respectivement les constantes diélectriques des particules et du milieu suspensif, n_1 et n_3 les indices de réfraction correspondants, k la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, et ν_e la fréquence d'absorption. Étant donnée la constante de Hamaker, le potentiel V_D dont dérivent les forces de dispersion s'exprime sous la forme (Macosko, 1994):

$$V_D = -AH_g \qquad (1\text{-}2)$$

où H_g est une fonction de la distance interparticulaire r et de la géométrie des particules. Pour des sphères identiques, H_g est proportionnelle à $1/r$ à de faibles distances, et à $1/r^6$ pour des plus grandes distances. Ce potentiel présente un minimum responsable de la floculation couramment observée pour la plupart des suspensions non stabilisées (Jeffrey et Acrivos, 1976, Napper, 1977, Russel, 1980). Tsai et Zammouri (Tsai et Zammouri, 1988) ont démontré qu'il existait une corrélation entre le nombre de Hamaker A et l'indice de loi de puissance pour des suspensions rhéofluidifiantes. Une étude semblable (Tsai et Viers, 1987) a démontré que la polarité du liquide suspensif avait de fortes influences sur le caractère rhéofluidifiant de suspensions de graphite, mais seulement un effet limité sur des suspensions de polystyrène. Cette différence fut attribuée aux forces de dispersion caractérisés par la constante A plus importante dans le cas du graphite que du polystyrène.

Forces électrostatiques

Dans le cas de particules chargées superficiellement, il y a répulsion électrostatique due aux forces coulombiennes à grand rayon d'action (forces en $1/r^2$). Ces forces électrostatiques sont caractérisées par un potentiel (ζ) mesuré par mobilité électrophorétique par exemple. Dans le cas de solvant ionique, une couche de charges de signe opposé à celui des charges de la surface se forme autour de la particule. La particule est alors entourée d'un nuage de charges, d'épaisseur κ^{-1} (longueur de Debye), où κ est donné par:

$$\kappa = \left(\frac{e^2 \sum_i n_{0i} z_i^{\,2}}{\varepsilon k T} \right)^{1/2} \qquad \textbf{(1-3)}$$

Dans cette formule, e est la charge électrique élémentaire, n_{0i} la concentration d'ions de type i loin de la particule, z_i la valence d'un ion de type i, et ε la constante diélectrique du milieu. Ce nuage rend l'ensemble globalement neutre et a pour effet "d'écranter" le potentiel V d'interaction électrostatique, dont l'expression pour une sphère devient (Russel, 1980):

$$V = \frac{\varepsilon \psi_0^{\,2} a^2}{r} e^{-\kappa(r-2a)} \qquad \textbf{(1-4)}$$

où ψ_0 représente le potentiel de surface d'une particule et peut être obtenu par mesures électrophorétiques (Jeffrey et Acrivos, 1976), a son rayon, r la distance au centre de la particule et ε est la constante diélectrique du milieu.

Dans une suspension, les effets électrostatiques sont doubles, et désignés comme premier et second effet électrovisqueux. Le premier effet électrovisqueux trouve son origine dans la tendance du nuage ionique à s'opposer à la déformation que lui impose l'écoulement. En effet, le nuage électronique se déforme sous l'effet d'un cisaillement, créant alors un champ électrique asymétrique. Ce champ électrique crée à son tour un champ de contraintes dont l'effet est de s'opposer à la déformation de la couche chargée (Russel, 1980). Le second effet électrostatique est dû aux répulsions électrostatiques entre particules chargées (Jeffrey et Acrivos, 1976).

Krieger et Eguiluz (Krieger et Eguiluz, 1976) ont étudié l'effet de la concentration en électrolyte (HCl) sur le comportement rhéologique d'une suspension aqueuse de billes de polystyrène de 0,11 µm de fraction volumique 0,4. Dans l'eau pure, alors que les effets électrostatiques de répulsion sont à leur maximum, les suspensions sont rhéofluidifiantes et possèdent un seuil, alors qu'à haute force ionique (pour des concentrations en électrolyte de l'ordre de 0,1 M), le comportement est presque newtonien.

Krieger a montré que la viscosité de suspensions de latex était minimale pour une concentration donnée d'électrolyte c_{min}, indépendante de la contrainte appliquée (Krieger, 1972). Cette observation a été attribuée à la minimisation des effets électrovisqueux pour une concentration c_{min}, les suspensions se comportant alors comme des suspensions non interactives de sphères dures, leur viscosité suivant un modèle modifié de Williamson.

Forces de répulsion stérique (polymère)

Les particules non colloïdales ont tendance à s'agréger sous l'effet conjugué du mouvement brownien et des forces de dispersion (Russel, 1980). On parle alors de floculation. Une des techniques les plus couramment utilisées pour prévenir la floculation est d'ajouter un polymère à la suspension (Napper, 1977). Le polymère se concentre à la surface des particules, soit par adsorption, soit en s'y greffant dans le cas où il y a réaction chimique entre le stabilisant et la surface des particules. Dans les deux cas, le polymère forme une couche de stabilisant à la surface des particules, et il peut y avoir répulsion quand deux couches de stabilisant se rapprochent. La floculation est alors supprimée et l'on parle de stabilisation stérique ou

polymère. Dans le cas de molécules de stabilisant adsorbées à la surface des particules, ces dernières sont généralement formées de deux parties, l'une présentant une bonne affinité pour la surface des particules et permettant l'accrochage du stabilisant sur ces particules, et une seconde partie présentant une meilleure affinité pour le milieu suspensif (Napper, 1977). Les théories de stabilisation polymère les plus simples font intervenir un potentiel V_s donné par (Napper, 1983):

$$V_s = \frac{akT(1/2 - \chi)\Delta^2}{H_s v_s} \qquad (1\text{-}5)$$

Dans cette formule, H_s est une fonction de la distance interparticulaire, Δ l'épaisseur de la couche de stabilisant, v_s le volume molaire du milieu suspensif et χ le paramètre d'interaction entre le stabilisant et le milieu suspensif, tel que donné par la théorie de Flory-Huggins (Flory, 1953). Cette formule prédit une stabilisation pour des valeurs de χ inférieures à 0,5, ce qui suppose que le milieu suspensif soit un bon solvant pour le stabilisant. Il est alors thermodynamiquement plus stable pour les couches de stabilisant de rester en contact avec le milieu suspensif que de s'interpénétrer: la stabilisation est alors assurée. Une valeur typique pour l'épaisseur Δ de la couche de stabilisant est de 10 nm (Choi et Krieger, 1986, Frith et al., 1986, Frith et al., 1996, Mewis et al., 1989, Elliott et Russel, 1998), alors que l'on peut atteindre des valeurs plus élevées pour les doubles couches électrostatiques pour des faibles concentrations ioniques dans le milieu suspensif. On note aussi que le potentiel de stabilisation stérique représente une interaction de type "sphères dures", très élevé lorsque deux couches de stabilisant entrent en contact, et décroissant rapidement quand la distance séparant les couches de stabilisant augmente. Plusieurs travaux existent sur les suspensions colloïdales stabilisées (Choi et Krieger, 1986, Frith et al., 1986, Frith et al., 1996, Mewis et al., 1989). La déformation de la couche de stabilisant influence la rhéologie de ces suspensions. Ainsi, il a été montré que le rapport de l'épaisseur de la couche de stabilisant au rayon des particules jouait un rôle important. Pour des valeurs élevées de ce rapport, les particules peuvent être considérées comme indéformables et le comportement rhéologique de la suspension obéit à un modèle de type "sphères dures", si l'on prend la précaution de remplacer la fraction volumique des particules ϕ par la fraction volumique effective ϕ_{eff}, faisant intervenir le volume additionnel occupé par les couches de stabilisant. Pour une épaisseur Δ de la couche de stabilisant, la fraction volumique effective ϕ_{eff} est reliée à la fraction volumique ϕ des particules seules par la relation suivante (Choi et Krieger, 1986, Frith

et al., 1996):

$$\phi_{eff} = \phi(1+\frac{\Delta}{a})^3 \qquad (1\text{-}6)$$

Au contraire, pour des rapports plus faibles de l'épaisseur de la couche de stabilisant au rayon de la particules des déviations commencent à apparaître par rapport au comportement d'une suspension modèle de sphères dures. Mewis et al. (Mewis et al., 1989) ont étudié des suspensions de PMMA dans de la décaline et de l'Exsol, stabilisées par de l'acide polyhydrostéarique greffé à la surface des particules. Leurs conclusions est que la divergence observée par rapport au modèle de sphères dures intervient pour un ratio a/Δ compris entre 5 et 30. La répulsion stérique est détectable par la mesure du module élastique et est marquée par la présence d'un plateau caractéristique d'un comportement solide (Frith et al., 1990).

Forces gravitationnelles

Des forces externes agissent sur la suspension, en particulier les forces gravitationnelles, lorsque la densité du milieu suspensif et des particules est différente. La gravité peut entraîner des phénomènes de sédimentation, rendant le milieu hétérogène. Les propriétés rhéologiques qui représentent une moyenne sur l'ensemble du volume de la suspension perdent donc en pertinence.

Un des moyens couramment utilisé pour prévenir la sédimentation est de choisir un milieu suspensif de même densité que celle des particules (soit un tel fluide existe, soit il est fabriqué en mélangeant plusieurs fluides jusqu'à atteindre la densité voulue). Dans le cas ou les densités du fluide et des particules diffèrent, il faut s'assurer que le temps de sédimentation est très grand devant le temps caractéristique de mesure. Le temps de sédimentation peut être calculé à partir de la vitesse terminale d'une particule par la loi de Stokes (Bird et al., 1960). Le critère pour pouvoir négliger la sédimentation lors d'une expérience devient alors:

$$\frac{t_{exp} a^2 |\rho_p - \rho_m| g}{h \eta_m} << 1 \qquad (1\text{-}7)$$

où t_{exp} est le temps de mesure, ρ_p et ρ_m les masses volumiques respectives des particules et du milieu suspensif, h la dimension verticale de la cellule de mesure, et η_m la viscosité du milieu suspensif. Dans le cas de suspensions concentrées, certains auteurs (Krieger et Dougherty, 1959, Leighton et Acrivos, 1986) suggèrent d'utiliser dans la formule de Stokes la viscosité de la

suspension au lieu de celle du seul milieu suspensif pour rendre compte des effets d'encombrement dus à la présence d'autres particules.

L'effet de la sédimentation sur la viscosité mesurée d'une suspension a été étudié par Acrivos et al. (Acrivos et al., 1994). S'appuyant sur une théorie développée précédemment de remise en suspension de particules sédimentées sous l'effet d'un cisaillement (Leighton et Acrivos, 1986), les auteurs ont démontré que d'apparents effets thixotropes ou rhéofluidifiants pouvaient être expliqués par des effets gravitationnels.

1.1.3 Importance relative des différentes forces en jeu

L'importance relative des forces colloïdales varie considérablement suivant le système étudié, expliquant la grande variété de comportements rhéologiques rencontrés dans les suspensions.

Tableau 1.1: Forces agissant sur les suspensions concentrées, d'après Russel (1980).

Force	Énergie associée	Groupe adimensionnel	Définition
Brownienne	KT	/	k, constante de Boltzmann T, température absolue [K].
Visqueuse	$\eta_0 a^3 \dot{\gamma}$	$\frac{\eta_0 a^3 \dot{\gamma}}{kT}$	η_0, viscosité du milieu suspensif. a, rayon de la particule. $\dot{\gamma}$, taux de cisaillement appliqué.
Dispersion	A	$\frac{A}{kT}$	A, constante de Hamaker.
Coulombienne	$\varepsilon\psi_0^2 a$	$\frac{\varepsilon\psi_0^2 a}{kT}$	ε, conductivité électrique du milieu. ψ_0, potentiel de surface de la particule.
Stérique	$\frac{a\Delta^2(1/2-\chi)kT}{v_s}$	$\frac{a\Delta^2(1/2-\chi)}{v_s}$	a, rayon de la particule. Δ, épaisseur de la couche de stabilisant. χ, paramètre de Flory-Huggins. v_s, volume molaire du milieu suspensif.

L'utilisation de groupements adimensionnels pour caractériser l'importance relative des forces en jeu a été proposée par plusieurs auteurs (Krieger, 1972, Russel, 1980). Ces résultats ont été rassemblés dans le tableau 1.1, où les énergies d'interaction sont rapportées au mouvement brownien, pour une suspension de sphères monodisperses.

1.2 Modèles rhéologiques

Étant donnée le nombre de systèmes physiques différents regroupés sous l'appellation commune de "suspensions", il n'est pas surprenant que plusieurs modèles aient été proposés depuis les travaux d'Einstein (Einstein, 1906, 1911) au début du siècle pour essayer de rendre compte de la rhéologie d'une suspension. Des revues exhaustives de ces différents modèles existent (Rutgers, 1962, Jinescu, 1974) et sortent du cadre de ce chapitre.
Nous nous bornerons à présenter ici les modèles les plus fréquemment cités. On peut séparer les modèles en deux catégories, selon qu'ils prédisent – ou non – un comportent newtonien pour la suspension. Compte tenu de la complexité des systèmes étudiés, beaucoup de ces modèles sont empiriques ou semi-empiriques. Sauf mention contraire, le fluide suspensif est pris newtonien dans ces modèles. De plus, bien que d'autres forces existent au sein de suspensions (cf. 1.1), dans les modèles présentés ici, seules sont prises en compte les forces hydrodynamiques. En effet, les forces non hydrodynamiques (de dispersion, électrostatiques ou de répulsion stérique) sont difficiles à évaluer et pour de faibles dilutions notamment, peuvent être négligées par rapport aux forces hydrodynamiques. A titre d'exemple, il a été montré que sous certaines conditions, des modèles ne prennant en compte que les forces hydrodynamiques peuvent s'appliquer à des suspensions comportant des interactions de type "répulsion stérique" (Mewis et al., 1990).

1.2.1 Modèles newtoniens

Dans l'approximation de sphères dures non interactives, les particules sont supposées être des sphères parfaites, avec un potentiel d'interaction de type Dirac (le potentiel d'interaction est nul quand les particules ne se touchent pas et infini quand il y a contact). Ces hypothèses mènent à ne considérer que des interactions de type hydrodynamique ou brownien.
Une des relations les plus citées reliant la viscosité relative d'une suspension à la fraction volumique ϕ de particules date du début du siècle et est due à Einstein (Einstein, 1906 et 1911).

L'idée d'Einstein est la suivante: la modification du profil de vitesse par l'ajout d'une particule dans un fluide newtonien se traduit par une augmentation de la quantité d'énergie dissipée lors de l'écoulement, résultant ainsi en une augmentation de la viscosité du milieu. Einstein a donc calculé l'énergie supplémentaire dissipée suite à l'ajout de particules représentant une fraction volumique totale ϕ dans un fluide newtonien, se basant sur les hypothèses simplificatrices suivantes: le fluide environnant est pris newtonien et incompressible, l'écoulement est considéré rampant, les particules sont sphériques, il n'y a pas de glissement à l'interface fluide particule, et finalement, les particules n'interagissent pas entre elles (hypothèse de dilution infinie). En fait, Einstein a d'abord calculé l'énergie supplémentaire dissipée suite à l'ajout d'une particule dans le milieu suspensif, et ensuite a étendu le résultat à plusieurs particules représentant une fraction volumique totale ϕ (ce calcul nécessitant l'hypothèse de non interaction entre les particules de la suspension). Le résultat classique est le suivant:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\phi \qquad (1\text{-}8)$$

Dû aux hypothèses simplificatrices effectuées par Einstein (la plus restrictive étant celle de particules non interactives et de dilution infinie), ce modèle ne s'applique qu'aux dilutions "infinies", en pratique pour des dilutions inférieures à 0,01 (Carreau et al., 1997).

Une extension au second ordre en ϕ a été obtenue par Batchelor (Batchelor, 1977) en prenant en compte les effets du mouvement brownien et les interactions hydrodynamiques entre particules. Alors qu'Einstein se basait sur des considérations purement énergétiques (égalisant l'énergie supplémentaire dissipée par ajout de sphères dures à l'énergie qui serait dissipée dans un milieu de viscosité $\eta_r\eta_0$), la démonstration de Batchelor se base sur le calcul ab initio de la relation entre le tenseur des contraintes et le tenseur des taux de déformation. Batchelor s'est placé dans l'hypothèse des faibles taux de cisaillement, pour laquelle le mouvement brownien reste prédominant. Dans ce cas, la fonction de distribution radiale des particules (probabilité pour une particule de se trouver à une distance r d'une autre particule) n'est que faiblement perturbée par l'écoulement. Les forces hydrodynamiques, et le mouvement brownien se combinent pour donner un terme quadratique en ϕ, donnant la formule suivante pour la viscosité d'une suspension:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\phi + 6{,}2\phi^2 \qquad (1\text{-}9)$$

On note que cette expression se réduit à l'expression obtenue par Einstein pour des dilutions infinies. Il est à noter toutefois que cette expression – tout comme celle d'Einstein [(1-8)] - n'est

valable que pour des faibles concentrations en particules et ne prédit ni les fortes augmentations de viscosité relative pour des fractions volumiques "importantes", ni la divergence observée de la viscosité au voisinage d'une certaine valeur de la fraction volumique, appelée fraction volumique maximale et notée ϕ_m, caractéristique de la suspension considérée (Krieger, 1972). ϕ_m représente la compaction maximale de particules, c'est-à-dire le volume maximal de particules par unité de volume total que l'on peut inclure dans la suspension. ϕ_m correspond aussi à la valeur pour laquelle la viscosité de la suspension devient infinie. En effet, au voisinage de ϕ_m, la gêne stérique engendrée par l'accumulation de particules rend extrêmement difficile tout mouvement d'ensemble de la suspension, la viscosité divergeant alors. Certains auteurs (Brady et Bossis, 1985, Brady, 1993) attribuent cette divergence à la formation d'un amas infini de particules au sein de la suspension, les points de contact entre particules et par suite la viscosité devenant infinis au voisinage de ϕ_m.

La détermination de ϕ_m pour une répartition de diamètres des particules et un arrangement géométrique donné est un problème mathématique connu (Scott, 1966). La valeur de ϕ_m dépend de la forme et de la fonction de distribution de la taille des particules, mais aussi de l'arrangement spatial des particules (aléatoire, cubique simple, cubique centré etc.). On trouve dans la littérature des valeurs de ϕ_m allant de 0,18 pour des fibres de carbone de facteur de forme L/d_p=27 à des valeurs aussi élevées que 0,96. Il est à noter que cette dernière valeur a été obtenue (Mewis et al., 1989) pour des particules déformables sphériques monodisperses de PMMA stabilisées par une couche de stabilisant attachée chimiquement sur les particules de PMMA. C'est la capacité de la couche de stabilisant à se déformer qui explique une aussi haute valeur de la fraction volumique maximale ϕ_m.

De façon moins anecdotique, on se contentera de donner quelques valeurs couramment rencontrées dans la littérature pour ϕ_m: 0,52, 0,74, 0,68 et 0,62, correspondant respectivement à un arrangement cubique, hexagonal, cubique centré et aléatoire de particules sphériques monodisperses (Jeffrey et Acrivos, 1976, Tsenoglou, 1990). Ces valeurs sont valables pour des sphères dures monodisperses. Il est à noter que, pour une répartition polydisperse de particules, la fraction volumique maximale peut être calculée à partir de la donnée de la fonction de répartition des particules (Polinski et al., 1988).

En fait, peu de calculs directs existent pour des suspensions concentrées. Un exemple important est celui de Frankel et Acrivos, qui prédisent pour la viscosité réduite d'une suspension

concentrée de sphères dures non interactives l'expression suivante au voisinage de la fraction volumique maximale ϕ_m:

$$\mu_r = \frac{9}{8} \frac{\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{1/3}}{1 - \left(\frac{\phi}{\phi_m}\right)^{1/3}} \qquad \textbf{(1- 10)}$$

La démonstration des auteurs est basée sur la même idée que celle d'Einstein, reliant la dissipation d'énergie au sein du fluide à la viscosité de l'ensemble. De plus, dans l'hypothèse de fractions volumiques voisines de la fraction volumique maximale, les auteurs considèrent que la contribution majeure à la dissipation visqueuse provient de l'écoulement du fluide entre les particules. La dissipation visqueuse est ensuite calculée à l'aide d'arguments classiques de lubrification. Ce résultat, quoique mis en doute par certains auteurs (Marrucci et Denn, 1985), reste un des seuls calculs directs de la viscosité relative pour une suspension concentrée de sphères dures non interactives et est en bon accord avec les données expérimentales de Thomas (Thomas, 1965) et Rutgers (Rutgers, 1962).

D'autres modèles newtoniens ont été proposés dans la littérature. Dans une revue de littérature exhaustive, Thomas (Thomas, 1965) a rassemblé les données de différentes expériences sur une même courbe pour des tailles de particules allant de 0,1 à 440 µm et propose l'équation *empirique* suivante:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\phi + 10{,}05\phi^2 + 0{,}00273e^{16{,}6\phi} \qquad \textbf{(1- 11)}$$

Toutefois, de toutes les expressions proposées dans la littérature pour l'expression de la viscosité réduite d'une suspension, trois expressions incluant chacune des paramètres ajustables ont été appliquées à différents systèmes avec succès et restent encore très souvent citées (Jeffrey et Acrivos, 1967 et Metzner, 1985). Il s'agit des formules dites de Mooney (Mooney, 1965), de Krieger-Dougherty (Krieger et Dougherty, 1959), et de Maron-Pierce (Maron et Pierce, 1956, Kitano et al., 1981). Reprenant une approche initialement développée par Arrhenius (Arrhenius, 1877), Mooney a obtenu une équation fonctionnelle pour la viscosité d'une suspension en tenant compte d'un facteur d'encombrement $1\text{-}K\phi$ (K étant un paramètre ajustable, égal à $1/\phi_m$), menant à la relation suivante pour la viscosité d'une suspension:

$$\log(\eta_r) = \frac{5}{2}\left(\frac{\phi}{1 - K\phi}\right) \text{ avec } 1{,}35 \leq K \leq 1{,}91 \qquad \text{(1- 12)}$$

On remarque que dans cette formule $1/K$ (fraction volumique maximale ϕ_m) est comprise entre 0,52 et 0,74, correspondant respectivement à un arrangement cubique et hexagonal (Jeffrey et Acrivos, 1976).

Les formules dites de Krieger-Dougherty et de Maron-Pierce (encore appelé par certains auteurs Maron-Pierce-Kitano) ont été obtenues à partir d'une équation fonctionnelle semblable à celle utilisée initialement par Mooney. Et les modèles suivants ne diffèrent que par le choix de l'expression du facteur d'encombrement. Les deux formules dites de Krieger-Dougherty et de Maron-Pierce sont semblables, à un exposant près et peuvent s'exprimer sous la forme suivante:

$$\eta_r = \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^p} \qquad \text{(1- 13)}$$

L'exposant p vaut $[\eta]\phi_m$ pour le modèle de Krieger-Dougherty où $[\eta]$ désigne la viscosité intrinsèque de la suspension et est définie comme suit:

$$[\eta] = \lim_{\phi \to 0} \frac{1}{\phi}\left(\frac{\eta_s - \eta_m}{\eta_m}\right) \qquad \text{(1- 14)}$$

Dans cette formule η_s et η_m désignent respectivement la viscosité de la suspension et du milieu suspensif. La viscosité intrinsèque peut être difficile à obtenir expérimentalement. On prend donc généralement en première approximation $[\eta]$=2,5 (la viscosité intrinsèque est alors donnée par le modèle d'Einstein, correspondant à une dilution infinie).

Pour le modèle de Maron-Pierce, l'exposant p est pris égal à 2. On note que la formule de Maron-Pierce a été obtenue par Brady (Brady, 1993) à partir de l'expression de la fonction radiale de distribution des particules et de la diffusion des particules en suspension.

Les modèles précédents donnent un bon accord avec les données expérimentales pour un nombre important de systèmes variés (Jeffrey et Acrivos, 1976).

1.2.2 Modèles non newtoniens

Les modèles newtoniens représentent une restriction importante à la généralité et ne rendent pas compte de la variété des phénomènes rhéologiques complexes rencontrées dans le domaine des suspensions. A titre d'exemple, les suspensions sont souvent des fluides à seuil (Barnes, 1999),

rhéofluidifiantes, thixotropes et peuvent présenter des phénomènes de rhéoépaississement pour des taux de cisaillement suffisamment élevés (Barnes, 1989), voire des discontinuités dans la courbe d'écoulement (Hoffman, 1972).

Suspensions présentant un seuil de contrainte

Le premier modèle rendant compte de la présence d'un seuil est le modèle de Bingham (Bingham, 1922) prédisant une absence de mouvement avant la contrainte seuil et un comportement newtonien pour une contrainte appliquée supérieure à la contrainte seuil.
Un des modèles les plus simples permettant de rendre compte de la présence d'une contrainte seuil dans de nombreuses suspensions est le modèle empirique de Casson (Casson, 1959) pour lequel:

$$\begin{aligned} \sqrt{\sigma} &= \sqrt{\sigma_y} + \sqrt{\eta_{pl}\dot{\gamma}} \quad pour\ \sigma > \sigma_y \\ \dot{\gamma} &= 0 \quad pour\ \sigma < \sigma_y \end{aligned} \tag{1-15}$$

Dans l'équation précédente, σ_y représente la contrainte seuil et η_{pl} la viscosité plastique du modèle de Casson. D'autres modèles existent, comme le modèle d'Herschell-Bulkley (Herschell, Bulkley, 1926), prédisant un comportement de type loi de puissance pour des contraintes supérieures à la contrainte seuil. Ces modèles peuvent être modifiés pour rendre compte d'un comportement élastique en dessous de la contrainte seuil, d'après une approche proposée par Oldroyd (Oldroyd, 1947). La loi de comportement du matériau devient alors, si G est le module élastique, σ_y la contrainte seuil et η_{app} la viscosité newtonienne apparente:

$$\begin{aligned} \sigma &= G\gamma \quad pour\ \sigma < \sigma_y \\ \sigma &= \sigma_y + \eta_{app}\dot{\gamma} \quad pour\ \sigma > \sigma_y \end{aligned} \tag{1-16}$$

Citons à titre d'exemple les travaux de Yoshimura et Prud'homme (Yoshimura et Prud'homme, 1987), Doraiswamy (Doraiswamy et al., 1991), et de Chan Man Fong et De Kee (Chan Man Fong et De Kee, 1994) qui appliquèrent l'approche d'Oldroyd pour étudier la réponse oscillatoire d'un fluide à seuil.
Une extension récente de la loi de Cox-Merz (Cox, Merz, 1958) pour les fluides à seuil a été récemment proposée (Doraiswamy et al., 1991). Le modèle développé par ces auteurs prévoit que les courbes de viscosité complexe et apparente se superposent si l'on trace la viscosité apparente en fonction de l'amplitude du taux de déformation $\gamma_0\omega$, la pente de -1 pour des faibles valeurs du taux de cisaillement étant caractéristique d'un seuil. Ce modèle a été testé avec succès pour des suspensions à 70% vol. de particules de silice dans du polyéthylène. Mas et Magnin, à partir d'études sur une huile de lubrification, une dispersion thixotrope de particules de silice et

un gel aqueux non thixotrope, ont toutefois suggéré que cette relation ne soit appliquée que pour des hautes déformations (Mas et Magnin, 1997).

Comportement rhéofluidifiant

Un des premiers modèles non newtoniens fut proposé par Krieger et Dougherty (Krieger et Dougherty, 1972) à partir du modèle de Cross-Williamson (Cross, 1965). Ce modèle prédit deux plateaux de viscosité, valant respectivement η_{1r} et η_{2r} aux hauts et bas taux de cisaillement, séparés par une zone de comportement rhéofluidifiant. Le caractère rhéofluidifiant est expliqué par les auteurs par la présence de doublets de particules créés aux faibles taux de cisaillement par mouvement brownien et susceptibles d'être rompus par des forces hydrodynamiques. L'énergie dissipée par un doublet de particules étant supérieure à l'énergie de deux particules évoluant indépendamment, le caractère rhéofluidifiant est expliqué par la rupture des doublets avec l'augmentation du taux de cisaillement. L'expression correspondante peut être exprimée sous forme réduite (viscosité et contrainte réduites):

$$\frac{\eta_r - \eta_{1r}}{\eta_{2r} - \eta_{1r}} = \frac{1}{1 - \frac{\sigma_r}{\sigma_c}} \qquad (1\text{-}17)$$

Dans cette expression, σ_r est une contrainte réduite, vaut $\frac{\sigma a^3}{kT}$ et représente un nombre de Peclet pour les particules, rapportant les forces d'origine hydrodynamiques aux forces dues au mouvement brownien et σ_c une constante du modèle égale à $\frac{kT}{3a^3}$. On note que d'après l'approche théorique menant à [(1-9)], on s'attend à ce que σ_c soit indépendant de la fraction volumique de particules, ce qui est vérifié par les données expérimentales (Krieger et Dougherty, 1959, Krieger, 1972). Pour tester ce modèle, Krieger a développé l'idée d'états rhéologiques correspondants (Krieger, 1972). En effet, lorsque les interactions entre particules se limitent aux seules interactions hydrodynamiques, on peut recourir à des variables réduites faisant intervenir le rayon a des particules et la température absolue T et n'exprimer la viscosité réduite qu'en fonction de deux paramètres, la fraction volumique ϕ des particules en suspension et une contrainte réduite σ_r définie précédemment. Les auteurs ont ainsi montré que les courbes de viscosité pour des suspensions de particules de différents rayons et à différentes températures se

réduisaient à une seule courbe maîtresse par utilisation de ces variables réduites. Dans son étude, Krieger a démontré qu'en se plaçant dans des conditions données de concentration en électrolyte, on pouvait minimiser les interactions de type coulombiennes ou de van der Waals entre particules, se rapprochant ainsi du modèle de sphères dures non interactives. Les suspensions étudiées étaient des suspensions de latex dans du benzyl alcool et du *m*-crésol, à des fractions volumiques comprises entre 0,35 et 0,5, le diamètre moyen des particules variant de 0,155 µm à 0,433 µm (pour rester dans l'approximation de particules "browniennes" c'est à dire suffisamment "petites" pour que le mouvement brownien puisse affecter leur cinématique de façon significative). Les résultats expérimentaux confortent cette hypothèse et les deux viscosités limites peuvent être calculées à partir de l'équation de Krieger Dougherty [(1-13)], avec une valeur de la viscosité intrinsèque de 2,67 et des valeurs de ϕ_m de 0,68 et 0,57 pour η_{1r} et η_{2r} respectivement.

Une modification du modèle de Krieger Dougherty a été proposé par Frith et al. (Frith et al. 1987) pour prédire le comportement de sphères molles:

$$\frac{\eta_r - \eta_{1r}}{\eta_{2r} - \eta_{1r}} = \frac{1}{1 - (b\sigma_r)^m} \qquad \textbf{(1-18)}$$

Ici, les paramètres ont la même signification physique que dans l'équation (1-17), toutefois le paramètre b n'est plus pris indépendant de la concentration en particules et l'exposant m est de l'ordre de 1. Un assez bon accord a été trouvé pour des particules de PMMA stabilisées stériquement dans de l'Exsol.

Suspensions dans un fluide non newtonien

Des suspensions dans des milieux non newtoniens ont été étudiées. Généralement, l'addition de particules à un fluide rhéofluidifiant ne modifie pas l'allure de la courbe de viscosité. Il fut montré (Nicodemo et al., 1974) que l'ajout de particules solides augmente la viscosité de l'ensemble, et que la suspension devient rhéofluidifiante pour des taux de cisaillement plus faibles au fur et à mesure que la concentration en particules augmente. Lorsque les interactions entre particules deviennent suffisamment importantes, on peut observer l'apparition d'un seuil de contrainte. L'apparition d'un seuil fut d'ailleurs observée pour des particules de céramique dans une matrice de polybutène, alors que des billes de verre ne modifiaient pas l'allure de la courbe

de viscosité par rapport au milieu suspensif (Polinski et al., 1988). Un modèle modifié de Bird-Carreau avec seuil a été proposé par ces auteurs pour rendre compte du comportement non newtonien des suspensions considérées:

$$\eta = \frac{\sigma_0}{\left|\dot{\gamma}\right|} + \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(t_1 \dot{\gamma}\right)^2\right)^{\frac{1-n}{2}}} \qquad \textbf{(1-19)}$$

Dans cette expression, la viscosité η_0 et le temps t_1 sont reliés à ceux de la matrice (respectivement η_{0m} et t_{1m}) par des relation de type Maron-Pierce, soit:

$$\eta_0 = \eta_{0m}\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \text{ et } t_1 = t_{1m}\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2} \qquad \textbf{(1-20)}$$

Thixotropie

D'autres modèles ont été proposés, notamment pour rendre compte de phénomènes thixotropes présents dans certaines suspensions. La thixotropie est définie comme la chute de viscosité au cours du temps sous l'application d'un cisaillement. Les niveaux de viscosité initiaux peuvent être recouvrés, totalement ou partiellement lorsque le cisaillement est cessé (Barnes, 1997).

A ce sujet, on peut citer le modèle de Quemada (Quemada, 1978), utilisant un modèle modifié de Maron-Pierce. L'idée de Quemada est que les changements de structure du matériau résultent en une modification de la fraction volumique maximale, ϕ_m. Cette dernière n'est plus prise constante comme dans le modèle de Maron-Pierce, mais dépendant de l'état de structure du matériau, représenté par un paramètre adimensionnel ξ. Une approche semblable fut aussi développée par Wildemuth et Williams, qui proposèrent une dépendance de ϕ_m avec la contrainte appliquée (Wildemuth et Williams, 1984, 1985) pour rendre compte de changements de l'état de structure du fluide avec le cisaillement. Le modèle proposé par Quemada donne la viscosité relative en fonction de ξ:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m(\xi)}\right)^{-2} \qquad \textbf{(1-21)}$$

La fraction volumique maximale varie entre ϕ_{m0} à faibles taux de cisaillement et $\phi_{m\infty}$ à hauts taux

de cisaillement et est donnée par la relation suivante:

$$\phi_m(\xi) = \frac{1}{\xi(1/\phi_{m0} - 1/\phi_{m\infty}) + 1/\phi_{m\infty}} \qquad \text{(1- 22)}$$

L'évolution temporelle du paramètre de structure ξ est donné par l'équation différentielle suivante:

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{1-\xi}{t_a} - \frac{\xi}{t_d} \qquad \text{(1- 23)}$$

où t_a et t_d sont des temps caractéristiques associés respectivement à l'agrégation et la rupture d'agrégats. Quemada suppose que le rapport t_a/t_d soit fonction du taux de cisaillement, comme suit:

$$\frac{t_a}{t_d} = \left(t_c \dot{\gamma}\right)^p \qquad \text{(1- 24)}$$

où t_c est un temps caractéristique du matériau. Enfin, la viscosité en régime permanent est donnée par:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty \left(\frac{1 + \left(t_c \dot{\gamma}\right)^p}{\sqrt{\frac{\eta_\infty}{\eta_0} + \left(t_c \dot{\gamma}\right)^p}} \right)^2 \qquad \text{(1- 25)}$$

Dans cette formule, η_0 et η_∞ représentent respectivement les viscosités à bas et hauts taux de cisaillement. Un bon accord a été obtenu pour du sang, et des suspensions de latex et de silice.
De nombreux autres modèles existent et le lecteur en trouvera une liste assez complète dans la revue de littérature de Barnes (Barnes, 1997) portant sur le sujet. Citons entre autres le modèles de Coussot et al. (Coussot et al., 1993) qui calculent la contrainte à partir d'une contribution purement visqueuse (milieu suspensif) et d'une contribution viscoélastique due aux interactions entre particules, dont l'évolution est donnée par une équation de Maxwell modifiée. Ce modèle fut modifiée par Yziquel et al. (Yziquel et al., 1999a). Dans ce dernier modèle, la contrainte est calculée à partir d'un modèle convecté supérieur de Jeffreys, dans lequel le module élastique et la viscosité dépendent d'un paramètre de structure ξ.

1.3 Effet des propriétés des particules

Les résultats précédents ont été obtenus pour des suspensions de sphères rigides monodisperses. Ce cas limite constitue bien sûr une approximation et des facteurs comme la polydispesité, la taille, et la forme des particules peuvent modifier fortement les effets observés par rapport aux suspensions de sphères rigides monodisperses.

1.3.1 Effet de la polydispersité

Les effets de la polydispersité sur la viscosité relative d'une suspension sont limités à des fractions volumiques supérieures à 0,2 (Metzner, 1985). Toutefois, pour des suspensions plus concentrées et notamment au voisinage de la fraction volumique maximale ϕ_m, les effets de la polydispersité deviennent très importants. L'effet de la polydispersité sur la viscosité est expliqué par la forte dépendance de ϕ_m avec la distribution de taille des particules. En augmentant la polydispersité, on augmente ϕ_m et ainsi on peut à fraction volumique donnée réduire la viscosité relative d'une suspension. La dépendance de ϕ_m avec la répartition de taille des particules peut s'expliquer simplement si l'on considère que le volume qu'occuperaient des sphères de même diamètre est inférieur à celui qu'occuperaient des sphères de diamètre différent (les "petites" sphères pouvant se loger dans les interstices entre les plus "grosses" sphères"). Ainsi, disposant d'une série de particules de forte polydispersité, on peut atteindre des fractions volumiques bien plus importantes que la valeur couramment retenue de 0,68 (Metzner, 1985). A titre d'exemple, on peut citer avec Kalyon et al. (Kalyon et al., 1993) l'exemple d'un carburant solide de fusées dont la concentration volumique atteint la valeur de 0,765. La diminution de la viscosité relative d'une suspension à fraction volumique donnée par augmentation de la polydispersité des particules s'explique par le fait que la viscosité relative est une fonction décroissante de ϕ_m.
Plusieurs exemples existent dans la littérature pour illustrer ce phénomène (Chong et al., 1971, Farris, 1968, Goto et Kuno, 1984, Polinski, 1988). Chong et al. (Chong et al., 1971) ont étudié des suspensions bimodales et calculé que le minimum de viscosité relative pour une fraction volumique donnée était atteint pour une concentration volumique de "petites" sphères comprise entre 25 et 35%. Des études similaires ont été effectués sur des suspensions dans des systèmes polymères par Polinski et al. (Polinski et al., 1988). Pour une fraction volumique totale de solides de 0,6, la réduction optimale en viscosité est obtenue pour une fraction volumique de

"petites" sphères de 15% et les données expérimentales sont en accord avec le modèle de Maron-Pierce-Kitano dans lequel ϕ_m est calculé à partir de la donnée de la fonction de répartition des particules. Des exemples de calcul théorique existent (Farris, 1968) permettant de calculer la viscosité d'une suspension multimodale à partir des données de viscosité de suspensions unimodales. Cette théorie prévoit aussi pour une concentration volumique donnée l'existence d'une distribution de particules produisant la viscosité minimale. Cette propriété est très souvent utilisée en pratique pour réduire la viscosité de suspensions fortement concentrées (Macosko, 1994).

1.3.2 Effet de la taille et de la surface des particules

Plusieurs études ont été menées pour tenter de caractériser l'influence de différentes propriétés des particules comme la taille, l'aspect et la forme des particules sur le comportement rhéologique d'une suspension. Les modèles développés précédemment ne font dépendre la viscosité relative d'une suspension que de la fraction volumique des solides en suspensions et ce indépendamment de la taille des particules. Toutefois, plusieurs études existent (Mackey et Paterson, 1987, Agarwala et al., 1992) démontrant une augmentation de la viscosité relative de suspensions avec une diminution du diamètre des particules. Cette augmentation de la viscosité relative est attribuée par Agarwala et al. à une augmentation des interactions interparticulaires avec la diminution de la taille des particules. Les auteurs introduisent la notion de distance interparticulaire moyenne qui peut être calculée à partir de la fraction volumique totale et du rayon des particules supposées monodisperses. La distance interparticulaire étant une fonction décroissante de la taille des particules, une diminution de rayon des particules rapproche en moyenne les particules, rendant les interactions entre particules plus importantes, et la viscosité plus élevée.

Des études ont aussi été menées pour tenter d'étudier l'influence de la surface des particules sur la viscosité relative d'une suspension. Tsai et al. (Tsai et al., 1992) ont ainsi prouvé, en accord avec de précédentes études, que des particules irrégulières augmentaient la viscosité relative d'une suspension, l'effet commençant à être observé pour des concentrations volumiques inférieures à 30%. Cette augmentation de viscosité peut être liée à une diminution de ϕ_m. Ainsi, la fraction volumique maximale pour les particules de sable irrégulières calculée par ces auteurs est de 0,5 par opposition à la valeur de 0,6 pour des billes de verre de surface régulière. D'autres

sources vont dans cette direction, faisant état d'un ϕ_m de 0,44 pour des cristaux rugueux (Metzner, 1985).

1.3.3 Résultats pour des particules non sphériques

Les suspensions de particules non sphériques ont généralement des viscosités relatives plus élevées que des suspensions de particules sphériques à même fraction volumique (Macosko, 1994, Metzner, 1985). Ceci est attribué à une diminution de ϕ_m avec une augmentation du rapport de forme (Metzner, 1985), qui varie de 0,44 pour des rapports de forme compris entre 6 et 8 à 0,18 pour un rapport de forme de 27 (longues fibres). Toutefois, un résultat intéressant qui semble se dégager de l'étude de Metzner est que les viscosités relatives de suspensions de particules non sphériques peuvent encore être décrites par le modèle de Maron-Pierce-Kitano, à condition d'ajuster le paramètre ϕ_m suivant le type de particules considérées.

1.4 Phénomènes propres aux suspensions

Certains phénomènes propres aux suspensions et dus au comportement particulier des particules ont reçu beaucoup d'intérêt au cours des dernières années. Nous citerons par exemple la migration de particules sous l'effet d'un gradient de cisaillement et l'existence d'une microstructure due à la formation d'un réseau de particules au sein de la suspension.

1.4.1 Migration de particules sous l'effet d'un gradient de cisaillement

La première référence à ce phénomène remonte à 1977 (Eckenstein et al., 1977). Toutefois, suite à des problèmes de mesure, les coefficients de diffusion ne purent à l'époque être déterminés avec suffisamment de précision par les auteurs. Cette idée a été reprise par Leighton et Acrivos (Leighton et Acrivos, 1987a et 1987b) pour expliquer la diminution de viscosité au cours du temps observé par Gadala-Maria et Acrivos (Gadala-Maria et Acrivos, 1980) pour une suspension 45% vol. de sphères de polystyrène de diamètre 40-50 µm (pour lesquelles les forces colloïdales et d'inertie sont négligeables) dans un mélange d'huiles de silicone en géométrie Couette. D'après Leighton et Acrivos, la diminution de viscosité observée au cours du temps n'est pas l'illustration du caractère thixotrope de la suspension, mais est due à une migration des

particules vers le bas de la géométrie Couette sous l'effet du cisaillement, résultant en une diminution de la fraction volumique de particules et donc de la viscosité entre les deux cylindres. L'idée de migration de particules sous l'effet d'un cisaillement a depuis reçu beaucoup d'attention et plusieurs articles semblent confirmer la tendance des particules de migrer vers les régions de bas taux de cisaillement (Graham et al., 1991, Chow et al., 1994, Tetlow et al., 1998, Shauly et al., 1998), ce phénomène étant relié par certains auteurs à la minimisation, le régime permanent une fois atteint, de l'énergie dissipée par les forces visqueuses (Shauly et al., 1998). De nombreux modèles ont été proposés, basés sur des arguments de diffusion (Leighton et Acrivos, 1987b, Phillips et al., 1992, Krishnan et al., 1996) ou des arguments de théorie cinétique (Nott et Brady, 1994).

Toutefois, il est à noter que le phénomène reste controversé pour la géométrie plaques parallèles, dans laquelle la théorie prédit une migration vers le centre, sans que cette migration ait pu être observé expérimentalement (Chapman, 1990, Chow et al., 1994). D'autres travaux menés avec des plaques parallèles font état de ségrégation de particules suivant leur taille pour des suspensions bidisperses (Krishnan et al., 1996). Notons que ce phénomène semble être expliqué par le modèle développé par Krishnan et al. qui rajoutent au modèle de Leighton et Acrivos un terme de migration de particules suivant le rayon de courbure local, qui compenserait la migration de particules sous l'effet d'un gradient de taux de cisaillement.

1.4.2 Structure au sein d'une suspension

L'existence d'une structure au sein d'une suspension due à un arrangement particulier des particules entre elles est un facteur important pour expliquer la rhéologie de tels systèmes. Les premiers travaux reliant la rhéologie d'une suspension à l'état de la microstructure du fluide sont dus à Hoffman (Hoffman, 1972). Dans ses travaux, Hoffman a étudié des suspensions monodisperses de résines polymères et relié l'apparition de rhéoépaississement et les discontinuités observés dans les courbes de viscosité pour des fractions volumiques supérieures à 50% à une transition ordre désordre de la microstructure. En dessous de la transition, Hoffman a mis en évidence par des expériences de diffraction de la lumière une structure de plans glissant les uns sur les autres, dans lesquels les sphères sont disposées suivant un arrangement hexagonal. Par contre, pour des taux de cisaillement plus importants, cette structure est détruite, et la nouvelle structure moins ordonnée.

Les travaux de Hoffmann ont été repris par nombre d'auteurs et de nombreux articles depuis ont étudiés les relations entre propriétés rhéologiques et état de structure de la suspension. Plusieurs auteurs, à la suite des travaux de Gadala-Maria et Acrivos (Gadala-Maria et Acrivos, 1980) ont développé l'idée qu'une structure puisse être créée par un écoulement. Ainsi, Ackerson et Pusey démontrent qu'un cristal colloïdal peut être obtenu dans une suspension de particules monodisperses de PMMA de diamètre 0,99 µm sous l'effet d'un cisaillement oscillatoire (Ackerson et Pusey, 1988). Ackerson (Ackerson, 1990) a démontré de façon plus générale que le phénomène d'induction de structure était plus prononcé pour des suspensions concentrées et que la nature de la structure induite variait en fonction des conditions du cisaillement (amplitude, oscillation et histoire du matériau). Des études semblables ont été menées par Watanabe et al. sur des suspensions de particules monodisperses de silice de rayon 40 nm (Watanabe et al., 1998) qui ont démontré qu'une structure anisotrope se développait à de hauts taux de cisaillement. dans une zone correspondant au régime rhéoépaississant. Cette structure disparaît ensuite quand le cisaillement est cessé. Ce phénomène est attribué par les auteurs à la formation d'amas entre les particules de la suspension à hauts taux de cisaillement.

La formation de structure sous l'effet d'un cisaillement a aussi été mise en évidence par Lavoie (Lavoie, 1995) et Cotton (Cotton, 1998) lors de travaux menés dans ce laboratoire. Les travaux de Lavoie sur des sauces de couchage mettent en évidence la formation d'une structure apparaissant pour une déformation critique unique pour chaque suspension. Le même phénomène est décrit par Cotton pour des suspensions non colloïdales de particules de verre dans du polybutène. Ce dernier a aussi démontré que la structure induite atteint des niveaux de viscosité beaucoup plus élevés que l'état isotrope et que cette dernière est orientée dans le sens de l'écoulement.

1.5 Suspensions concentrées dans le domaine alimentaire

Beaucoup d'aliments courants sont des suspensions concentrées (Muller, 1973, Rao, 1977). Le beurre d'arachides en est un exemple. On peut aussi citer le ketchup, le chocolat, les jus de fruits et les purées, les pâtes à pain et les dérivés de produits laitiers comme les crèmes, les yogourts et les fromages. Les propriétés rhéologiques de produits alimentaires apparaissent comme ayant une forte influence tant sur les propriétés d'écoulement du produit lors de sa fabrication (procédé industriel) que sur l'aspect du produit fini (texture, consistance). L'étude rhéologique de tels

produits peut donc se montrer d'un grand intérêt pour l'industrie agroalimentaire. La rhéologie des produits alimentaires est un domaine particulier de la rhéologie, avec ses méthodes, ses particularités et ses caractéristiques, dont nous essaierons de rendre compte dans cette partie. A ce titre, nous étudierons tout d'abord les problèmes de mesure posés par les produits alimentaires. Tout d'abord, la composition complexe de ces produits fait qu'il est souvent difficile voir impossible d'obtenir des échantillons identiques. De plus, dans le cas de produits alimentaires comportant souvent des matières vivantes, les étapes de production et "l'histoire" du produit (on entend par là le stockage, l'âge et les différents traitements imposés au produit) peuvent être à l'origine de fortes variations dans les mesures. Ensuite, beaucoup des suspensions concentrées rencontrées dans le domaine alimentaire sont thixotropes, ce qui vient encore compliquer la partie expérimentale (Berland et Launay, 1995, Rao, 1977, Sone, 1972). Enfin, nous donnerons des exemples de résultats obtenus sur des produits courants (chocolat, jus et purées de fruits, pâte de farine de blé).

1.5.1 Problèmes de mesure

Cette partie illustre les difficultés rencontrées lors de mesures rhéologiques menées sur des fluides alimentaires. Nous étudierons tout d'abord les problèmes de reproductibilité des expériences liés notamment à la définition d'un état de référence du produit qui puisse servir d'état initial à toutes les manipulations. Puis, nous étudierons les problèmes expérimentaux apparaissant lors de tests rhéologiques sur des produits alimentaires.

Variations physico-chimiques entre différents échantillons

La définition d'un état de référence regroupe plusieurs problèmes. Tout d'abord, les échantillons doivent être semblables d'une expérience à l'autre pour permettre des mesures reproductibles. Ainsi, on doit s'assurer – notamment dans le cas de matériaux hétérogènes comme les suspensions – de choisir des échantillons qui reflètent la structure générale du matériau en termes de concentrations de solides et de tailles de particules (Cheng, 1984, Prentice, 1983). Il importe donc que les prélèvements utilisés dans les mesures soient vraiment représentatifs de la totalité de l'échantillon considéré. Pour le cas d'un matériau hétérogène, ceci nécessite souvent une homogénéisation préalable du matériau (mélange manuel ou mécanique préférentiellement),

et pose la question de la taille de l'échantillon considéré (une taille minimale de prélèvements est nécessaire pour reproduire la structure de l'ensemble). De tels problèmes d'homogénéité peuvent se poser notamment quand il est nécessaire de prendre un nouvel échantillon pour chaque mesure à cause de problèmes d'évaporation ou de séchage rapides du produit, souvent rencontrés lors de l'étude de fluides alimentaires (Charun, 1997).

Ensuite, et ce point est particulièrement délicat dans le cas de produits alimentaires, plusieurs facteurs (procédé de fabrication employé, matières premières, conditions de stockage et de transport, conditionnement avant le test...) modifient la nature physico-chimique des échantillons et rendent encore plus difficile l'obtention d'échantillons semblables et représentatifs du produit étudié dans son ensemble. Il est évident que la préparation du produit influence ses propriétés rhéologiques. Kawanari (Kawanari, 1981) donne des exemples de différences de mesure pour quatre beurres obtenus de différents manufacturiers et Crandall et Nelson (Crandall et Nelson, 1975) ont étudié l'influence du processus de fabrication sur la rhéologie de purées de tomates. De plus, les matières premières employées étant des substances vivantes, il n'est pas rare d'observer de forts écarts dans les mesures pour des produits obtenus du même manufacturier, mais à partir de matières premières de différentes origines. A ce propos, on peut citer l'exemple des jus et des purées de tomate dont les paramètres rhéologiques dépendent fortement de l'état de maturité des tomates (Crandall et Nelson, 1975, Sone, 1972) et Szczesniak cite dans sa revue de littérature sur les problèmes rhéologiques rencontrés dans l'industrie alimentaire (Szczesniak, 1977) l'exemple de pâtes de farine de blé de même composition dont les propriétés varient d'une année à l'autre. Les changements enregistrés sont attribués à des modifications des propriétés des protéines contenues dans le blé sous l'effet de conditions de croissance différentes (jours d'ensoleillement ou de pluie, fluctuations de température, utilisation de pesticides, maladies). Boger et Tiu (Boger et Tiu, 1974) ont mesuré des différences entre des échantillons de mayonnaise du même manufacturier, produits à des moments différents et Pyce-Jones a démontré que suivant leur origine des échantillons de miel pouvaient avoir des comportements Newtonien, rhéoépaississant ou rhéofluidifiant (Pryce-Jones, 1953). Il faut aussi noter que dans le cas de fruits ou légumes, ces derniers restent, même une fois cueillis, des organismes vivants et que pour une même récolte, des conditions de stockage et de transport affectent les propriétés des matières premières (Szczesniak, 1977). Toutefois, même dans l'hypothèse de matières premières parfaitement identiques, le traitement subséquent (transport, stockage) peut encore influencer fortement la réponse du matériau à un test rhéologique, et ce,

même sur des produits issus d'un même lot. A ce titre, Prentice (Prentice, 1983) cite l'exemple de fort écart des propriétés rhéologiques pour des solutions de gomme issues d'un même lot et testées dans des laboratoires différents à plusieurs jours d'écart alors que la reproductibilité ne pose pas de problème pour une huile minérale testée dans les mêmes conditions. Enfin, le traitement nécessaire à la réalisation d'un test peut affecter fortement les résultats, tel que décrit par Prentice (Prentice, 1983) qui enregistre de forts écarts entre les courbes de viscosité de deux chocolats fondus, préparés de deux manières différentes à partir d'un même échantillon de chocolat. En conclusion, on retiendra la nécessité d'utiliser des échantillons dont les caractéristiques physico-chimiques, l'origine et l'histoire sont connus pour s'assurer d'une bonne reproductibilité.

Thixotropie rencontrée lors d'étude de fluides alimentaires

Beaucoup de produits alimentaires comme les jus de fruits, les yogourts, le lait condensé sucré, la mayonnaise, et certaines variétés de miel entre autres, sont thixotropes (De Kee et al. , 1983, Rao, 1977). La thixotropie entraînant des variations de structure et de viscosité avec le temps fait que l'on doit définir un état de référence pour les tests rhéologiques. Notamment, l'étape de chargement doit être standardisée (De Kee et al., 1983) et un précisaillement est généralement appliqué avant chaque mesure.

Phénomènes perturbateurs intervenant lors des tests rhéologiques

Des phénomènes perturbateurs peuvent intervenir au cours des mesures, rendant difficiles l'obtention de mesures fiables. Un des phénomènes les plus courants est l'apparition de glissement (Szczesniak, 1977), caractérisé par une apparente discontinuité des vitesses aux parois du rhéomètre et une dépendance des mesures avec la taille de la géométrie employée (Barnes, 1995). Ce phénomène a été rencontré entre autres par Navickis et Bagley dans leur étude de dispersions de flocons de blé (Navickis et Bagley, 1983) et par Charun et al. (Charun et al., 1997) dans une étude de pâte à biscuit. Un des remèdes couramment employé consiste à utiliser des plateaux rugueux (Rao et al., 1975a et 1975b). On notera que le glissement n'est pas propre aux produits alimentaires mais plutôt caractéristique des suspensions concentrées (Barnes, 1995).

Beaucoup de suspensions alimentaires étant des suspensions concentrées dans de l'eau (Sone, 1972), l'évaporation de l'eau est un problème souvent rencontré dans l'étude des produits alimentaires. Ce phénomène est souvent résolu en recouvrant la surface exposée à l'air libre d'une mince couche d'huile de silicone (Charun et al., 1997).

Enfin, en géométrie plaques parallèles des phénomènes d'éjection du matériau hors de l'espace entre les plaques parallèles peut être observé. De tels phénomènes ont été observés par Bistany et Kokini (Bistany et Kokini, 1983) dans le cas de beurre d'arachides crémeux de marque Skippy, de beurre non salé Land O'Lakes, de margarine Parkay et de fromage battu Temptee, pour des taux de cisaillement au bord supérieurs à 3 s^{-1}. Là encore, ce phénomène est courant lors de l'étude de suspensions concentrées et a été observé dans ce laboratoire par Cotton lors d'une étude de suspensions concentrées de billes de verre dans du polybutène (Cotton, 1998).

L'obtention de mesures reproductibles fiables passe donc par l'atténuation de ces phénomènes perturbateurs.

1.5.2 Exemples de suspensions concentrées dans le domaine alimentaire

Plusieurs produits alimentaires d'usage courant sont des suspensions concentrées. Dans cette partie sont présentés des résultats significatifs pour quelques uns d'entre eux, soit le chocolat, les jus et purées de fruits et les pâtes à base de farine de blé.

Le chocolat

De par l'importance industrielle du chocolat, de nombreuses études rhéologiques portant sur ce produit ont été réalisées et sont résumées entre autres par Rostagno (Rosatgno, 1974) et Chevalley (Chevalley, 1974). Le chocolat est une suspension concentrée de différents solides (cacao et sucre entre autres), à des concentrations totales comprises entre 65 et 70% en masse, dans un milieu suspensif (Newtonien) de beurre de cacao (Chevalley, 1974, Rao, 1977, Tscheuschner, 1997). Les particules solides sont en partie agglomérées et l'eau contenue dans les solides de cacao favorise la formation d'agglomérats avec les particules hydrophiles de sucre (Tscheuschner, 1997). Dans le cas de chocolat au lait, la phase solide contient - en plus de beurre de cacao - des dérivés solides du lait et la phase liquide contient des matières grasses obtenues à partir de lait (Rao, 1977, Tscheuschner, 1997), la proportion totale de lait dans le chocolat

pouvant atteindre 30% en masse. Bien que le milieu suspensif soit Newtonien, le chocolat fondu est un fluide à seuil (Ofoli et al., 1987, Rao, 1977) et le modèle de Casson (Casson, 1959) a été adopté par le Bureau International du Cacao et du Chocolat (International Office of Cocoa and Chocolate) comme la méthode officielle de mesure du chocolat (Rao, 1977). La viscosité du chocolat est affectée par de nombreux facteurs, comme la composition ou la fabrication (Chevalley, 1975). Il a été montré par exemple que la viscosité du chocolat fondu décroît avec un faible ajout (0,8% en masse) de lécithine (émulsifiant) et de graisses, et augmente avec la concentration en eau (Kleinert, 1976, Rao, 1977, Tscheuschner, 1997). Avec une augmentation de la température, la viscosité plastique η_{pl} du modèle de Casson décroît, sans que toutefois la valeur de la contrainte seuil σ_y ne soit affectée significativement. Les cristaux de sucre représentent jusqu'à 70% en masse de la phase solide et ont une taille comprise entre 5 et 20 µm. Il a été montré que la taille des cristaux de sucre influence fortement la valeur de la contrainte seuil et la viscosité (l'effet étant toutefois plus marqué pour la contrainte seuil), et on observe une augmentation de ces paramètres avec une diminution de la taille des cristaux (Kleinert, 1976, Tscheuschner, 1997). Enfin, une étude récente sur l'extrusion à froid du chocolat a révélé des défauts d'extrusion de type "collier d'Ovaici" ("Ovaici necklace"), attribué par les auteurs à la formation au cours de l'extrusion d'un système à deux composants consistant en un matériau de haute contrainte seuil près des parois entourant un second matériau de plus faible contrainte seuil (Ovaici et al., 1998).

Les jus et purées de fruits

Beaucoup d'études ont été consacrées aux jus de fruits et aux purées qui sont des suspensions plus ou moins concentrées de solides (particules non solubles, fibrilles et polymères colloïdaux) dans un milieu aqueux et présentent souvent un comportement non Newtonien (Sone, 1972). Savaracos (Savaracos, 1970) a étudié la viscosité de plusieurs jus de fruits en fonction de la température et mis en évidence un comportement Newtonien pour des jus de pomme filtrés ne contenant pas de peptine, pour des températures comprises entre 20 et 70 °C pour toutes les concentrations étudiées. Au contraire, pour des jus de pomme filtrés mais contenant de la peptine, un comportement pseudoplastique est observé pour les plus fortes concentrations. Des observations semblables notamment sur le rôle de la peptine ont été faites pour des jus d'orange (Sone, 1972). Il a été montré entre autre que la pulpe d'orange influence fortement la viscosité

des jus d'orange concentrés qui augmente avec la concentration en pulpe, pour des teneurs en sucre égales (Ezel, 1959), et diverge pour des concentrations volumiques totales de solides de l'ordre de 65%. Ainsi, des concentrés de jus d'orange sont plus visqueux que des solutions aqueuses de sucrose de même concentration en sucre. Cette observation est attribuée à la présence de peptine initialement contenue dans la pulpe et qui migre vers le milieu suspensif. Des comportements pseudoplastiques et thixotropes ont été rapportés pour des concentrés de jus d'orange par Ezell (Ezell, 1959). Des comportements thixotropes furent de plus observés pour des jus de pommes concentrés par Saravacos (Saravacos, 1970), et pour un concentré de jus de fruits de la passion par Vitali et al. (Viatli et al., 1974). Mizrahi et Berk (Mizrahi et Berk, 1970 et 1972) ont mis en évidence l'existence d'une contrainte seuil, et développé une équation permettant de rendre compte du comportement du concentré de jus d'orange à partir du modèle de Casson. Des expériences intéressantes reliant la structure et la viscosité de concentrés d'orange ont été réalisées par Berk (Berk, 1964) et Mizrahi et Berk (Mizrahi et Berk, 1970). Berk a observé une forte chute de la viscosité de concentré de jus d'orange après traitement par des ultrasons (de fréquence 20 000 Hz), la viscosité étant réduite à 25% de sa valeur initiale après un traitement de 15 minutes. Des expériences semblables ont été réalisés par Mizrahi et Berk (Mizrahi et Berk, 1970) qui observent des reprises de structure après des perturbations peu importantes (agitation manuelle avec une cuiller), alors qu'au contraire, un cisaillement élevé (15 000 s^{-1}) cause une diminution irréversible de la viscosité. Ces observations furent attribuées à la désintégration irréversible de la pulpe d'orange en suspension sous l'effet soit d'ultrasons, soit de hauts taux de cisaillement. Il est à noter que des résultats semblables ont été obtenus par De Kee et al. (De Kee et al., 1983) dans le cas du jus de tomate. Les auteurs observent lors d'expériences d'accroissement de contrainte une chute de viscosité du jus de tomate qui, par analyse de clichés obtenus avant, pendant et après l'expérience, peut être reliée à la rupture d'agrégats présents initialement dans le jus de tomate.

Les purées et compotes de fruits (compotes et sauces de pommes, purées de poires, purées de tomates) offrent un autre exemple de suspensions alimentaires concentrées. Généralement ces types de produits sont des fluides à seuil et peuvent présenter des phénomènes thixotropes. Ainsi, une étude sur plusieurs compotes d'abricot (la fraction massique de solides varie suivant les échantillons entre 12,5 et 15,3%) a démontré que ces matériaux étaient légèrement thixotropes, et une fois la structure responsable de la thixotropie détruite, étaient pseudoplastiques et possédaient une contrainte seuil (Duran et Costell, 1982). Le comportement

des compotes d'abricot est bien représenté par le modèle d'Herschell-Bulkley pour des taux de cisaillement allant jusqu'à 100 s^{-1}, alors que pour des taux de cisaillement compris entre 200 et 300 s^{-1}, les produits présentent un comportement Newtonien. Une étude semblable portant sur une sauce aux pommes et des compotes de fruits pour bébé parvient aux mêmes conclusions (Barbosa Canovas et Peleg, 1983). Dans cette étude, les auteurs réalisent deux boucles successives de thixotropie sur les produits et observent que pour la sauce aux pommes et les compotes pour bébé, l'effet de la thixotropie ne se fait sentir que sur la première boucle où l'on observe une différence de viscosité entre le premier passage (taux de cisaillement croissants) et le second passage (taux de cisaillement décroissants). Au contraire, les deux passages de la deuxième boucle de thixotropie se superposent, indiquant que la structure responsable de la thixotropie est détruite par la première boucle de thixotropie. Enfin, les purées de tomate ont été étudiées par Crandall et Nelson (Crandall et Nelson, 1975) qui ont démontré la forte influence sur les propriétés du produit fini du procédé de fabrication. Quant à Harper et El Sahrigi (Harper et El Sahrigi, 1965), ils ont étudié des concentrés de tomate de concentration totale de solide comprise entre 5,8 et 30% en masse et ont déduit que les courbes de viscosité obéissaient à des lois de puissance.

Les pâtes de farine de blé

Les pâtes de farine de blé servent de matière première pour le pain (la pâte à pain est un mélange de farine, d'eau, de levure et de sel) et de par leur importance industrielle ont été souvent étudiées. La pâte de farine de blé est obtenue en ajoutant de la farine à de l'eau (Dus et Kokini, 1990). La farine consiste en des granules sphériques d'amidon de taille moyenne comprise entre 10 et 30 μm et des protéines, dont du gluten (Sone, 1972 et Phan-Thien et al., 1997). La pâte de farine de blé est un réseau tridimensionnel de gluten dans lequel sont insérés les granules d'amidon et d'autres composants. Le gluten joue un rôle important dans la détermination des propriétés rhéologiques de la pâte de farine de blé (Phan-Thien et al., 1997 et Sone, 1972), et par la suite dans les propriétés du pain obtenu à partir de cette pâte. Des tests en oscillatoire ont été menés sur des pâtes de farine de blé par plusieurs auteurs, révélant une zone linéaire très étroite, généralement pour des amplitudes de déformation inférieures à 10^{-3} et un comportement de gel pour toute la plage d'amplitudes de déformations testées, caractérisé par un module élastique supérieur au module visqueux (Berland et Launay, 1995b, Dus et Kokini, 1990, Hibberd et al.,

1975). Plusieurs modèles ont été proposés pour rendre compte des propriétés rhéologiques de la pâte de farine de blé; on peut citer entre autres les travaux de Bagley et Christanson (Bagley et Christanson, 1986) à partir du modèle K-BKZ, ceux de Dus et Kokini (Dus et Kokini, 1990) à partir du modèle de Bird-Carreau, ou ceux de Phan-Thien et al. (Phan-Thien et al., 1997) qui expriment la contrainte totale comme somme de deux contributions, la première due au réseau de gluten et la seconde due aux particules en suspension. Les relations entre viscosités apparente et complexe ont été investiguées (Berland et Launay, 1995a et 1995b, Dus et Kokini, 1990, Phan-Thien et al., 1997) et seuls Dus et Kokini vérifient la loi de Cox-Merz (pour des fréquences supérieures à 10 s^{-1}). Toutefois, Berland et Launay rapportent que les viscosités complexe et apparente suivent une loi de puissance, l'exposant étant identique pour les mesures en oscillatoire et en régime établi et proposent l'utilisation d'un facteur multiplicatif pour relier les deux séries de mesure. Les propriétés thixotropes de la pâte de farine de blé ont été étudiées notamment par Berland et Launay (Berland et Launay, 1995b) qui ont mesuré de façon non destructive à faible amplitude de déformation (γ_0=0,2%) l'évolution du module élastique après application d'un cisaillement oscillatoire pour des amplitudes de déformation comprises entre 1,3% et 21,4% pour quantifier la reprise de structure de la pâte. La conclusion de ces auteurs est que pour des amplitudes de déformation appliquées inférieures à 14,1%, on observe une reprise de structure totale ou partielle. Par contre, pour une amplitude de déformation de 21,4%, le module élastique mesuré à faible amplitude de déformation (0,2%) continue de diminuer indiquant que la chute du module élastique n'est plus réversible.

Un système plus compliqué, la pâte à biscuit "Petit-Beurre" a été étudiée par Charun et al. (Charun et al., 1997). La pâte à biscuit considérée est composée d'eau (16-23% sur une base massique de farine), de farine, de matières grasses (18%), de sucre (35%) et de levure (2,4%), et bien que plus complexe que la pâte de farine de blé précédemment considérée présente toutefois de nombreuses similitudes avec cette dernière. Ainsi, des balayages en déformation mettent en évidence une zone linéaire très étroite (pour des amplitudes de déformation inférieures à 0,2%) et des balayages en fréquence un caractère de gel, marqué par un module élastique supérieur au module visqueux pour toutes les fréquences considérées. La viscosité complexe suit une loi de puissance, l'indice valant 0,29. Enfin, des boucles en balayage en déformation à pulsation ω=1 rad/s montrent une chute des modules d'environ 60% pour une amplitude maximale atteinte égale à 0,8, illustrant ainsi le caractère thixotrope de la pâte.

CHAPITRE II
MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Dans ce chapitre seront présentés d'une part les fluides étudiés, et d'autre part les rhéomètres et tests rhéométriques employés.

2.1 Matériaux

Les deux suspensions étudiées ("100% arachides" et "crémeux") sont du beurre d'arachides produit par une société commerciale. Les suspensions sont semblables en ce qui concerne le fluide suspensif (huile d'arachides) et les particules (particules d'arachides solides), et diffèrent par la présence ou non d'additifs.

2.1.1 Fluide suspensif

Pour produire du beurre d'arachides, les arachides sont rôties puis broyées. Au cours du broyage, les arachides produisant de l'huile (le milieu suspensif) et des particules solides, le tout formant alors une suspension concentrée. Le fluide suspensif est de l'huile d'arachides, qui peut être recueillie si on laisse la suspension non stabilisée reposer suffisamment longtemps. Il se forme alors une couche d'huile au dessus du pot, résultant de la sédimentation des particules solides. On a prélevé une partie de ce liquide et déterminé ses propriétés physiques. Le fluide suspensif est newtonien. Sa viscosité a été mesurée sur l'ARES, en géométrie double Couette (pour des descriptions de cette géométrie, voir 2.2.3) pour des taux de cisaillement de 1 à100 s^{-1}, à une température de 24°C, vaut 69 mPa.s et est semblable à celle obtenue pour une huile d'arachides commerciale. La densité du milieu suspensif a été mesurée et vaut 0,89 g/mL.

2.1.2 Particules solides

Les particules solides sont obtenues au moment du broyage des arachides. Ces particules ont été analysées au microscope optique et électronique (cf. chapitre 3). Elles présentent une faible dispersité (1,7) et sont d'après les clichés de microscopie électronique d'aspect sphérique. Le diamètre moyen en volume vaut 6,6 µm.

2.1.3 Type "100% arachides"

La première suspension étudiée est commercialisée sous le nom "100% arachides", dénomination que nous conserverons par la suite. Le "100% arachides" ne contient que des particules d'arachides solides en suspension dans de l'huile d'arachides. A ce titre, il constitue le système physique le plus simple (la suspension pure sans aucun additif). Cette suspension non stabilisée est instable: au bout de quelques jours, une séparation intervient et une couche d'huile se forme à la surface du pot.

2.1.4 Type "crémeux"

La deuxième suspension étudiée – la suspension pour laquelle les problèmes de texture se posent et qui est à ce titre à l'origine de ce travail – est commercialisée sous le nom de "crémeux". Au cours de la production du "crémeux", divers ingrédients sont ajoutés: un stabilisant (huile végétale) utilisé pour prévenir la séparation observée avec le "100% arachides", et en quantité moindre du sel et du sucre.

2.2 Rhéomètres et géométries employés

Au cours de cette étude, trois rhéomètres ont été employés. Les rhéomètres sont classiquement subdivisés en deux catégories, à savoir rhéomètre à contrainte imposée et rhéomètre à déformation imposée, suivant leur fonctionnement.

2.2.1 Rhéomètres à contrainte imposée

Comme leur nom l'indique, les rhéomètres à contrainte imposée imposent au matériau étudié une contrainte (un couple) et mesurent la déformation résultante. Les fonctions rhéologiques sont alors calculées suivant la géométrie employée. Deux rhéomètres à contrainte imposée furent employés dans cette étude, le SR-5000 de la compagnie Rheometric Scientific et le CSM de Bohlin. L'avantage du CSM est de fournir pour des expériences en oscillatoire les signaux enregistrés de déformation, alors que le SR-5000 ne fournit que les modules élastiques et

visqueux G' et G" qui représentent la première harmonique du signal enregistré de déformation et sont obtenus après décomposition du signal par transformée de Fourier.

2.2.2 Rhéomètres à déformation imposée

Les rhéomètres à déformation imposée permettent de contrôler la déformation ou le taux de cisaillement appliqué à l'échantillon. Par mesure du couple (contrainte) résultant, on peut calculer les fonctions rhéologiques du matériau. L'appareil à déformation imposée utilisé au cours de cette étude fut l'ARES de la compagnie Rheometric Scientific.

2.2.3 Géométries employées

Au cours de cette étude, deux géométries furent employées: la géométrie plaques parallèles et la géométrie double Couette.

Géométrie plaques parallèles

La géométrie plaques parallèles consiste en deux plaques circulaires parallèles de diamètre 25 mm. Le produit est installé entre les deux plaques et l'entrefer est ajusté à la valeur désirée. La géométrie plaques parallèles fut utilisée ici à cause du glissement présent dans ces suspensions. Le glissement fut fortement atténué par utilisation de plateaux rugueux consistant en des feuilles de papier sablé collé aux plaques parallèles (cf. chapitre 4). D'autres géométries (Couette ou cône plan) ne présentent pas cette facilité d'utilisation avec des plateaux rugueux et ne furent donc pas considérées sauf exception. L'inconvénient de la géométrie plaques parallèles est de ne pas offrir un taux de cisaillement constant dans tout l'échantillon. En effet, si l'on suppose que la plaque supérieure est mobile animée d'une vitesse angulaire Ω, si H désigne la taille de l'entrefer, et en prenant comme origine pour la coordonnée z la plaque inférieure, la vitesse locale du fluide est donnée par:

$$v_\theta = r\Omega\frac{z}{H} \qquad (2\text{-}1)$$

Le taux de cisaillement correspondant dépend de la distance r par rapport à l'axe de rotation et est donné par:

$$\dot{\gamma}_{z\theta} = \frac{\partial v_\theta}{\partial z} = \frac{r}{H}\Omega \qquad (2\text{-}2)$$

Un autre inconvénient de cette géométrie est la tendance que peuvent avoir certains échantillons à migrer hors des plaques parallèles, et ce même à des taux de cisaillement relativement faibles (Macosko, 1994).

En présence de phénomènes thixotropes (dépendance de la viscosité en fonction non plus du seul taux de cisaillement, mais aussi de l'état de structure du matériau, donc du temps), un soin tout particulier doit être accordé au chargement de l'échantillon. En effet, cette étape introduit une déformation supplémentaire difficilement contrôlable avant même le début du test. En vue de s'assurer une reproductibilité optimale, on prend soin de mener cette étape suivant une procédure clairement définie, pouvant être facilement reproductible, et minimisant les déformations subies par le fluide. Suivant cette procédure, l'échantillon est installé entre les plaques du rhéomètre, l'écart entre les plateaux étant ensuite porté à une valeur légèrement supérieure (de quelques centaines de micromètres) à la valeur désirée. Puis, l'excès de matériau est retiré de la surface libre à l'aide d'une spatule et l'espacement entre les plaques est ensuite ajusté à la valeur désirée. Cette procédure de chargement a été adoptée pour tous les tests en géométrie plaques parallèles.

Géométrie double Couette

Cette géométrie fut utilisée pour obtenir avec une bonne précision la viscosité de l'huile d'arachides et des suspensions diluées dont il est question dans le chapitre 3. Dans la géométrie double Couette, le fluide est contenu dans un espace annulaire de profondeur 50 mm, de diamètres intérieur 38 mm et extérieur 44 mm, et l'écoulement a lieu des deux côtés d'un cylindre de diamètre intérieur 40 mm et extérieur 42 mm. A déformation imposée, on mesure la différence de couple exercé sur cette surface. A titre de comparaison, en géométrie Couette, on mesure le couple exercé sur une surface cylindrique le fluide ne se trouvant que d'un seul côté de la surface. Cette différence entre les deux géométries explique la très bonne précision des

mesures effectuées avec la géométrie double Couette. Notons que la géométrie Couette ou double Couette est plus adaptée pour des fluides à faible tension interfaciale, et que dans cette géométrie, les problèmes de migration du fluide à l'extérieur du rhéomètre ne se posent pas, le fluide étant maintenu à l'intérieur du rhéomètre par gravité.

2.3 Tests rhéologiques menés

Les différents tests rhéologiques menés peuvent être classés suivant deux types, selon la nature de la stimulation (contrainte ou déformation). Ainsi, un premier type de tests étudie le régime transitoire et permanent. La contrainte (ou la déformation) imposée est alors constante. On parle de tests en régime transitoire. Dans le cas où la stimulation (contrainte ou déformation) est sinusoïdale, on parle de régime oscillatoire.

2.3.1 Régime transitoire

Expériences d'accroissement de contraintes

On définit une expérience d'accroissement de contraintes comme suit :

$$\begin{aligned} &\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_{\infty}\, h(t) \\ &\begin{cases} h(t) = 0 \text{ si } t < 0 \\ h(t) = 1 \text{ si } t \geq 0 \end{cases} \end{aligned} \qquad (2\text{-}3)$$

où $\dot{\gamma}_{\infty}$ représente le gradient de vitesse constant appliqué lorsque t>0 et h(t) la fonction saut unitaire, nulle pour des temps négatifs et égale à 1 sur la durée du test.

La contrainte est alors fonction du temps, et classiquement, on définit:

$$\eta^{+}(t,\dot{\gamma}_{\infty}) = -\frac{\sigma(t)}{\dot{\gamma}_{\infty}} \qquad (2\text{-}4)$$

L'évolution de la viscosité en fonction du temps renseigne sur la réponse du matériau au gradient de vitesse appliqué. Sauf mention contraire, les expériences d'accroissement de

contrainte présentées dans ce chapitre ont été menées sur un rhéomètre à déformation imposée (modèle ARES de la compagnie Rheometric Scientific), en géométrie plaques parallèles (pour un diamètre des plaques de 25 mm), à différentes tailles d'entrefer.

Expériences de fluage

On définit une expérience de fluage comme suit:

$$\sigma(t) = \sigma_\infty h(t) \tag{2-5}$$

où h(t) est la fonction saut définie précédemment et σ_∞ la contrainte appliquée à partir du temps t=0. On enregistre la déformation en fonction du temps. On définit la compliance *J(t)* du fluide comme suit:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_\infty} \tag{2-6}$$

Boucles de thixotropie ("thixotropic loop")

La thixotropie est définie comme la chute de la viscosité au cours du temps sous l'effet d'un taux de cisaillement constant. La viscosité retrouve partiellement ou totalement son niveau initial une fois le cisaillement cessé suivant une cinétique généralement complexe. Les boucles de thixotropie sont un des tests les plus simples utilisés pour mettre en évidence la thixotropie d'un produit (Barnes, 1998, Greener et Connely, 1986). Au cours d'une telle expérience, le taux de cisaillement appliqué au matériau est augmenté linéairement d'une valeur nulle à une valeur maximale, puis ramenée à une valeur nulle sur une même durée de temps. On définit la boucle de thixotropie comme suit ($\ddot{\gamma}_0$ représente la dérivée seconde - constante lors de ce test – de la déformation, et $2t_0$ la durée du test):

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = \ddot{\gamma}_0 t \text{ si t} \in [0, t_0] \\ \dot{\gamma} = \ddot{\gamma}_0 (2t_0 - t) \text{ si } t \in [t_0, 2t_0] \end{cases} \quad (2\text{-}7)$$

Les boucles de thixotropie présentent le défaut de faire varier en même temps le taux de cisaillement et le temps, deux facteurs influençant l'état de structure du matériau, donc sa viscosité. Elles restent toutefois fort efficaces pour caractériser la thixotropie d'un matériau. Classiquement, dans le cas d'un matériau thixotrope, la viscosité mesurée au "deuxième passage" (c'est à dire pour des taux de cisaillement décroissants) est inférieure à celle mesurée au "premier passage" (taux de cisaillement croissants). L'aire sous la courbe (différence entre ces deux valeurs de la viscosité pour le même taux de cisaillement) est donc une indication du caractère thixotrope du matériau.

2.3.1 Régime oscillatoire

On peut aussi imposer une stimulation (contrainte ou déformation) sinusoidale. On parle alors de régime oscillatoire. Dans le cas d'une expérience à déformation imposée (l'analyse est la même pour une expérience à contrainte imposée), le taux de cisaillement imposé est donné par:

$$\dot{\gamma}(t) = \mathrm{Re}\left[\dot{\gamma}^0 e^{i\omega t}\right] \quad (2\text{-}8)$$

Dans le cas où la réponse du matériau est linéaire, le signal de contrainte obtenu est sinusoïdal de même pulsation ω, mais déphasé par rapport au taux de cisaillement:

$$\sigma(t) = \mathrm{Re}\left[\sigma^0 e^{i\omega t}\right] \quad (2\text{-}9)$$

La viscosité complexe η* est alors définie par:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = -\frac{\sigma^0}{\dot{\gamma}^0} \quad (2\text{-}10)$$

On peut aussi définir le module complexe G* et les modules élastiques et visqueux G' et G" comme suit:

$$G^* = \omega(\eta'' + i\eta') = G' + iG'' \quad (2\text{-}11)$$

De cette formule, et de l'équation (2.10) on tire les relations entre les modules élastiques et visqueux et les parties réelles et complexes de la viscosité complexe, soit: G'=ωη" et G"=ωη'. Ces deux modules, utilisés pour caractériser un matériau, sont liés à la structure moléculaire du

système étudié (Ferry, 1980) et ont une signification en terme énergétique. Ainsi G' renseigne sur l'énergie élastique emmagasinée de façon réversible au sein du matériau et G" est reliée à l'énergie dissipée au sein du matriau (Ganeriwala et Rotz, 1987). On définit aussi un angle de perte δ, donné par:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \qquad \text{(2- 12)}$$

Notons que δ représente le déphasage entre la contrainte et la déformation et vaut 0 pour un matériau purement élastique (la contrainte et la déformation sont proportionnels selon la loi de Hooke) et $\frac{\pi}{2}$ pour un matériau purement visqueux (la contrainte et le taux de déformation sont alors proportionnels selon la loi de Newton). L'analyse précédente suppose toutefois une réponse linéaire du matériau, pour laquelle le signal enregistré (déformation ou contrainte) est sinusoidale de même pulsation que la "stimulation" (contrainte ou déformation). Dans le cas d'une réponse non linéaire (pour laquelle le signal enregistré comporte des harmoniques autres que la fondamentale), pour une déformation sinusoïdale donnée par $\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$, la contrainte enregistrée a la forme générale suivante:

$$\sigma(t) = \gamma_0 \sum_n \left(G_n' \sin n\omega t + G_n'' \cos n\omega t \right) \qquad \text{(2- 13)}$$

Les valeurs G' et G" donnés par les appareils de mesure correspondent à la composante en phase et en quadrature de phase de la première harmonique du signal enregistré, soit avec les notations de l'équation (2.13), G'_1 et G''_1. Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution et ne reflètent plus de façon aussi claire que dans le cas d'une réponse linéaire les caractères élastiques et visqueux du matériau (Onogi, 1970, Komatsu, 1973). Le module visqueux G" (G''_1) conserve une signification physique et l'énergie dissipée sur un cycle E_d s'écrit (Ganeriwala et Rotz, 1987), cette formule restant valable pour une réponse non linéaire du matériau:

$$E_d = \int_{cycle} \sigma d\gamma = \pi G'' \gamma_0^2 \qquad \text{(2- 14)}$$

Les autres modules sont liés à l'énergie emmagasinée de façon réversible sous forme d'énergie élastique (Ganeriwala et Rotz, 1987).

Il a été démontré (Christensen, 1982) à partir de considérations énergétiques que seules les harmoniques impaires étaient présentes dans le signal enregistré. Et en effet, plusieurs études sur des matériaux non linéaires (dispersions de noir de carbone notamment) ont démontré que les signaux enregistrés ne comportaient que des harmoniques impaires (Onogi et al., 1970, Komatsu

et al., 1973). Les seuls cas où des harmoniques paires ont été observés semblent être des cas de glissement (Graham, 1995, Reimers et Dealy, 1996, Hatzikirakos et Dealy, 1991).

CHAPITRE III
ANALYSE MORPHOLOGIQUE ET CARACTÉRISATION DES SUSPENSIONS

3.1 Introduction

Le mode de production du beurre d'arachides (les arachides sont broyées, produisant un mélange liquide qui ensuite évolue pour donner le produit final, "100% arachides" ou "crémeux", selon que l'on procède ou non à l'ajout d'additifs) et son comportement rhéologique (comportement non-newtonien, existence d'une contrainte seuil, thixotropie) semblent favoriser l'hypothèse d'une suspension concentrée de particules solides interactives.

Cette hypothèse a été vérifiée par diverses expériences dont les résultats sont présentés dans ce chapitre. Les résultats de caractérisation de la suspension exposés ci-après concernent le diamètre des particules (d_N= 3,89 µm, d_V= 6,63 µm), la polydispersité de la distribution (1,7), la mesure de la viscosité (70 mPa.s à 24 °C) du milieu suspensif (huile d'arachides), et la fraction volumique ϕ des particules en solution (aux environs de 0,6).

Il est à noter que les résultats concernant les clichés au microscope optique et électronique ont été obtenus à partir de "crémeux". Or, le même broyeur étant utilisé pour les deux suspensions étudiées ("crémeux" et "100% arachides"), ces résultats sont aussi valables pour le "100% arachides". Toutefois, la fraction volumique peut différer entre les deux systèmes, à cause de la présence d'additifs qui modifie le rapport du volume de solides au volume total.

3.2 Obtention du diamètre des particules

Afin de déterminer le diamètre moyen des particules en suspension, on procède à une analyse statistique sur un grand nombre (350) de particules. L'expérience décrite ci-après fut réalisée deux fois.

Dans le but d'obtenir des clichés au microscope optique qui seront ensuite traités à l'analyseur d'images, on réalise une solution à partir de "crémeux" dilué 20 fois dans de l'huile d'arachides achetée dans le commerce (rapport 1:20 en volume). Des clichés semblables à celui de la figure 3.1 sont pris de cette solution au microscope optique.

Il est à noter que des mélanges ont aussi été réalisés à partir de la suspension pure ("100% arachides"). On ne fait pas de différence entre ces clichés et ceux d'échantillons obtenus à partir

de "crémeux". Cette observation prouve que les "gouttes" observées sur les clichés sont des particules solides et non, comme on aurait pu le penser, des gouttes de stabilisant formant une émulsion dans la matrice d'huile et valide le choix du produit ("crémeux") pour l'étude statistique des particules.

Chaque expérience nécessite environ 350 particules, soit environ 7 clichés semblables à la figure 3.1. Ces particules sont analysées, c'est-à-dire que l'on détermine pour chacune son diamètre, en la supposant sphérique. On obtient ensuite les diamètres moyens d_N, d_A et d_V, selon que l'on pondère la moyenne par le nombre, l'aire ou le volume des particules. Il est à noter que ces résultats se basent sur l'hypothèse de particules *sphériques*. Il serait donc nécessaire, bien que ceci ne fut pas fait au cours de cette étude, de déterminer l'anisotropie de la distribution, c'est à dire l'écart de la forme des particules par rapport à une sphère. On remarque toutefois que les clichés obtenus au microscope électronique (clichés 3.2 et 3.3) accréditent l'hypothèse de particules de forme sphérique.

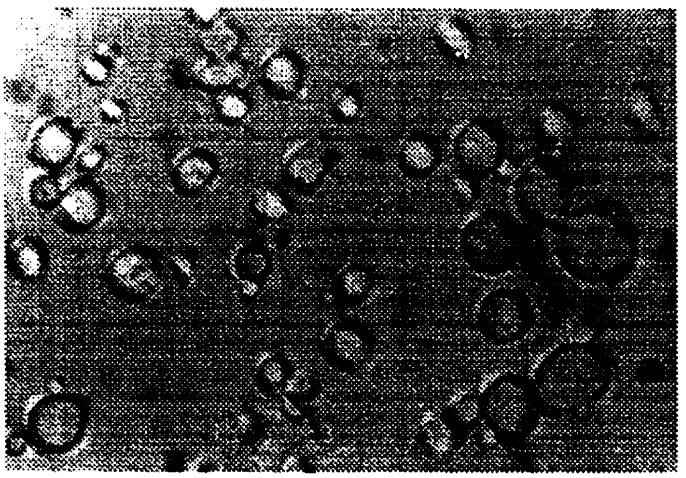


Figure 3.1: Cliché de particules vues au microscope optique (grossissement 100 fois, dilution 1:20 en volume).

Les résultats obtenus pour les deux séries de mesures et les détails des calculs donnés ci-dessous sont en accord avec les clichés obtenus par microscopie électronique (figures 3.2 à 3.4).

3.2.1 Obtention de d_N

Pour chaque particule, connaissant l'aire du disque équatorial (le disque visible sur les clichés), on en déduit son diamètre. Le diamètre moyen d_N est obtenu en faisant la moyenne arithmétique des diamètres des particules. On trouve, pour la première et la deuxième série de mesures, respectivement, 3,93 µm et 3,89 µm.

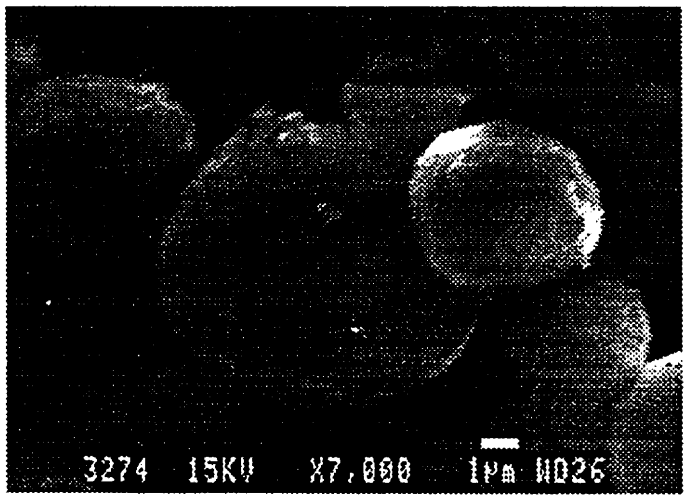


Figure 3.2: Cliché de particules vues au microscope électronique (grossissement 7000 fois).

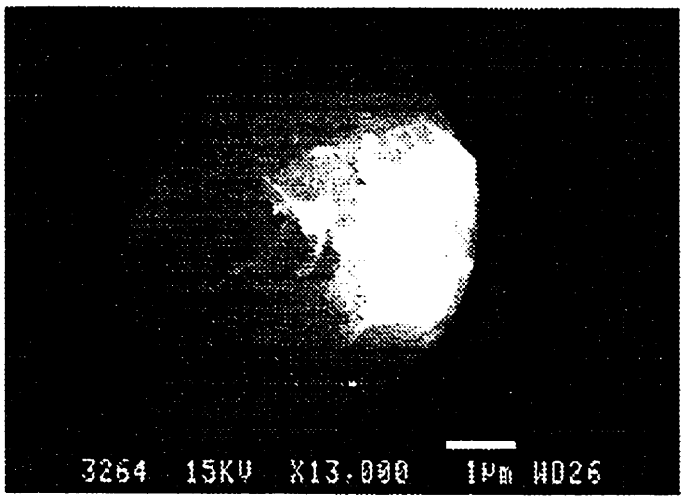


Figure 3.3: Cliché de particule vue au microscope électronique (grossissement 13000 fois).

3.2.2 Obtention de d_A

Le diamètre moyen pondéré par l'aire d_A s'obtient en effectuant une moyenne dans laquelle chaque diamètre est pondéré par l'aire de la particule en question. La formule utilisée est la suivante, où d_i représente le diamètre de la particule i et A_i sa surface, la sommation s'effectuant sur toute la distribution:

$$d_A = \frac{\sum_i d_i A_i}{\sum_i A_i} \qquad (3\text{-}1)$$

On obtient respectivement pour les deux séries de mesures 5,69 µm et 5,95 µm.

3.2.3 Obtention de d_V

Le calcul de d_V est similaire à celui de d_A, la pondération s'effectuant cette fois par le volume de la particule. Ainsi, d_V s'obtient par la formule suivante où d_i représente le diamètre de la particule i et V_i son volume, la sommation s'effectuant sur toute la distribution:

$$d_V = \frac{\sum_i d_i V_i}{\sum_i V_i} \qquad (3\text{-}2)$$

On obtient, respectivement pour les deux distributions 6,48 µm et 6,78 µm. On remarque que d_V est supérieur à d_A, lui-même supérieur à d_N. Ceci est dû au fait que les pondérations par le nombre, l'aire ou le volume accordent (dans cet ordre) une importance croissante aux particules de plus grand diamètre.

Par la suite, on prendra comme diamètre moyen des particules la moyenne des deux diamètres en volume, soit 6,63 µm. En effet, pour la compréhension du comportement rhéologique d'une suspension, c'est le diamètre en volume qui est le plus pertinent. Ceci se base sur le fait que dans un amas de particules de tailles différentes, le comportement de l'ensemble est déterminé par les particules les plus volumineuses. Le diamètre en volume, accordant un poids prépondérant aux particules de plus grande taille est donc le paramètre qu'il convient d'utiliser pour la description du comportement rhéologique d'une suspension. Bien entendu, cette approximation est d'autant meilleure que la répartition des particules est étroite.

La partie ci-après présente les résultats concernant la distribution des diamètres (polydispersité et histogramme de la répartition).

3.2.4 Polydispersité et histogramme de la répartition

Polydispersité

Pour des particules monodisperses, d_N, d_A, et d_V sont égaux. L'écart entre ces valeurs est donc une indication de la déviation par rapport à une répartition uniforme des diamètres. Il est convenu d'appeler polydispersité le rapport d_V/d_N (supérieur ou égal à 1). On calcule la polydispersité de cette répartition, pour les deux séries de mesures. On trouve respectivement 1,65 et 1,74.

Histogramme de la répartition

On présente les résultats sous forme d'histogramme, dans la figure 3.5. On représente le diamètre en abscisse et en ordonnée la fraction des particules dont la valeur est comprise entre l'abscisse correspondante et l'abscisse immédiatement inférieure (la graduation s'effectue de 0.5 µm en 0.5 µm). Ainsi une valeur de la fréquence de 4 pour le point "7 µm" signifie que sur la distribution considérée, 4% des particules ont leur diamètre compris entre 6.5 et 7 µm.
Classiquement, l'aire sous la courbe représente la proportion de particules dont le diamètre est compris entre les deux bornes d'intégration. Les deux distributions donnent des résultats semblables et l'on calcule que 50% des particules ont leur diamètre inférieur à 5 µm, alors que moins de 5% des particules ont un diamètre supérieur à 9 µm. La répartition cumulative des diamètres est donnée dans la figure 3.6.

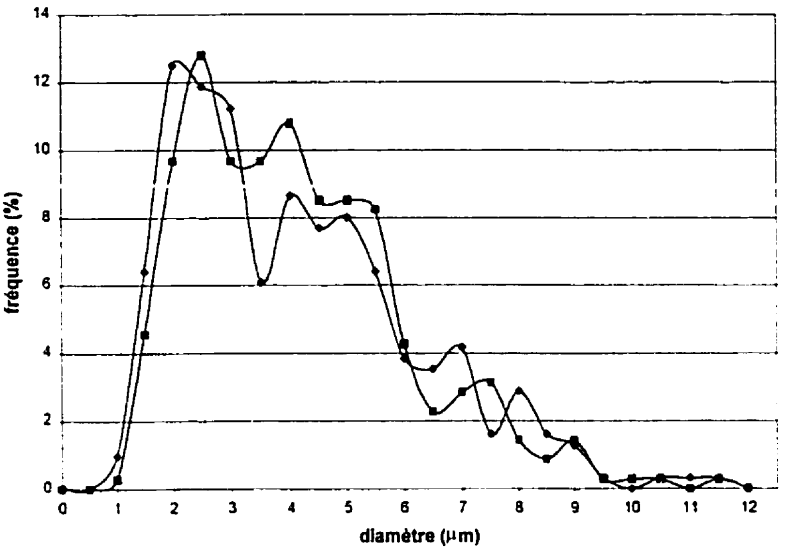


Figure 3.5: Histogramme de la répartition des diamètres (comparaison de deux séries de mesures).

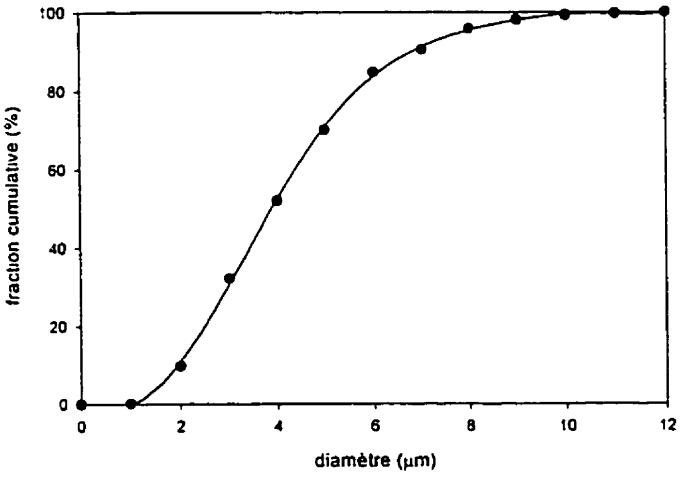


Figure 3.6 Répartition cumulative des diamètres des particules.

3.3 Estimation de la fraction volumique ϕ

Une fois connus les diamètres moyens et l'allure de la répartition, un paramètre important pour caractériser le produit est ϕ, fraction volumique occupée par les solides. Trois approches ont été employées pour déterminer la fraction volumique, dont deux furent couronnées de succès. La première méthode a fait usage des clichés obtenus en microscopie optique. La fraction volumique fut estimée à partir du rapport sur les clichés des aires occupées par les particules solides et le milieu suspensif. La seconde méthode a consisté à séparer les deux phases de la suspension (solide, liquide). Ainsi, accédant au volume de milieu suspensif (huile d'arachides), on a pu déterminer la fraction volumique des solides en solution. La troisième méthode a consisté à diluer la suspension pure ("100% arachides") jusqu'à obtenir un comportement newtonien, et de là, à partir de la mesure de la viscosité relative, déduire la fraction volumique de la solution ainsi obtenue à l'aide de modèles comme ceux d'Einstein (1911), de Maron et Pierce (1956) ou de Krieger et Dougherty (1959). Connaissant la dilution, cette fraction volumique est aisément reliée à celle de la suspension de départ. Des trois méthodes utilisées, seules les deux dernières ont donné des résultats acceptables pour la fraction volumique. Il est à noter toutefois que les écarts obtenus entre les deux méthodes (on trouve pour la fraction volumique 0,4 ou 0,6 suivant la méthode employée) sont importants.

3.3.1 Calcul de ϕ à partir des clichés de microscope optique

Une première méthode a consisté à calculer le rapport ϕ à partir du rapport de l'aire occupée par les particules sur les clichés à l'aire du milieu suspensif. Il est à noter que si on peut égaler le rapport des aires au rapport des volumes pour des particules cylindriques, pour des particules sphériques et a fortiori pour des particules de taille quelconque, cette relation est loin d'être évidente. Or, on montre qu'une fois prises en compte les corrections statistiques dues à la forme des particules, cette approximation est encore valable. Une telle méthode a été employée dans notre cas. On a obtenu les fractions volumiques des solutions diluées, et connaissant la dilution, déduit les fractions volumiques de la suspension initiale. Les résultats obtenus allaient de 0,5 à 0,9. La méthode a donc été rejetée, considérée comme inapplicable dans notre cas.

3.3.2 Calcul de ϕ par séparation des solides et du milieu suspensif

On procède donc autrement pour obtenir la fraction volumique. La méthode choisie consiste à extraire l'huile du produit et à obtenir le volume de matière sèche contenue dans un volume connu de produit, pour en déduire ensuite la fraction volumique. L'expérience est menée deux fois, sur deux échantillons différents, avec des résultats comparables. Un volume de 5 mL de "crémeux" est pesé et dilué dans 80 mL d'acétone (bon solvant pour l'huile d'arachides contenu dans le produit). On laisse décanter le mélange deux heures et on retire la phase liquide avec une pipette, en prenant soin de ne pas prélever trop de matière solide lors de l'opération. La décantation est répétée trois à quatre fois, ce qui représente un volume total de 250 à 300 mL d'acétone pour un volume initial de cinq millilitres de "crémeux". A la dernière décantation, une fois le liquide retiré, on place la phase "solide humide" dans une étuve à 50°C pendant 24 heures. Le résidu solide est ensuite pesé. Connaissant la masse initiale de l'échantillon, on déduit la masse d'huile extraite par ce procédé. On prend comme densité de l'huile extraite celle d'une huile d'arachides achetée dans le commerce et on déduit ainsi le volume d'huile extrait, et partant le volume de phase solide restant dans le becher, à l'issue du procédé. Dans le cas du "crémeux", cette partie solide est constituée de particules solides d'arachides, et de tout autre composant solide ajouté lors du procédé non soluble dans l'acétone. La proportion de ces composants par rapport aux arachides étant faible, on peut considérer que le volume obtenu par cette méthode et le volume des particules solides d'arachides est assez voisin. Cette simplification étant faite, on obtient la fraction volumique, connaissant le volume initial de l'échantillon. Une fois les calculs faits, on trouve pour la fraction volumique des valeurs aux environs de 35% (33 et 37% respectivement pour chacune des expériences).

3.3.3 Calcul de ϕ par dilution et mesure de la viscosité relative

La troisième méthode, plus indirecte, s'est appuyée sur l'hypothèse suivante: la suspension pure ("100% arachides") est non newtonienne (pour des détails sur le comportement rhéologique de la suspension, on renvoie le lecteur aux chapitres 4 et 5) du fait des interactions entre les particules solides. En effet, des modèles ont été proposés (Einstein, 1911, Maron et Pierce, 1956, Krieger et Dougherty, 1959) pour des particules non interactives et prédisent un comportement newtonien pour de tels systèmes. Ces modèles sont présentés ci-après et relient la viscosité

relative η_r (rapport de la viscosité de la suspension à celle du milieu suspensif) à ϕ, fraction volumique des solides dans la suspension. ϕ_m représente la fraction volumique maximale (prise égale à 0,68 pour un empilement cubique centré de sphères dures monodisperses). Il est à noter que dans le modèle de Krieger et Dougherty, $[\eta]$ représente la viscosité intrinsèque du milieu (prise ici égale à la valeur prédite par le modèle d'Einstein, soit 2,5).

Tableau 3.1 Différents modèles de suspensions donnant la viscosité relative en fonction de la fraction volumique en solides, ϕ.

Einstein (1911)	$\eta_r = 1 + 2{,}5\phi$
Maron et Pierce (1956)	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$
Krieger et Dougherty (1959)	$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m}$

La démarche suivie a consisté à diluer le "100% arachides" avec de l'huile d'arachides achetée dans le commerce jusqu'à obtenir un comportement newtonien. Une dilution par un facteur 5 ne s'avère pas suffisante pour obtenir un comportement non Newtonien. Par contre, une dilution par un facteur 10 donne une suspension newtonienne, de viscosité plus élevée que le milieu suspensif, conformément aux prédictions des modèles. Ensuite, pour chaque modèle (sauf celui d'Einstein qui ne s'applique que pour des fractions volumiques inférieures à 0,01), on a calculé, connaissant la viscosité relative, la fraction volumique de la suspension. Connaissant la dilution, on remonte ensuite aisément à la fraction volumique de la solution de départ. Vue la forte dépendance de la viscosité avec la fraction volumique, un soin tout particulier a été accordé à la précision des mesures. Les viscosités des différents systèmes (suspensions et milieu suspensif) ont donc été mesurées sur appareil Rheometric Scientific ARES à déformation imposée en géométrie double Couette. Pour une description de cette géométrie, on renvoie le lecteur au chapitre 2. De plus, au cours de ces expériences, la température est maintenue constante à 24°C par le bain du rhéomètre. Il est à noter que le contrôle en température est très efficace; au cours d'une même mesure, les écarts relatifs ne dépassent pas 0.5%. Les mesures ont été effectuées

deux fois sur chaque échantillon, et pour chaque système (huile ou suspension diluée), deux échantillons différents ont été testées. Pour chaque expérience, les écarts entre le maximum et le minimum des mesures ont été calculés et n'excèdent pas 5% de la valeur moyenne, validant a posteriori le choix des conditions expérimentales. De plus, pour chaque système testé, les écarts relatifs (rapport de la différence entre le maximum et le minimum obtenus au cours des différentes mesures sur la valeur moyenne) n'excèdent pas 2%. Les résultats sont portés dans la Figure 3.7.

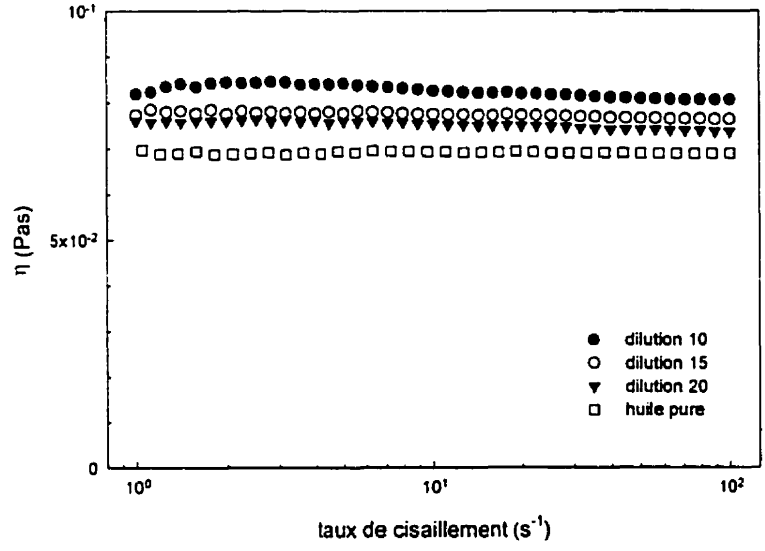


Figure 3.7: Comparaison des viscosités des suspensions diluées et de l'huile (Mesures effectuées sur l'ARES, en géométrie double Couette, à une température de 24°C).

Le tableau ci-dessous donne les valeurs moyennes des viscosités obtenues pour les différents systèmes. Les systèmes sont représentés par le facteur de dilution nécessaire pour les obtenir à partir de la suspension pure ("100% arachides"). A titre d'exemple, un facteur de dilution de 10 indique que 1 volume de "100% arachides" a été dilué dans 9 volumes d'huile pour obtenir le système correspondant. La valeur "∞" pour le facteur de dilution correspond à l'huile pure.

Tableau 3.2 Mesures de viscosité pour diverses dilutions. (Mesures effectuées sur l'ARES, en géométrie double Couette, à température de 24°C).

Facteur de dilution	Viscosité (η, mPa.s)	Viscosité relative (η_r)
∞	69,05	1
20	74,8	1,08
15	78	1,13
10	82,5	1,19

Connaissant ensuite la viscosité relative, et supposant une valeur constante de ϕ_m égale à 0,68 (on discutera plus loin des conséquences du choix de ϕ_m), on est capable de calculer – dépendamment du modèle choisi – la fraction volumique de la suspension pure. La valeur de la fraction volumique dépend donc de la viscosité relative mesurée pour la suspension et du modèle utilisé. Les diverses valeurs calculées pour la fraction volumique sont portées dans le tableau suivant, dans lequel les colonnes se rapportent aux modèles utilisés pour le calcul de la fraction volumique, et les lignes au système considéré (représenté ici par le facteur de dilution)

Tableau 3.3 Fractions volumiques prédites par l'application des modèles de Maron-Pierce et Krieger-Dougherty pour chacune des suspensions étudiées.

Facteur de dilution	Maron-Pierce	Krieger-Dougherty
10	0,57	0,66
15	0,6	0,7
20	0,51	0,6

Il est à noter que l'on n'a pas présenté les résultats correspondants au modèle d'Einstein. En effet ce dernier ne s'applique qu'à de très faibles fractions volumiques (Carreau et al., 1997), inférieures à 0,01. Cette valeur étant supérieure aux fractions volumiques considérées ici, le modèle ne s'applique pas. Toutefois, on peut noter que l'application du modèle d'Einstein au calcul de la viscosité relative de la suspension la plus diluée (facteur de dilution de 20) donnerait une valeur de ϕ de 0,66. Dans le tableau 3.3, les résultats ont été obtenus pour une valeur de la

fraction volumique maximale de 0,68. Or, la fraction volumique maximale dépend des particules considérées (notamment de la polydispersité) et du type d'empilement au sein de la suspension (cf. chapitre 1). Dans les tableaux 3.4 et 3.5, on présente la valeur moyenne sur les trois mesures correspondant aux trois dilutions de la fraction volumique calculée respectivement par les modèles de Maron-Pierce et de Krieger-Dougherty, suivant la valeur de ϕ_m adoptée. Les valeurs de ϕ_m adoptées sont de 0,52, 0,62, 0,68 et 0,74 et correspondent respectivement à un arrangement cubique, aléatoire, cubique centré ou hexagonal de particules sphériques monodisperses (Jeffrey et Acrivos, 1976, Tsenoglou, 1990). Dans le cas d'une répartition polydisperse et connaissant la distribution des particules, on peut calculer la fraction volumique maximale, à partir des valeurs de ϕ_m pour une répartition monodisperse de particules. Cette approche a été adoptée par Polinski et al. (Polinski et al., 1988b) pour calculer la valeur de fraction volumique maximale de suspensions polydisperses, à partir de considérations développées par Ouchiyama et Tanaka (Ouchiyama et Tanaka, 1984). Toutefois, au vu de la faible valeur de la polydispersité (1,7, cf. 3.2.4), nous avons négligé l'influence de cette dernière sur la fraction volumique maximale et adopté les valeurs correspondant à une répartition monodisperse.

Tableau 3.4: Fraction volumique moyenne (sur les 3 dilutions) obtenue par le modèle de Maron-Pierce, pour différentes valeurs de ϕ_m.

ϕ_m	0,52	0,62	0,68	0,74
ϕ calculé	0,43	0,51	0,57	0,61

Tableau 3.5: Fraction volumique moyenne obtenue par le modèle de Krieger-Dougherty, pour différentes valeurs de ϕ_m.

ϕ_m	0,52	0,62	0,68	0,74
ϕ calculé	0,65	0,65	0,66	0,66

Le Tableau 3.5 appelle plusieurs remarques. Tout d'abord, pour deux valeurs de la fraction volumique maximale (0,52 et 0,62), la fraction volumique calculée (aux alentours de 0,65) est

supérieure à la fraction volumique maximale, absurdité du point de vue physique étant donnée la définition de la fraction volumique maximale qui exige que les fractions volumiques restent inférieures à ϕ_m. Or, la valeur de fraction volumique dans le Tableau 3.5 est, à ϕ_m donnée, la moyenne des trois fractions volumiques pour la suspension non stabilisée (correspondant chacune à une dilution donnée) calculées à partir de la mesure de la viscosité relative des suspensions et de l'application du modèle de Krieger-Dougherty. Dans le cas où l'on prend comme valeur de ϕ_m la valeur 0,52, on trouve par application du modèle de Krieger-Dougherty pour chacune des dilutions (1:10, 1:15, 1:20) des fractions volumiques respectives de 6,5 10^{-2}, 4,7 10^{-2} et 3 10^{-2}. Ces valeurs sont bien inférieures à 0,52. Toutefois, en prenant en compte le facteur de dilution des suspensions, on obtient des valeurs de fractions volumiques respectives pour la suspension stabilisée de 0,65, 0,7 et 0,6 – la moyenne étant la valeur portée dans le Tableau 3.5. Ces valeurs sont toutes supérieures à la valeur de ϕ_m de 0,52 adoptée pour la calcul. Ceci indique que des valeurs de fractions volumiques maximales de 0,52 et 0,62 ne semblent pas être physiquement acceptables pour les suspensions considérées. On note que cette "singularité" (valeurs de fractions volumiques supérieures à la valeur adoptée de fraction volumique maximale) ne se présente que pour les deux plus faibles valeurs de ϕ_m pour le modèle de Krieger-Dougherty. L'écart relatif entre les mesures pour chaque série de résultats (les trois dilutions, à ϕ_m donné et pour le modèle considéré) est presque constante, aux environs de 15%. On note que la dépendance de la fraction volumique avec ϕ_m est forte pour le modèle de Maron-Pierce, mais relativement faible pour le modèle de Krieger-Dougherty. Ceci est dû au fait que dans le modèle de Krieger-Dougherty, ϕ_m intervient dans la définition de l'exposant, contrairement au modèle de Maron-Pierce, pour lequel l'exposant est constant égal à –2. Et ainsi, pour des rapports ϕ/ϕ_m "petits" devant l'unité (ce qui est le cas pour les suspensions diluées considérées), le modèle de Krieger-Dougherty se réduit à l'expression suivante et ne dépend plus de ϕ_m:

$$\eta_r \approx 1 + 2{,}5\phi \qquad (3\text{-}3)$$

Toutefois, on peut noter que si l'on exclut le résultat obtenu à partir d'un ϕ_m de 0,52 et du modèle de Maron-Pierce, les résultats sont assez cohérents, menant à une fraction volumique moyenne ϕ=0,61, avec un écart relatif de 24%. Ce résultat n'est toutefois pas en accord avec la valeur trouvée précédemment de la fraction volumique (aux environs de 0,4). On considère toutefois la valeur de 0,6 plus proche de la réalité, en effet il est possible que vue la méthode employée pour obtenir la valeur de 0,4 (extraction à l'aide d'acétone susceptible de dissoudre les particules

d'arachides), on perde beaucoup de particules solides, menant à une fraction volumique apparente inférieure à la fraction volumique réelle. Il est à noter que la valeur de 0,6 pour la fraction volumique nous place dans la classe des suspensions très concentrées, hypothèse confirmée par les propriétés rhéologiques du matériau (on renvoie le lecteur aux chapitres 4 et 5 à ce sujet).

3.3.4 Calcul de la séparation moyenne entre particules

Dans le cas de suspensions concentrées, un paramètre peut s'avérer utile de calculer: la séparation moyenne entre particules. On appelle séparation moyenne entre particules non pas la distance centre à centre de deux particules considérées sphériques, mais la moyenne sur toute la suspension de la distance minimale entre les surfaces de particules voisines. La séparation moyenne entre particules dépend de la fraction volumique, du type d'empilement considéré et de la taille des particules (Cotton, 1998, Russel, 1980). Russel donne l'expression suivante pour la séparation moyenne entre particules (sans préciser toutefois la configuration):

$$2a\left(\phi^{-1/3} - 1\right) \tag{3-4}$$

A partir de cette équation, et en adoptant pour valeur du diamètre la valeur moyenne en nombre, on calcule pour la suspension non stabilisée une séparation moyenne entre particules de 0,73 µm, ce qui est relativement faible (inférieur au rayon moyen de 3,3 µm) et confirme l'hypothèse de suspension très concentrée.

3.4 Conclusion

L'étude morphologique du "crémeux" a permis de déterminer sa nature rhéologique. Le produit considéré est une suspension très concentrée (la fraction volumique de la suspension non stabilisée est estimée aux environs de 0,6) de particules faiblement disperses de diamètre moyen en volume de 6,6 µm. Le milieu suspensif – huile d'arachides - est newtonien, de viscosité égale à 70 mPa.s à 24°C. Ces informations seront utiles par la suite et permettent de mieux comprendre le comportement rhéologique du produit.

CHAPITRE IV
EXPÉRIENCES EN RÉGIME TRANSITOIRE ET PERMANENT

4.1 Introduction

Ce chapitre rassemble les résultats des différentes expériences menées en régime transitoire et permanent. L'étude du régime transitoire fournit des informations précieuses sur le comportement rhéologique d'un fluide et occupe donc une place de choix dans les méthodes rhéologiques couramment employées. Un des premiers problèmes rencontrés lors de ces expériences fut l'apparition de glissement, rendant difficile l'obtention de mesures reproductibles. On développera dans un premier temps les mises en évidence expérimentales de glissement. Dans un second temps, sera exposée la méthode employée pour prévenir le glissement (utilisation de papier sablé collé sur les plaques parallèles du rhéomètre), et les mises en évidence expérimentales de la suppression de glissement. On présentera ensuite les résultats obtenus, une fois le glissement supprimé. Citons entre autres - pour les deux produits étudiés ("crémeux" et "100% arachides") - la construction de courbes d'écoulement, la mise en évidence d'un seuil, la vérification de la loi de puissance sur les plages de taux de cisaillement considérés, et la réalisation de boucles de thixotropie (pour le type "crémeux").

4.2 Glissement: mise en évidence expérimentale

Un des premiers problèmes rencontrés au cours de ce projet - et aussi l'un des plus sérieux - fut la présence de glissement. Le glissement est défini par la présence de très hauts gradients de vitesse (on parle abusivement de discontinuités dans le champ des vitesses) au voisinage des parois solides du rhéomètre. En présence de glissement, les particules de fluide en contact avec la paroi n'ont plus la même vitesse que leurs "vis à vis" solides. Il est à noter qu'une des conséquences du glissement est de rendre extrêmement difficile l'obtention de mesures reproductibles. En l'absence de glissement aux parois, les fonctions rhéologiques enregistrées sont indépendantes de la géométrie utilisée (espacement entre les plateaux pour les plaques parallèles, diamètre pour les rhéomètres capillaires, etc). Par exemple, pour une expérience menée sur un appareil à déformation imposée en géométrie plaques parallèles, la vitesse du plateau mobile est adaptée suivant l'écartement entre les plaques de façon à obtenir le gradient

de vitesse désiré dans l'échantillon, rendant ainsi les mesures indépendantes de la géométrie choisie, en l'absence de tout autre phénomène perturbateur (comportement thixotrope par exemple). A l'inverse, la manifestation la plus claire du phénomène de glissement est l'obtention de différentes réponses dépendant de la géométrie employée et l'on constate généralement une diminution de la viscosité apparente avec une diminution de la taille de la géométrie en présence de glissement (Barnes, 1992).

4.2.1 Expériences d'accroissement de contrainte réalisées avec des plateaux lisses

Des exemples d'expériences d'accroissement de contrainte menées avec des plateaux lisses sont présentées aux figures 4.1 et 4.2. Pour toutes ces expériences, le gradient de vitesse est identique (10^{-2} s^{-1}), seul l'espacement entre les plateaux varie (de 0,8 à 2,6 mm). On s'assure de travailler avec des tailles d'entrefer suffisamment grandes pour respecter l'hypothèse de milieu continu. La vérification de cette hypothèse impose de choisir des dimensions caractéristiques de l'échantillon testé très grandes devant la taille des particules. La taille moyenne des particules étant de l'ordre de 6 µm (cf. chapitre 3), on peut arbitrairement fixer une limite inférieure pour la taille de l'entrefer de 0,2 mm, équivalent à un peu plus de 30 diamètres de particules (Coussot et Piau, 1993). C'est la nécessité de vérifier l'hypothèse de milieu continu qui nous a forcé à écarter la géométrie cône-plan (les distances au voisinage de la pointe du cône sont trop faibles comparativement aux diamètres des particules en suspension) lors de nos expériences, alors que cette géométrie présente l'avantage d'un taux de cisaillement constant dans tout l'échantillon. Pour le cas particulier des expériences présentées dans la figure 4.1, on a utilisé le même échantillon pour toutes les expériences. Ceci pour s'affranchir d'éventuels problèmes liés à l'hétérogénéité des produits alimentaires, pouvant nuire à la reproductibilité des tests. A ce propos, on réfère la lecteur aux articles de Prentice (Prentice, 1983) sur les problèmes de mesures rhéologiques spécifiques aux produits alimentaires et de Cheng (Cheng, 1984) sur la difficulté d'obtenir la même distribution de particules sur deux échantillons distincts dans le cas des suspensions. Au cours de ces expériences, la taille de l'entrefer a donc été diminuée graduellement (de 2,6 mm à 0,8 mm) avec l'échantillon *in situ*. L'allure des courbes diffère suivant les expériences et la viscosité augmente au cours de l'expérience vers ce qui semble être la valeur en régime permanent en passant ou non par un maximum (phénomène d' "overshoot"). On note de plus une dépendance des résultats en fonction de la taille de l'entrefer, avec des écarts

relatifs pouvant atteindre jusqu'à 45%, indication de glissement. Toutefois, on n'obtient pas la dépendance escomptée de la viscosité en fonction de la taille d'entrefer utilisée.

Ici, on observe une diminution de la viscosité apparente ainsi calculée pour des tailles d'entrefer allant de 2,6 mm à 1,5 mm. Toutefois, on assiste à une remontée de la viscosité apparente avec une diminution de la taille de l'espacement entre les plateaux pour des distances inférieures à 1 mm. Cette apparente singularité pourrait être expliquée par des phénomènes thixotropes ou de vieillissement de l'échantillon.

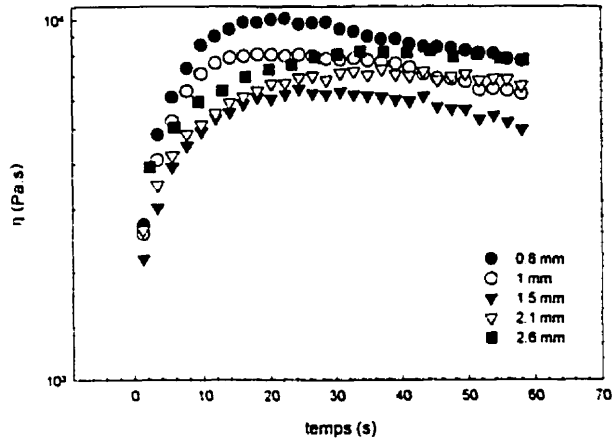


Figure 4. 1: Expériences d'accroissement de contraintes menées à un taux de cisaillement de 10^{-2} s^{-1} pour différentes tailles d'entrefer (même échantillon).

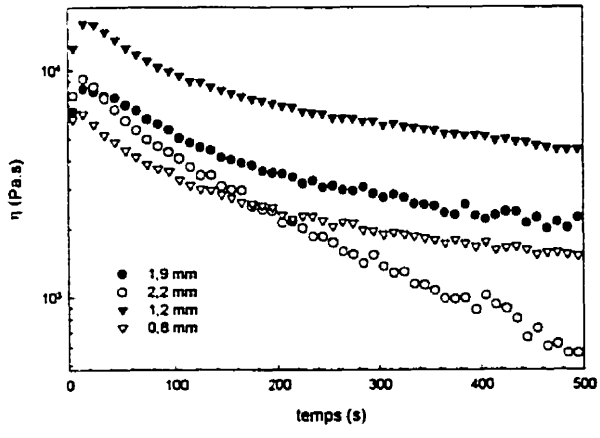


Figure 4.2 Expériences d'accroissement de contraintes pour un taux de cisaillement de 0,01 s^{-1} pour différentes tailles d'entrefer (différents échantillons).

En effet, vu le protocole opératoire adopté, les expériences correspondant aux entrefers les plus faibles sont menées en dernier, et le matériau, au début de l'avant-dernière expérience (entrefer de 1 mm) a déjà subi une déformation - théorique - non négligeable de l'ordre de 1,8 (3 expériences de 60 s chacune effectuée à un taux de cisaillement de 10^{-2} s^{-1}).Les courbes présentées à la figure 4.2 correspondent à des expériences d'accroissement de contraintes menées pour le même gradient de vitesse (10^{-2} s^{-1}), mais cette fois-ci sur des temps plus longs (de l'ordre de 500 s, correspondant à des déformations théoriques de l'ordre de 5). Pour cette série d'expériences, considérant les hautes valeurs des déformations, à cause des irrégularités observées à la surface libre du matériau à la fin du test et pour prévenir tout phénomène de vieillissement des échantillons, un nouveau chargement est effectué pour chaque mesure. Ces courbes semblent indiquer des phénomènes thixotropes au sein du matériau (décroissance de la viscosité au cours du temps, sous l'effet d'un cisaillement), sans que l'on puisse toutefois observer de régime permanent pour toutes les courbes. Là encore, la variation de la viscosité apparente en fonction de la géométrie utilisée indique la présence de glissement. De plus, il est à noter que l'ordre observé des différentes courbes est contraire à celui attendu, ces expériences confirmant la tendance observée dans les expériences de la figure 4.1. Cette observation renforce l'hypothèse selon laquelle des phénomènes plus complexes s'ajouteraient au glissement.

4.2.2 Différences de comportement suivant la durée de l'expérience

L'allure des courbes est significative. En effet, le matériau semble présenter deux comportements distincts, dépendant de la durée de la mesure. Sur une période de temps courte (de l'ordre de 30 s, correspondant à une déformation théorique de 0,3), on observe une augmentation de la viscosité au cours du temps, correspondant à la réponse classique d'un matériau viscoélastique lors d'une expérience d'accroissement de contraintes (sans phénomène de dépassement). Par contre, sur des échelles de temps plus importantes, de l'ordre de 500 s (correspondant à une déformation théorique de l'ordre de 5 pour un gradient de vitesse de 10^{-2} s^{-1}), on observe une chute constante de la viscosité au cours du temps. Dans les expériences présentées ici, le régime permanent n'a pas été atteint pour cette phase de l'écoulement. Il n'est toutefois pas exclu qu'il puisse être atteint sur des durées plus longues.

4.2.3 Explication des différences observées

Des observations semblables ont été rapportées dans la littérature pour des suspensions concentrées (Kalyon et al., 1992, Aral et al., 1994) et des émulsions (Plucinski et al., 1997, dans une étude portant sur les propriétés rhéologiques des mayonnaises). Ces auteurs expliquent ce comportement par l'apparition de glissement au cours des expériences. Ainsi, la première partie de la courbe (augmentation de la contrainte) correspondrait à un écoulement sans glissement, le comportement observé étant la réponse transitoire d'un matériau viscoélastique lors d'une expérience d'accroissement de contraintes *en l'absence de glissement*. La deuxième partie de la courbe, marquée par une chute continue de la contrainte enregistrée (sans que le régime permanent ne soit atteint sur les intervalles de temps considérés ici) signalerait la *présence de glissement* au sein du matériau. En présence de glissement, la déformation du matériau n'augmente plus linéairement avec le temps et le gradient de vitesse effectivement ressenti par le fluide diffère de celui désiré (on parle de gradient de vitesse apparent pour désigner ce gradient que l'on *croit* imposer au fluide). La contrainte mesurée ne reflète alors plus les caractéristiques du matériau dans son ensemble, mais plutôt le comportement d'une fine couche de fluide se formant au contact des parois du rhéomètre et moins riche en particules solides que le reste de l'échantillon. C'est cette couche qui absorbe tout ou partie du cisaillement imposé, par un mécanisme voisin de celui mis en jeu dans les phénomènes de lubrification (Kalyon et al., 1992). Ces hypothèses ont été vérifiées à l'aide de techniques dites de "visualisation". Ces techniques, développées entre autres par Magnin et Piau (1987) et Aral et Kalyon (Aral et Kalyon, 1994), permettent de suivre la déformation du matériau au cours du temps par l'observation d'une mince ligne tracée sur la surface libre du fluide et sur les surfaces du rhéomètre. Cette technique s'applique pour les géométries où il existe une surface libre apparente. On peut donc la mettre en œuvre dans le cas de plaques parallèles, d'une géométrie cône plan, d'une géométrie concentrique (Couette). L'évolution de cette ligne au cours du temps permet de suivre l'écoulement, toute discontinuité dans cette ligne signalant la présence de glissement ou de fracture au sein de l'échantillon. Les auteurs précédemment cités ont démontré que le maximum de contrainte s'accompagne de l'apparition d'une discontinuité dans cette ligne, donc de glissement. Ensuite, en présence de glissement, la déformation reste constante dans la majeure partie du matériau.

4.2.4 Glissement en mode oscillatoire

Bien que des expériences en oscillatoire dépassent à proprement parler le cadre de ce chapitre, le phénomène de glissement a aussi été étudié en régime oscillatoire. (pour des précisions sur le régime oscillatoire, on reporte le lecteur au chapitre 5). Il est intéressant d'étudier le glissement en régime oscillatoire. En effet, les déformations en régime oscillatoire sont moindres que celles atteintes en régime transitoire (les expériences en régime transitoire présentées ici ont été effectuées pour des amplitudes de déformation de 0,01, alors que les déformations en régime transitoire pouvaient atteindre des valeurs de 5). Et du fait de cette différence, le régime oscillatoire est souvent préféré dans le cas de fluides susceptibles de glissement, l'hypothèse sous-jacente étant que ce phénomène est limité à de faibles déformations. Toutefois, il est à noter que les résultats presentés ci-après invalident cette hypothèse, et prouvent l'existence de glissement, même en mode oscillatoire et à de faibles déformations. On a donc effectué des balayages en pulsation (ω variant dans ces expériences entre 0,1 rad/s et 100 rad/s) pour une amplitude de déformation donnée, égale à 0,01. Le protocole opératoire de chargement de l'échantillon est le même que celui décrit précédemment et le même échantillon est utilisé pour toute la série d'expériences. Les résultats sont présentés aux figures 4.3 (module élastique) et 4.4 (viscosité complexe). Là encore, le phénomène de glissement se manifeste par la forte dépendance des mesures en fonction de la taille de l'entrefer. L'écart relatif moyen sur toute la plage de pulsations considérée entre les mesures à un entrefer de 1,8 mm et celles réalisées avec un entrefer de 0,5 mm a été calculé et vaut 61%, indiquant une mauvaise reproductibilité des mesures avec une variation de la taille de l'entrefer. La présence de glissement lors de mesures en oscillatoire est donc confirmée. Il est à noter qu'ici – à l'exception des tailles d'entrefer les plus importantes (2,8 et 2.2 mm) – on observe une croissance des modules et de la viscosité avec l'espacement entre les plateaux (même pour des faibles espacements), en accord avec l'observation selon laquelle "the apparent viscosity calculated in this way always *decreases* with *decrease* in geometry size." (Barnes, 1992).

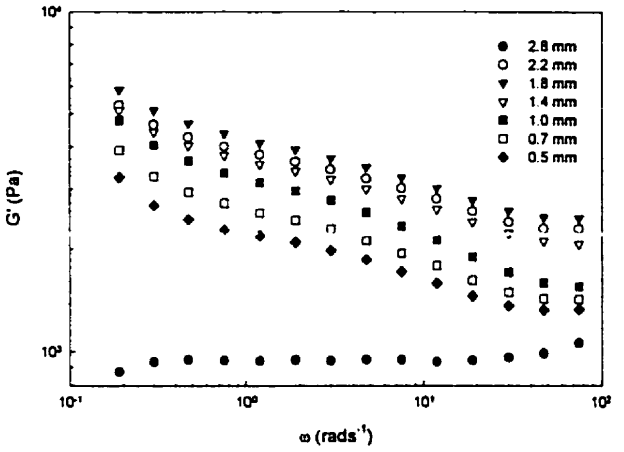


Figure 4.3: Evolution du module élastique du "crémeux" avec la fréquence. Expériences réalisées sur l'ARES pour une déformation imposée de 0,01, à différentes tailles d'entrefer.

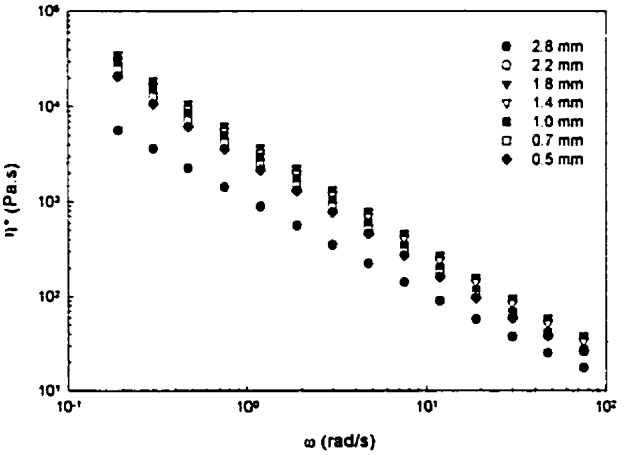


Figure 4.4: Evolution de la viscosité complexe du "crémeux" avec la fréquence. Expériences réalisées sur l'ARES pour une déformation imposée de 0,01, à différentes tailles d'entrefer.

4.2.5 Caractère aléatoire du glissement

Toutefois, des phénomènes inatendus ont été observés, concernant le glissement. Ainsi, la figure 4.5 présente les courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement obtenues pour un même échantillon, à différents espacements des plaques parallèles. La bonne reproductibilité observée

(l'écart relatif maximum moyen sur la plage de taux de cisaillement considérée est de 18%) laisse supposer une forte atténuation du glissement au cours de ces expériences. A la vue des courbes, le type "crémeux" semble présenter un caractère rhéofluidifiant sauf aux bas taux de cisaillement ou on voit l'apparition d'un plateau et être assez bien décrit par un modèle type loi de puissance pour des taux de cisaillement allant de 2 10^{-3} à 5 10^{-2} s^{-1}. Une telle observation vient compliquer notre compréhension de l'apparition du glissement. Le phénomène de glissement serait alors un phénomène aléatoire, dont l'apparition ne pourrait être prévue a priori.

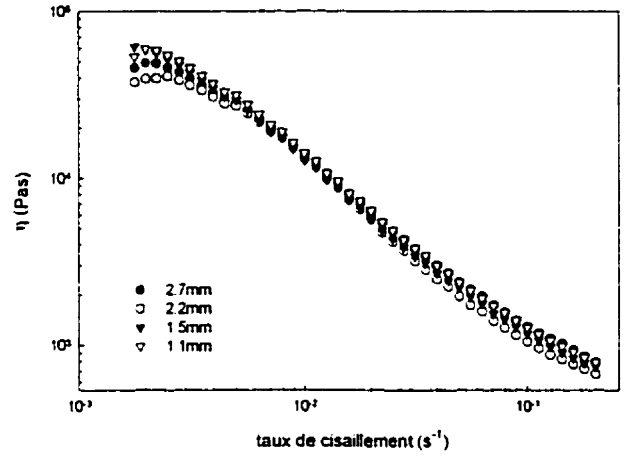


Figure 4.5: Viscosité du "crémeux" en fonction du taux de cisaillement (expériences réalisées sur l'ARES, sur un même échantillon, avec des tailles d'entrefer différentes).

4.3 Caractérisation du glissement

Les expériences d'accroissement de contraintes semblent donc se dérouler suivant le schéma suivant : dans un premier temps, l'échantillon se déforme normalement et la contrainte augmente de façon régulière; dans un deuxième temps, l'écoulement est perturbé par la présence de glissement et la contrainte chute sans atteindre de régime permanent (pour les temps d'observation qui furent les nôtres, de l'ordre de 500 s). D'après cette hypothèse, le maximum de contrainte est atteint au moment de l'apparition du glissement. Cette hypothèse fut d'ailleurs confirmée par la visualisation de l'écoulement, et l'on commence à observer une discontinuité dans la ligne tracée sur la surface libre en même temps que la chute de contrainte. Ces

observations sont en accord avec les études d'Aral et Kaylon (Aral et Kalyon, 1994) qui relièrent les observations du champ de déformation au sein de l'échantillon à l'allure des courbes obtenues. Il nous est apparu intéressant d'étudier l'apparition de glissement pour des expériences menées avec des plateaux lisses. Par exemple, on peut définir γ_m, déformation maximale pour laquelle l'écoulement n'est pas perturbé par du glissement et σ_m, contrainte maximale atteinte au cours de l'expérience d'accroissement de contraintes. Par définition, γ_m est la déformation pour laquelle la contrainte est maximale, égale à σ_m. L'étude de γ_m et σ_m en fonction du gradient de vitesse appliqué renseigne sur l'apparition de glissement. Plucinsky et al. (1998) ont mené une telle étude dans leur étude rhéologique de la mayonnaise et ont démontré une augmentation de γ_m et σ_m en fonction du gradient de vitesse appliqué. On a donc effectué plusieurs expériences d'accroissement de contraintes pour différents taux de cisaillement (figure 4.6). Pour chaque expérience, on détermine γ_m et σ_m. Puis, on porte sur un graphique ces données en fonction du taux de cisaillement appliqué. Les résultats obtenus sont présentés aux figures 4.7 (γ_m) et 4.8 (σ_m).

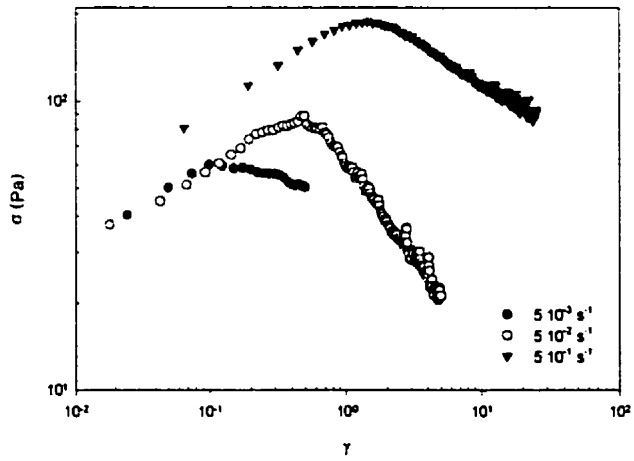


Figure 4.6: Courbes d'accroissement de contrainte ("crémeux") obtenues avec des plateaux lisses à différents taux de cisaillement (la contrainte est portée en fonction de la déformation $\gamma = \dot{\gamma} t$).

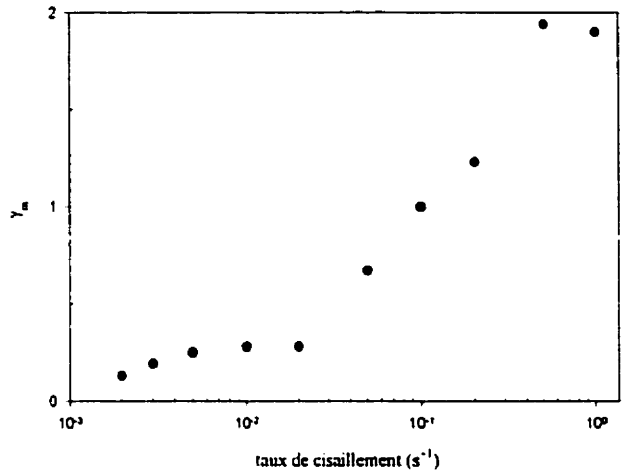


Figure 4.7: Evolution de la déformation maximale atteinte γ_m avec le taux de cisaillement appliqué (type "crémeux", expériences menées sur l'ARES avec plateaux lisses).

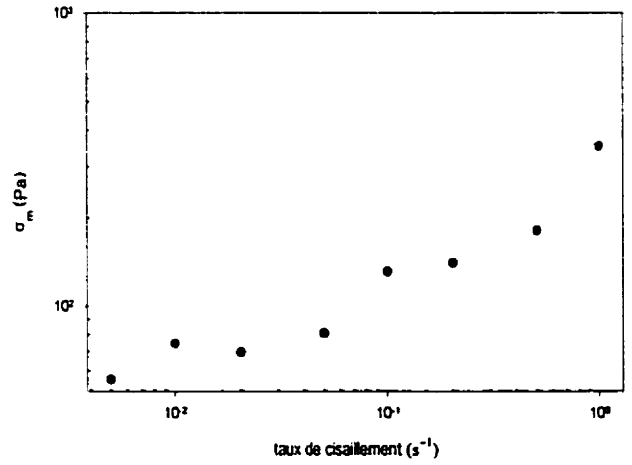


Figure 4.8: Evolution de la contrainte maximale atteinte σ_m avec le taux de cisaillement appliqué (type "crémeux", expériences menées sur l'ARES avec plateaux lisses).

On remarque une forte augmentation de γ_m en fonction des gradients de vitesse: pour des taux de cisaillement inférieurs à $2\ 10^{-2}\ s^{-1}$, γ_m se situe aux environs de 0,2-0,3, alors que pour des taux de cisaillement supérieures à $10^{-1}\ s^{-1}$, on a des valeurs de γ_m supérieures à 1, démontrant ainsi une atténuation du glissement aux hauts taux de cisaillement. En effet, une augmentation de γ_m est le

signe de conditions de glissement moins sévères aux hauts taux de cisaillement. De telles observations ont été faites par Magnin et Piau (Magnin et Piau, 1987) dans le cas de graisses de silicone, et par dans le cas de la mayonnaise (Plucinski et al., 1998). La dépendance de σ_m avec le taux de cisaillement (figure 4.7) est moins évidente à interpréter en termes de glissement. On se contentera de constater une augmentation de σ_m avec le taux de cisaillement.

4.4 Prévention du glissement

4.4.1 Techniques couramment employées

L'obtention de mesures reproductibles passe par la suppression ou l'atténuation sensible du glissement. Plusieurs méthodes existent pour s'affranchir du glissement. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories, selon que l'on supprime ou non le glissement lors des mesures.
La première approche consiste à traiter le glissement comme un phénomène perturbatoire, dont on évalue la contribution *a posteriori* pour obtenir des résultats corrigés (résultats que l'on obtiendrait en absence de glissement), bien que toutes les mesures soient réalisées *en présence* de glissement. La seconde approche consiste à chercher à s'affranchir du glissement lors des mesures pour pouvoir réaliser les mesures *en absence* de glissement. Le glissement étant un phénomène complexe dont les causes peuvent être nombreuses, on peut modifier plusieurs paramètres pour espérer supprimer le glissement. Citons entre autres paramètres: la géométrie, les surfaces du rhéomètre, la nature chimique des plateaux.
D'un côté, on peut choisir d'effectuer les mesures en présence de glissement pour différentes géométries (par hypothèse, les mesures différent). Dans un second temps, la contribution du glissement aux mesures rhéologiques est calculée. On traite alors le glissement comme un terme perturbateur, et l'on obtient les mesures sans glissement. Cette méthode a été mise au point par Mooney, qui le premier développa le formalisme d'un écoulement avec glissement pour un rhéomètre capillaire (Mooney, 1932). Depuis, cette méthode a été étendue à d'autres géométries (plaques parallèles, Couette, cône plan...). Plusieurs revues des différents méthodes de calcul suivant le type de géométrie employée existent dans la littérature (Brunn et al., 1996 par exemple). Notons que pour la configuration choisie ici (plaques parallèles), les premiers à avoir développé le calcul de l'écoulement en présence de glissement furent Yoshimura et Prud'homme (Yoshimura et Prud'homme, 1988).

Une autre approche consiste à supprimer le glissement par modification des conditions d'écoulement. Les mesures effectuées sont alors directement exploitables et ne nécessitent pas le traitement parfois laborieux evoqué précédemment. Ce qu'on a appelé "modifications des conditions d'écoulement" peuvent être de différente nature. Tout d'abord, on peut changer la nature physique des parois et utiliser des plateaux rugueux, l'idée sous-jacente étant que l'irrégularité des plateaux permet d'entraîner le matériau, réduisant ainsi le glissement. Ces plateaux, présentant une meilleure adhérence au matériau, entraînent ce dernier, supprimant ainsi les phénomènes de glissement (Barnes, 1995). L'utilisation de plateaux rugueux s'est montrée particulièrement fructueuse dans le cas de suspensions concentrées, sous réserve de certaines conditions (rugosité du même ordre de grandeur que la taille des particules). On peut aussi citer l'utilisation d'un "cissomètre" (vane rheometer). Cette géométrie, initialement utilisée pour des mesures sur le béton et des études de sols (Baudeau et Weber, 1980) est depuis les travaux de Dzuy et Boger (Dzuy et Boger, 1983) d'utilisation courante pour la mesure de contraintes seuil. Cet appareil, composé de palettes disposées régulièrement autour de l'axe de rotation de l'appareil, permet de supprimer le glissement lors de l'écoulement. En effet, le matériau entre les palettes est entraîné, l'ensemble matériau + palettes se comportant comme un solide, et l'appareil n'offre pas de surfaces de glissement (Barnes et Carnali, 1990). Certains auteurs ont aussi altéré la nature chimique des parois du rhéomètre dans le but de modifier les interactions chimiques entre les parois du rhéomètre et le fluide et ainsi ont démontré l'influence de la nature chimique des surfaces du rhéomètre sur le phénomène de glissement (White et al., 1991, Persello et al., 1994, Aral et Kalyon, 1994). Citons aussi une méthode moins répandue, mais couronnée de succès dans certains cas, consistant à "coller" le matériau au paroi du rhéomètre. Cette méthode fut appliquée par Magnin et Piau (1987) dans leur étude de graisses de silicone, qu'ils fixèrent aux parois du rhéomètre à l'aide d'un adhésif à base d'alcoxysilane et par Navickis et Bagley (1983) dans une étude de dispersions de flocons de blé.

4.4.2 Méthode choisie

La méthode employée ici a consisté à fabriquer des plateaux rugueux en collant du papier sablé sur les plaques du rhéomètre. Plusieurs classes de papier rugueux ont été essayées et des différentes classes, celle de rugosité la plus élevée (de classe 80) fut celle qui donna les meilleurs résultats en ce qui concerne la reproductibilité des expériences. Il est à noter que du papier de classe 80 correspond à des rugosités de l'ordre de 190 μm, représentant plusieurs diamètres de particules. Ceci contredit l'idée couramment acceptée que les rugosités des plateaux rugeux devraient être de l'ordre de grandeur des diamètres des particules. La colle utilisée pour attacher les plateaux rugueux fut de la colle blanche bois et papier de marque Lepage.

4.4.3 Mise en évidence de la suppression de glissement

Plusieurs observations nous ont amené à conclure à la disparition du glissement – ou en tout cas à sa forte atténuation. Tout d'abord, les expériences menées avec des plateaux rugueux présentent une bonne reproductibilité en régime transitoire (cf. figure 4.9) même pour des tailles d'entrefer différentes. Les courbes présentées dans la figure 4.9 correspondent à des expériences d'accroissement de contraintes ($\dot{\gamma} = 5\ 10^{-3}\ s^{-1}$) menées sur des échantillons différents, pour des tailles d'entrefer variables. La bonne reproductibilité malgré le fait que l'on procède à un chargement différent pour chaque expérience est à noter ici. De plus, la présence de plateaux rugueux modifie l'allure des courbes obtenues lors d'expériences d'accroissement de contraintes. Les courbes correspondants à l'utilisation de plateaux lisses présentaient un maximum en contrainte, suivie d'une décroissance régulière de la contrainte enregistrée, cette dernière n'atteignant pas le régime permanent sur des durées de temps des expériences (500 s). Au contraire, les courbes obtenues en présence de plateaux rugueux ne présentent pas de maximum de contrainte, qui croît de façon *monotone* vers sa valeur stationnaire. La présence de maximum de contraintes étant interprétée comme présence de glissement, son absence peut être interprétée comme une preuve supplémentaire d'absence de glissement. Enfin, les techniques de visualisation évoquées précédemment permettent aussi de conclure à l'absence de glissement, et l'on n'observe plus de discontinuité dans la ligne tracée le long de la surface libre du fluide.

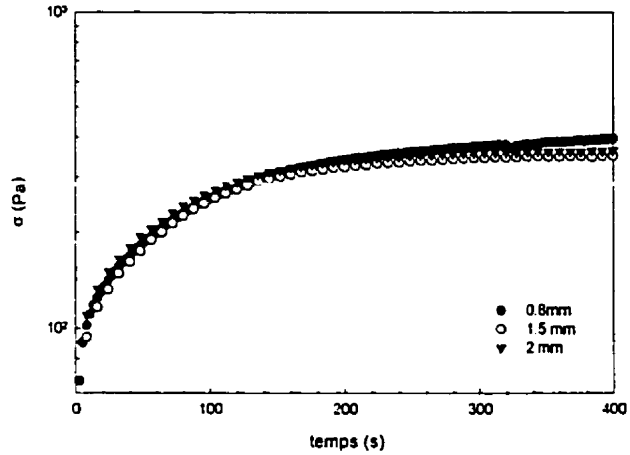


Figure 4.9: Expériences d'accroissement de contraintes (ARES, plateaux rugueux) pour différentes tailles d'entrefer (type "crémeux", taux de cisaillement: 5 $10^{-3}s^{-1}$).

La reproductibilité des expériences en régime oscillatoire a aussi été étudié. La figures 4.10 présente les résultats obtenus pour la viscosité complexe η^* lors de balayages en fréquence (amplitude en déformation γ_0=0,01) sur l'ARES, avec des plateaux rugueux, pour différentes tailles d'entrefer (le même échantillon est utilisé pour toutes ces expériences). Le phénomène de glissement semble être moins important aux hautes fréquences. Ainsi, par exemple, l'écart relatif maximum pour la viscosité complexe a été calculé et vaut 70% pour les mesures obtenues à une pulsation de 0,2 rad/s, alors qu'il ne vaut plus que 20% pour les mesures effectuées à la pulsation la plus élevée (75 rad/s). D'autre part, on observe qu'il y a peu de différence entre les mesures obtenues pour des tailles d'entrefer supérieures à 1,4 mm. A titre d'exemple, l'écart relatif maximum pour les mesures à la plus faible pulsation (0,2 rad/s) est de 70% si l'on en prend en compte toutes les mesures, alors qu'il n'est plus que de 20% si l'on ne considère que les mesures effectuées pour une taille d'entrefer supérieure à 1,4 mm. De plus, l'écart relatif maximum moyen sur la plage de pulsations considérée est de 11% si l'on ne prend en compte que les mesures effectuées à des tailles d'entrefer supérieures à 1,4 mm (4 séries de mesures). A titre de comparaison, on rappelle que le même écart relatif calculé pour des expériences réalisées sans papier rugueux (figure 4.3) vaut 61%. On retrouve là les résultats de Goshawk et al. (Goshawk et al., 1998) qui dans leur étude sur le comportement rhéologique de la mayonnaise concluent que

le phénomène de glissement peut être fortement atténué pour des tailles d'enterfer suffisamment "grandes". Ces auteurs observent en effet une bonne reproductibilité pour des tailles d'entrefer supérieures à 1 mm et concluent que les échantillons les plus épais reflètent le mieux le comportement du matériau.

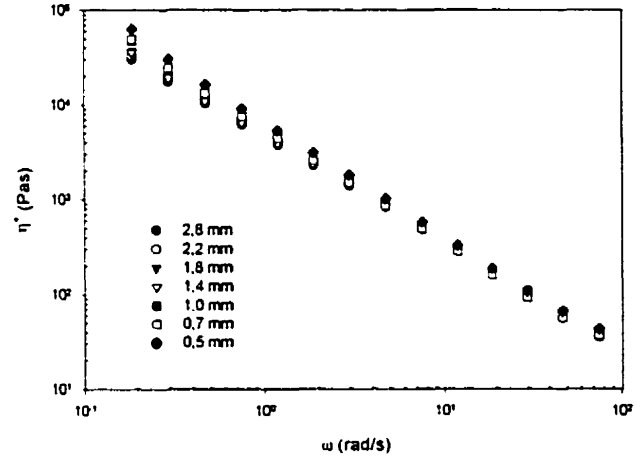


Figure 4. 10: Evolution de la viscosité complexe du "crémeux" avec la fréquence pour une amplitude de déformation γ_0=0,01 (ARES, plateaux rugueux).

En conclusion, on peut dire que pour le régime oscillatoire comme pour le régime transitoire la reproductibilité est donc bien meilleure avec les plateaux rugueux.

4.4.4 Phénomènes perturbateurs autres que le glissement

Toutefois, si le glissement aux parois semble être supprimé, on note l'apparition au cours de l'expérience de fractures et d'irrégularités à la surface libre de l'échantillon. De plus, on peut remarquer que la suppression du glissement par utilisation de plateaux rugueux s'accompagnerait d'une plus grande propension des échantillons à se fracturer. Ce phénomène a été rapporté par Aral et Kalyon (Aral et Kalyon, 1994) notamment. Certains auteurs (Coussot et Piau, 1993) expliquent le phénomène de fracture au sein de l'échantillon par des causes analogues à celles du glissement. Ce serait la formation d'une couche de concentration plus faible en particules, et donc de viscosité plus faible, *au sein* du matériau (et non plus au contact des plateaux du

rhéomètre comme dans le cas du glissement) qui expliquerait le phénomène de fracture. L'utilisation de plateaux rugueux empêchant de telles couches de se former aux contacts des plateaux, il n'est pas absurde d'imaginer que de telles couches puissent se former au sein même du fluide. Le phénomène perturbateur se produit maintenant au sein même du fluide, n'est plus qualifié de glissement, mais de fracture au sein du fluide. Dans notre cas, il est à noter que les fractures apparaissent relativement tard dans l'écoulement, généralement une fois le régime permanent atteint, et en tout cas sur des durées de temps beaucoup plus longues que l'apparition de glissement avec des plateaux lisses. Toutefois, ces fractures apparaissant une fois le régime permanent atteint et ne semblant pas influencer fortement l'allure des courbes (on n'observe pas la chute de viscosité enregistrée lors de l'apparition du glissement avec des plateaux rugueux), on ne cherche pas à éliminer ce phénomène perturbateur, et on considère que les résultats obtenus sont fiables. En conclusion, on peut dire que l'utilisation de plateaux rugueux semble supprimer le glissement. Toutefois, on ne peut empêcher des phénomènes perturbateurs (irrégularités à la surface libre du matériau) de se manifester au cours des expériences. Il est à noter que ces phénomènes sont toutefois de moindre importance comparés au glissement en plateaux lisses. Ils n'empêchent pas l'obtention de données reproductibles et apparaissent relativement tard dans l'écoulement, une fois le régime permanent atteint.

4.5 Expériences réalisées en régime transitoire

Plusieurs expériences permettent l'étude du régime transitoire, c'est à dire la réponse du matériau à un brusque changement des conditions d'écoulement. Par exemple, on peut étudier le comportement du matériau lors du début ou de la cessation de l'application d'une contrainte ou d'un taux de cisaillement. Des exemples classiques d'expériences en régime transitoire sont les expériences d'accroissement de contraintes (un taux de cisaillement constant est appliqué au matériau), de relaxation de contraintes (on arrête brusquement le cisaillement), et leurs équivalents en contrainte imposée: fluage (une contrainte constante est appliquée au matériau), et recouvrance (on arrête brusquement d'appliquer la contrainte). Les tests présentés ici sont des tests d'accroissements de contrainte et de fluage. Les tests d'accroissement de contraintes furent menés sur l'ARES (appareil à déformation imposée), en géométrie plaques parallèles (diamètre des plateaux: 25 mm) pour des tailles d'entrefer variant de 2 mm à 0,5 mm. Quant aux tests de fluage, ils furent menés sur le SR-5000 (appareil à contrainte imposée), en géométrie plaques

parallèles (diamètre des plateaux: 25 mm) et pour des tailles d'entrefer variant de 2 mm à 0,5 mm. Pour une description de ces tests, et de la nature des rhéomètres et des géométries employés, on renvoie le lecteur au chapitre 2. Dans le but de construire la courbe d'écoulement des deux "types" étudiés ("crémeux" et "100% arachides"), des expériences d'accroissement de contraintes furent réalisées avec les plateaux rugueux décrits ci-dessus, pour des taux de cisaillement compris entre $5\ 10^{-4}\ s^{-1}$ et $10\ s^{-1}$. A cause de la migration de l'échantillon hors des plaques parallèles - phénomène observé dans le cas du beurre d'arachides et de la mayonnaise (Bistany et Kokini, 1983), on s'est limité à des gradients de vitesse inférieurs à $5\ s^{-1}$ (avec des plateaux rugueux). Ce phénomène de migration de l'échantillon hors des plateaux a été observé dans notre cas. Par exemple, lors d'une expérience d'accroissement de contraintes pour un taux de cisaillement de $10\ s^{-1}$, on constate après un temps suffisamment long un creusement de l'échantillon d'un côté, et un "débordement" de l'autre côté. Ensuite, pour chaque expérience, on mesure la contrainte atteinte en régime permanent (qui est en fait une moyenne des valeurs mesurées au bout d'un temps suffisamment long). On peut ensuite construire les courbes d'écoulement correspondant au régime permanent pour les deux "types" en portant ces valeurs de contraintes en fonction du taux de cisaillement. Les expériences réalisées en fluage sur un appareil SR-5000 de Rheometric Scientific ont permis de confirmer l'existence d'une contrainte seuil pour le type "crémeux".

4.6 Résultats pour le type "crémeux"

4.6.1 Expériences d'accroissement de contrainte et loi de puissance

Une fois les expériences d'accroissement de contraintes réalisées pour différents taux de cisaillement, on peut obtenir les courbes de la contrainte et de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. Au passage, on notera qu'aucun phénomène de dépassement (overshoot) n'a été observé pour les taux de cisaillement considérés ($5\ 10^{-4}\ s^{-1}$ à $5\ s^{-1}$), contrairement à ce qu'affirment certains auteurs (Campanella et Peleg, 1987) dans une étude sur le régime transitoire, dans laquelle ils citent le beurre d'arachides comme exemple de fluide présentant un phénomène de dépassement lors d'expériences d'accroissement de contraintes. La courbe de viscosité en fonction du taux de cisaillement (figure 3.12) indique que le "crémeux" est un fluide rhéofluidifiant. De plus, l'allure de la courbe (droite en représentation logarithmique) indique

que ce fluide obéit à une loi de puissance, sur la plage des taux de cisaillement considérée (5 10^{-4} s^{-1} à 5 s^{-1}).

$$\eta = m\left(\dot{\gamma}\right)^{n-1} \qquad (4\text{-}1)$$

Les paramètres du modèle ont été calculés. On trouve:

$$m=392 \text{ Pa.s}^n$$

$$n=0{,}025$$

La valeur de n proche de 0 indique que pour le "crémeux", la contrainte est à peu près constante sur la plage de taux de cisaillement considérée. Ainsi la contrainte vaut 325 Pa pour un taux de cisaillement de 5 10^{-4} s^{-1} et 410 Pa pour 5 s^{-1}, ce qui correspond à un écart relatif de 23% pour 4 décades.

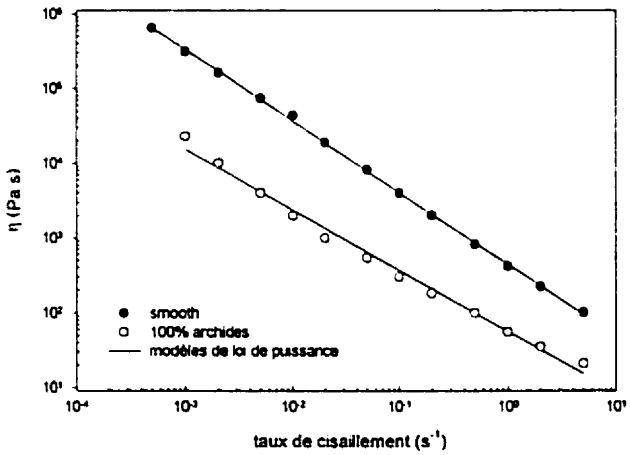


Figure 4.11: Comparaison des viscosités apparentes des deux types "100% arachides" et "crémeux" (ARES, plateaux rugueux).

4.6.2 Mise en évidence d'un seuil

Disposant pour les courbes d'accroissement de contraintes de valeurs de la contrainte en régime permanent, on a tracé la courbe d'écoulement (contrainte en régime permanent en fonction du taux de cisaillement, figure 4.12).

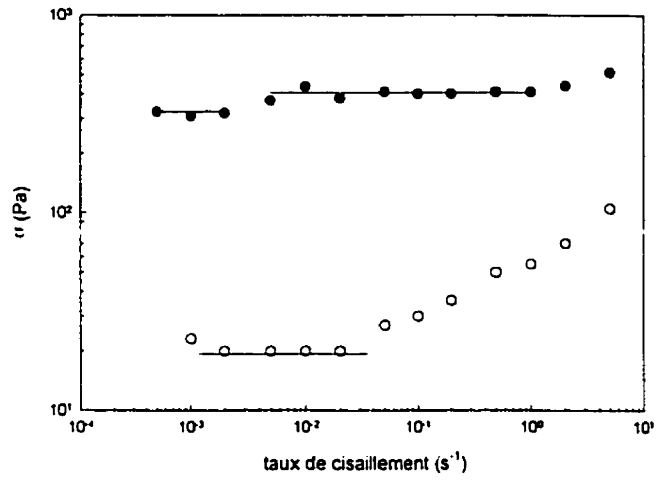


Figure 4.12: Courbes d'écoulement pour les types "crémeux" et "100% arachides" obtenues par expériences successives d'accroissement de contraintes (ARES, plateaux rugueux).

Pour un fluide à seuil, la courbe d'écoulement prolongée pour un taux de cisaillement tendant vers zéro intercepte l'axe des contraintes à une valeur finie non nulle, qui est par définition la contrainte seuil (Nguyen et Boger, 1983). Dans notre cas, la contrainte s'établit à une valeur non nulle aux faibles taux de cisaillement, signe de l'existence d'une contrainte seuil. En fait, on observe deux plateaux pour la contrainte. Le premier plateau, pour des gradients de vitesse inférieurs à 5 10^{-3} s^{-1}, la contrainte vaut environ 300 Pa, le second plateau pour des contraintes comprises entre 5 10^{-3} s^{-1}et 1 s^{-1}, correspondant à des valeurs de contrainte de 400 Pa. La présence d'une contrainte seuil pour le fluide étudié apparaît cohérente avec la nature du beurre d'arachides. En effet, on a mis en évidence dans le chapitre 3 que le beurre d'arachides était une suspension très concentrée (on estime la fraction volumique de la suspension non stabilisée aux environs de 0,6) de particules non colloïdales. Or, il est bien connu que les suspensions concentrées sont susceptibles de posséder une contrainte seuil (non nulle). On attribue généralement cette propriété à l'existence au sein du fluide d'une microstructure, ensemble de particules agrégées entre elles et formant un réseau par l'action de forces interparticulaires attractives (forces de van der Waals par exemple). Pour de faibles contraintes (en pratique pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil), ces forces interparticulaires sont suffisamment

importantes pour présenter une résistance à l'écoulement. Il faut alors appliquer une certaine contrainte pour commencer à briser cette structure et induire l'écoulement. Ce qui est la définition même d'une contrainte seuil. Considérant que le débat sur l'existence d'une contrainte seuil (Barnes, 1985) dépasse le cadre de ce mémoire, nous accepterons les définitions couramment reçues de la contrainte seuil pour mettre en évidence un comportement type "fluide à seuil" dans les suspensions considérées. On peut toutefois noter que – indépendamment de considérations théoriques – la notion de contrainte seuil recouvre une réalité souvent rencontrée en ingénierie et trouve son illustration dans plusieurs cas pratiques.

4.6.3 Expériences en fluage

Une autre méthode pour la mesure de la contrainte seuil consiste à obtenir – par expériences successives de fluage – la plus petite contrainte pour laquelle l'écoulement se produit (ce qui est la définition de la contrainte seuil). Pour celà, on effectue plusieurs expériences de fluage à diverses contraintes, et on détermine la plus petite contrainte pour laquelle on commence à avoir écoulement. Il est à noter que d'après le modèle de Bingham, le fluide s'écoule ou ne s'écoule pas, suivant que l'on applique une contrainte supérieure ou inférieure à la contrainte seuil (comportement qualifié de "tout ou rien"). Or, lors d'une expérience de fluage, indépendamment de la contrainte imposée, le matériau commence toujours par s'écouler, et on mesure un taux de cisaillement non nul au début de l'expérience. Toutefois, c'est sur des temps "suffisamment longs" que l'on observe une différence de comportement. Ainsi, lorsque la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil, l'écoulement cessera au bout d'un certain temps, la déformation s'établissant alors à une valeur constante. Au contraire, pour une contrainte supérieure à la contrainte seuil, l'écoulement se poursuit tant que l'on continue d'appliquer cette contrainte, et c'est cette fois le taux de cisaillement qui s'établit à une valeur constante. Ces différences illustrent les deux comportements limites, solide ou fluide. Comme le soulignent certains auteurs (Cheng, 1985), cette méthode peut être difficile à mettre en œuvre expérimentalement du fait de la difficulté de conclure à la présence ou l'absence d'écoulement. Et la contrainte seuil peut devenir une propriété dépendante du temps d'observation, tant il est vrai que certains matériaux semblent immobiles sur des temps courts donneront l'impression de s'écouler sur des temps plus longs. On retrouve d'ailleurs ici la remarque soulevée par Barnes quant à l'existence d'une contrainte seuil. De telles expériences ont été menées sur le type

"crémeux" pour des contraintes allant de 50 à 600 Pa, en géométrie plaques parallèles (pour un diamètre des plaques de 25mm). Ces expériences ont été effectuées chacune deux fois pour des espacements différents pour déceler la présence de glissement, avec une bonne reproductibilité. Il est à noter au passage l'importance de s'affranchir du glissement pour obtenir des résultats cohérents. En effet, la valeur obtenue pour la contrainte seuil lors des expériences précédentes (régime permanent atteint lors d'expériences d'accroissement de contraintes à très bas taux de cisaillement) était aux environs de 300 Pa. Des expériences antérieures menées sur le type "crémeux" sans plateaux rugueux prédisaient des valeurs pour la contrainte seuil beaucoup plus faible (aux environs de 10 Pa), l'écoulement ou ce qui fut alors interprété comme tel n'étant dû qu'au seul glissement (figure 4.13).

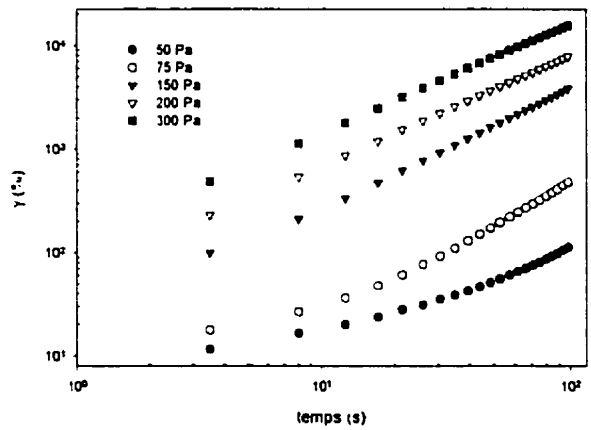


Figure 4.13: Expériences de fluage successives pour le type "crémeux" avec plateaux lisses (SR-5000, "crémeux").

Comme on le signalait précédemment, il est difficile au voisinage de la contrainte seuil de dire si le matériau s'écoule (les taux de cisaillement enregistrés ne sont jamais nuls, quoique pouvant atteindre des valeurs très faibles de l'ordre de 10^{-4} s^{-1}). Or, on a remarqué, en portant le taux de cisaillement en fonction du temps, deux comportements différents. Pour des contraintes inférieures à une certaine valeur, le taux de cisaillement diminue de façon monotone au cours du temps, alors que pour des contraintes suffisamment élevées, ce dernier s'établit rapidement à une valeur constante (signe qu'il y a écoulement). Ainsi, à l'aide de deux séries de courbes (déformation au cours du temps et taux de cisaillement au cours du temps), on détermine si le matériau s'écoule ou non, et partant, on est en mesure de déduire la valeur de la contrainte seuil.

Les figures 4.14 et 4.15 présentent les résultats d'expériences de fluage menées sur du "crémeux" pour des contraintes allant de 100 à 350 Pa.

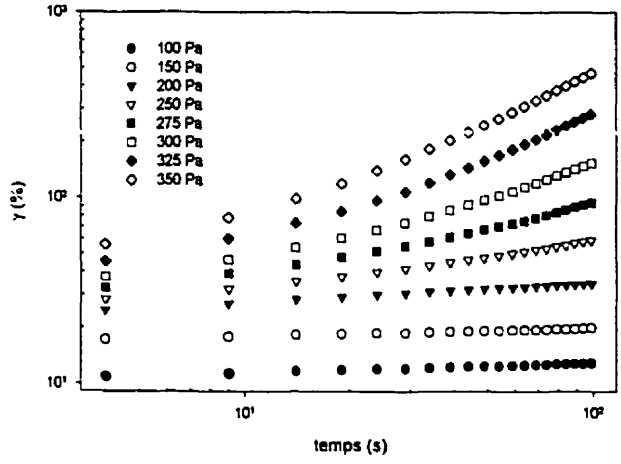


Figure 4.14: Mise en évidence d'une contrainte seuil pour le type "crémeux" par expériences de fluage successives (SR-5000, plateaux rugueux).

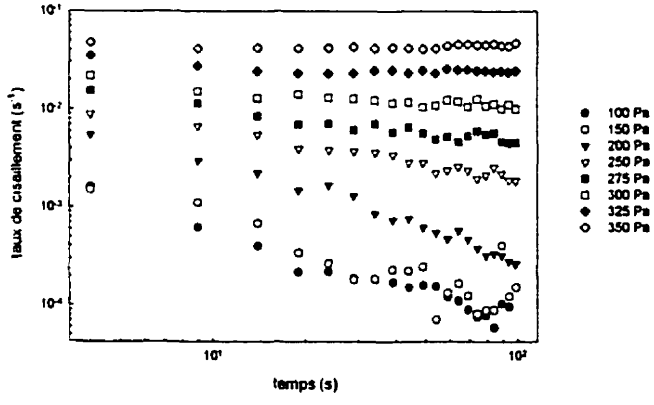


Figure 4.15: Evolution du taux de cisaillement au cours du temps pour diverses expériences de fluage (SR-5000, plateaux rugueux), type "crémeux".

On note un comportement élastique (en régime permanent, la déformation est constante sous l'application d'une contrainte) en dessous de 200 Pa et un comportement visqueux (en régime permanent, le taux de cisaillement est constant sous l'application d'une contrainte) pour des contraintes supérieures à 250 Pa, situant ainsi la contrainte seuil entre ces deux valeurs. Certains auteurs (Picart et al., 1998) proposent de prendre comme valeur de la contrainte seuil la valeur

de la contrainte pour un taux de cisaillement de 10^{-3} s^{-1}. En adoptant une telle définition, on trouve une contrainte seuil d'environ 250 Pa (cf figure 4.15), en accord avec les résultats précédents. Cette valeur est en accord avec la valeur de la contrainte seuil mesurée à partir de la courbe d'écoulement (300 Pa). Le relativement bon accord entre des valeurs obtenues sur deux appareils différents (le premier – ARES de Rheometric Scientific - fonctionnant en déformation imposée et le second – SR 5000 de la même compagnie - en contrainte imposée) et lors de tests différents légitiment a posteriori la méthode employée pour supprimer le glissement.

4.6.4 Comparaison des viscosités complexes et apparentes

Une des relations (empiriques) classiques souvent vérifiée dans le cas de polymères fondus est la loi de Cox-Merz, qui stipule l'égalité des viscosités apparente et complexe (pour des détails pour la viscosité complexe, on renvoie le lecteur au chapitre 3) pour une pulsation égale au taux de cisaillement. Soit:

$$\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma})\Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \qquad (4\text{-}2)$$

On a testé cette hypothèse sur le type "crémeux". La loi de Cox-Merz n'est pas vérifiée (figure 4.17), ce qui confirme les résultats obtenus par Bistany et Kokini (1983) sur du beurre d'arachides (type crémeux de marque Skippy). On retrouve notamment que la viscosité complexe est supérieure à la viscosité apparente, pour des taux de cisaillement et une pulsation égales. Il est à noter toutefois que les viscosités complexe et apparente suivent des lois de puissance et que les pentes en représentation log-log sont voisines (figure 4.16). Le fait que la relation de Cox-Merz ne soit pas vérifiée a souvent été interprétée comme la preuve de l'existence d'une structure au sein du fluide, cette structure étant plus susceptible d'être détruite lors d'une expérience à cisaillement constant que lors d'une expérience en oscillatoire (où l'amplitude de déformation est plus faible). Certains auteurs (Doraiswamy et al., 1991) ont proposé une extension de la loi de Cox-Merz pour les fluides à seuil. Selon le modèle développé par ces auteurs, la courbe de la viscosité complexe η^* en fonction du taux de cisaillement maximum ou effectif $\gamma_0\omega$ se superpose à celle de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour des fluides à seuil à déformation recouvrable. Dans le cas du "crémeux", on a tracé la viscosité complexe en fonction du taux de cisaillement effectif en même temps que la viscosité apparente (figure 4.16), et cette extension de la loi de Cox-Merz ne semble pas

s'appliquer dans notre cas. Pour rendre compte du caractère non linéaire de la relation entre viscosité apparente et viscosité complexe, Bistany et Kokini, dans l'article précédemment cité (Bistany et Kokini, 1983), proposent d'écrire:

$$\eta^*(\omega) = C\left[\eta(\dot{\gamma})\Big|_{\dot{\gamma}=\omega}\right]^{\alpha} \tag{4-3}$$

Ces constantes ont été calculées, et on trouve:

$$C=7,45$$

$$\alpha=1,08$$

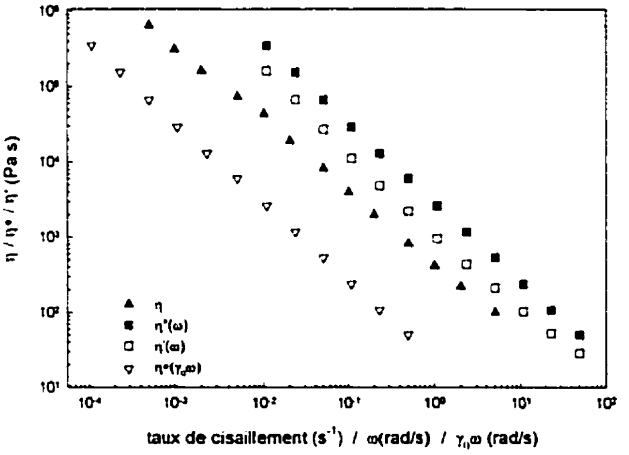


Figure 4.16: Comparaison des viscosités $\eta(\dot{\gamma})$, $\eta^*(\omega)$, $\eta^*(\gamma_0\omega)$ et $\eta'(\omega)$ pour le type "crémeux". La viscosité complexe est obtenue sur l'ARES, en géométrie plaques parallèles (25 mm), à une amplitude de déformation de 0,01.

4.6.5 Boucles de thixotropie

La nature du fluide étudié (suspension concentrée) en même temps que les données expérimentales (existence d'une contrainte seuil) nous font supposer l'existence d'une microstructure au sein du fluide. Pour tenter de valider cette hypothèse, on a cherché à savoir si le fluide ne présentait pas de caractère thixotrope, généralement relié à l'existence d'un réseau au niveau microscopique. La thixotropie est définie comme la chute de la viscosité au cours du temps sous l'effet d'un taux de cisaillement constant. Dans notre cas, on n'a pas observé de tels

phénomènes. Ceci peut être dû aux durées d'observation trop courtes à cause des phénomènes perturbatoires évoqués précédemment. On a donc mené une autre série de tests, susceptibles de mettre en évidence le caractère thixotrope du fluide: les boucles de thixotropie ("thixotropic loop"). Les boucles de thixotropie sont un des tests les plus simples utilisés pour mettre en évidence la thixotropie d'un produit. Au cours d'une telle expérience, le taux de cisaillement appliqué au matériau est augmenté linéairement d'une valeur nulle à une valeur maximale, puis ramenée à une valeur nulle sur une même durée de temps (Barnes, 1997). On définit la boucle de thixotropie comme suit: ($\ddot{\gamma}_0$ représente la dérivée seconde - constante lors de ce test – de la déformation, et $2t_0$ la durée du test):

$$\begin{cases} \dot{\gamma} = \ddot{\gamma}_0 t \text{ si } t \in [0, t_0] \\ \dot{\gamma} = \ddot{\gamma}_0 (2t_0 - t) \text{ si } t \in [t_0, 2t_0] \end{cases} \quad (4\text{-}4)$$

Les boucles de thixotropie présentent le défaut de varier en même temps le taux de cisaillement et le temps, deux facteurs influençant l'état de structure du matériau, donc sa viscosité. Elles restent toutefois fort efficaces pour caractériser la thixotropie d'un matériau. Classiquement, la viscosité mesurée au "deuxième passage" (c'est-à-dire pour des taux de cisaillement décroissants) est inférieure à celle mesurée au "premier passage" (taux de cisaillement croissants). L'aire sous la courbe (différence entre ces deux valeurs de la viscosité pour le même taux de cisaillement) est généralement prise comme une bonne idée de la thixotropie du matériau. Plusieurs expériences de boucles de thixotropie ont été menées sur l'appareil ARES, avec des plateaux rugueux. On note que la déformation maximale (atteinte à la fin du test) vaut $\dot{\gamma}_0 t_0$. Au vu des problèmes rencontrés en régime transitoire (irrégularités au sein de la surface libre du fluide, que l'on soupçonne d'être indicatrices de perturbations de l'écoulement), on essaie de limiter la déformation à des valeurs peu élevées: pour les deux tests présentés ici, la déformation maximale atteignant respectivement 3 et 6. Il est à noter que de telles précautions, dues aux difficultés expérimentales rencontrées lors des mesures, nuisent à la valeur du test. En effet, l'étude de la thixotropie peut nécessiter des temps plus longs que ceux considérés ici du fait de la cinétique de destruction de la structure. Les expériences présentées à la figure 4.17 ont été menées jusqu'à des taux de cisaillement de 0,05 s^{-1} et 0,1 s^{-1} pour une valeur de t_0=30s (dans le but de garder la déformation totale à une valeur "acceptable"), correspondant à des valeurs

respectives de $\ddot{\gamma}_0$ de 1,67 10^{-3} s^{-2} et 3,3 10^{-3} s^{-2}. On n'observe pas de phénomènes thixotropes sur cette durée de temps, mais plutôt les mêmes résultats que lors d'une expérience d'accroissement de contraintes, c'est à dire une augmentation de la contrainte jusqu'à un plateau. Il est à noter que dans notre cas, la valeur finale de la contrainte s'établit – indépendamment du taux de cisaillement maximum ($\dot{\gamma}_0$) - aux environs de 300 Pa, valeur comparable à celle de la contrainte seuil obtenue précédemment. Cette observation semble favoriser l'hypothèse d'un seuil créé par l'écoulement. En conclusion, on peut dire que les boucles de thixotropie ne permettent pas de conclure sur le caractère thixotrope du matériau, en raison des temps trop faibles d'observation qui sont permis avant l'apparition de fractures ou d'irrégularités à la surface. Toutefois, cette expérience semble confirmer l'hypothèse d'une contrainte seuil aux environs de 300 Pa pour le "crémeux".

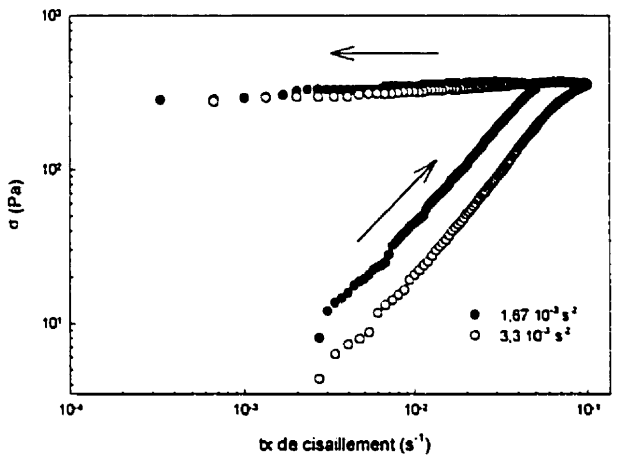


Figure 4.17: Boucles de thixotropie (t_0=30s, $\ddot{\gamma}_0$ =1,67 10^{-3} s^{-2}/3,3 10^{-3} s^{-2}). Les flèches indiquent dans quel sens la boucle est parcourue.

4.7 Résultats pour le type "100% arachides"

La même démarche fut employée pour le second type étudié, le "100% arachides". On rappelle au lecteur que le "100% arachides" est le plus simple des deux types étudiés. En effet, il n'est composé que de particules solides (d'arachides broyées) en suspension dans le milieu suspensif

newtonien (huile d'arachides, de viscosité 69 mPa.s à 24°C) et constitue, à la différence du "crémeux" (qui est en fait du "100% arachides" auquel on aurait ajouté plusieurs composants), la suspension pure. Les mêmes expériences que précédemment furent menées (accroissement de contraintes, fluage), avec des conclusions semblables: le fluide considéré obéit à la loi de puissance et possède une contrainte seuil, quoique de beaucoup inférieure à celle du "crémeux" (aux alentours de 20 Pa, à comparer à la valeur de 350 Pa précédemment pour le cas du "crémeux").

4.7.1 Expériences d'accroissement de contrainte

De même que précédemment, on utilise les valeurs du régime établi obtenues lors d'expériences d'accroissement de contraintes pour obtenir les courbes de la viscosité en fonction du taux de cisaillement (figure 4.11) et d'écoulement (figure 4.12). On remarque que le "100% arachides" est – de même que le "crémeux" – rhéofluidifiant et qu'il obéit à la loi de puissance, sur la plage des cisaillements considérés. On a calculé les paramètres de la loi de puissance, et on trouve:

$$m=55\ Pa.s^n$$

$$n=0,15$$

4.7.2 Expériences de fluage et mise en évidence d'un seuil

La mise en évidence d'un seuil s'opère de la même façon que précédemment. Tout d'abord, on remarque que sur la courbe d'écoulement, la contrainte tend vers une valeur non nulle aux alentours de 20 Pa pour des faibles taux de cisaillement, signe de la présence d'un seuil (cf. précédemment). Pour vérifier la validité de cette hypothèse, on a, suivant la démarche adoptée pour le "crémeux", réalisé des expériences de fluage pour diverses contraintes. Ces expériences, dont les résultats sont présentés dans la figure 4.18, confirment la présence d'un seuil, aux environs de 10 Pa, valeur du même ordre de grandeur que les 20 Pa trouvés précédemment.

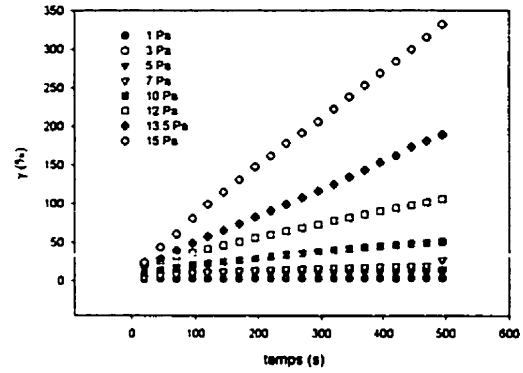


Figure 4.18: Mise en évidence d'une contrainte seuil pour le type "100% arachides" par expériences de fluage successives (SR-5000).

4.8 Conclusion

Les propriétés rhéologiques du beurre d'arachides (type "100% arachides" et "crémeux") ont été étudiés par des expériences en régime transitoire. Toutefois, la présence de glissement a longtemps empêché l'obtention de données reproductibles pour ce genre de tests. Le problème de glissement a été résolu par l'installation sur les plateaux rugueux du rhéomètre de papier sablé, formant ainsi des plateaux rugueux, permettant l'adhésion du matériau aux parois du rhéomètre.
Une fois ce problème surmonté, on a obtenu les courbes d'écoulement et de viscosité des deux types étudiés. Ces derniers suivent un modèle de loi de puissance (figure 4.11) sur la plage de taux de cisaillement considérée ($5\ 10^{-4}\ s^{-1}$ à $5\ s^{-1}$), et possèdent un seuil (aux environs de 15 Pa pour le "100% arachides" et de 300 Pa pour le "crémeux"). Cette différence quant à la valeur des contraintes seuil peut être aisément expliqué si l'on considère que – du point de vue théorique en tout cas (la réalisation industrielle étant différente) – le "crémeux" peut être vu comme la suspension pure ("100% arachides") auquel on aurait ajouté du stabilisant (7 à 10 % en masse). L'effet de ce stabilisant – outre prévenir la séparation de phase – est de créer une structure – plus solide que celle existant dans la suspension pure – au sein du produit. La contrainte seuil étant directement proportionnelle à la "force" de cette structure, il est normal que la contrainte seuil en présence de stabilisant soit supérieure à celle obtenue en absence de stabilisant.

CHAPITRE V
PROPRIÉTÉS EN MODE OSCILLATOIRE

5.1 Introduction

Les précédents chapitres ont mis en évidence les problèmes dus au glissement du matériau (à ce sujet, on reporte le lecteur au chapitre 3 plus particulièrement), et aux problèmes rencontrés à de "hautes" déformations (de l'ordre de l'unité). Or, en régime transitoire ou permanent, la déformation est une fonction croissante du temps, et de telles déformations sont facilement atteintes (une déformation de 1 correspond à une expérience menée à un taux de cisaillement de 10^{-2} s^{-1} pendant 100 secondes). Le régime oscillatoire, au contraire, permet de limiter la déformation du matériau à de plus faibles valeurs, et ce sans être limité sur le temps de l'expérimentation (dans ce chapitre, sont présentées des expériences menées sur plusieurs heures). Les expériences en régime oscillatoire ont permis de mettre en évidence des phénomènes temporels de destructuration ou de reprise de structure du matériau, en suivant l'évolution des modules visqueux et élastiques du matériau au cours du temps, la forte non linéarité des matériaux considérés ainsi que l'influence du stabilisant.

5.2 Mise en évidence de phénomènes temporels

Dans cette partie sont présentés des résultats mettant en évidence la présence de phénomènes temporels pour les suspensions étudiées. Ainsi on montre que sous l'effet d'un cisaillement suffisamment important, les modules et la viscosité chutent au cours du temps. A l'inverse, si le cisaillement appliqué est suffisamment faible, on assiste à une reprise de structure, c'est-à-dire une augmentation des modules et de la viscosité au cours du temps. Ces phénomènes rappellent ceux observés dans le cas de fluides thixotropes et indiquent la présence d'une structure au sein du matériau.

5.2.1 Expériences de destructuration à déformation imposée

Pour étudier l'effet d'un cisaillement sur le matériau, on soumet le matériau à une déformation oscillatoire d'amplitude constante et on suit l'évolution des modules au cours du temps. Dans les

expériences de la figure 5.1, on a soumis les deux types "100% arachides" et "crémeux" à un cisaillement oscillatoire d'amplitude γ_0=0,05 à une pulsation ω=6,28 rad/s. On observe dans les deux cas une chute des modules visqueux et élastique. Pour les expériences de la figure 5.1, on a étudié le type de réponse du matériau (linéaire ou non). L'ARES ne permet pas d'avoir accès au signal du couple enregistré en fonction du temps, à partir duquel sont calculés les modules G' et G", mais donne le rapport de l'amplitude de la 3ème harmonique à celle de la 1ère harmonique (on rappelle que le signal enregistré ne devrait, en l'absence de phénomènes perturbateurs comme le glissement, pas présenter d'harmoniques paires, mais peut être composé d'harmoniques impaires autres que la fondamentale – dites supérieures – dans le cas d'un comportement non linéaire). Ce rapport est une bonne indication du type de réponse du matériau (linéaire ou non) et prouve qu'au cours des tests et pour les deux types, les réponses obtenues sont non linéaires. Ainsi, pour le "100% arachides", le rapport de l'amplitude de la 3ème harmonique sur celle de la 1ère harmonique est en moyenne de 16% au cours de l'expérience, tandis que pour le "crémeux", cette valeur atteint 27%. Même si ici le recours aux seuls modules G' et G" (qui ne contiennent que la première harmonique du signal enregistré) est discutable du fait de la non linéarité de la réponse, on remarque que la chute des modules visqueux et élastiques reflète la chute du couple enregistré au cours du temps, ce comportement évoquant des phénomènes thixotropes.

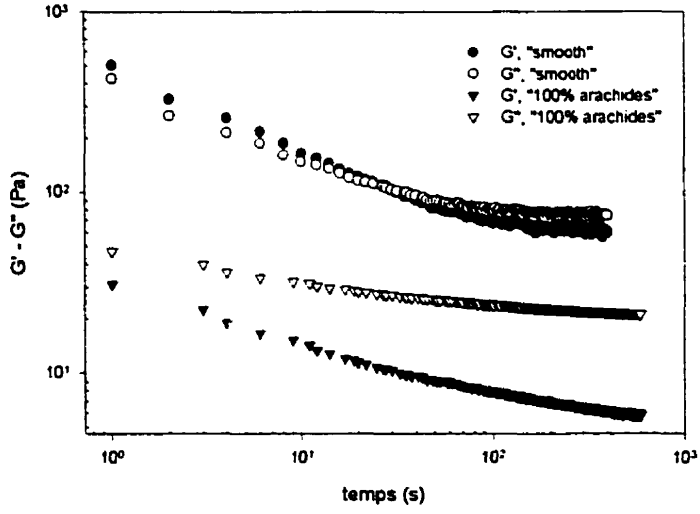


Figure 5.1: Evolution des modules G' et G" lors de l'application d'une déformation sinusoïdale, d'amplitude γ_0=0,05 et de pulsation ω=6,28 rad/s pour le "crémeux" et le "100% arachides".

5.2.2 Expériences successives à déformation imposée

Les phénomènes mis en lumière précédemment rappelant des phénomènes de thixotropie, on a voulu étudier l'influence de "l'histoire du matériau" sur les mesures obtenues. De plus, on s'est aperçu que le chargement du matériau avait une influence sur la réponse du matériau (seul le "crémeux" a été considéré dans ces expériences). Ainsi, par exemple, on a observé que suite à une expérience de cisaillement oscillatoire, le matériau pouvait retrouver ses niveaux initiaux de viscosité si les plateaux étaient abaissés de quelques micromètres. Pour mettre en évidence ces phénomènes, on a réalisé une expérience, présentée à la figure 5.2, au cours de laquelle un balayage en déformation (γ_0 variant de 10^{-3} à 1) à pulsation ω=6,28 rad/s a été reproduit quatre fois sur le même échantillon. La première expérience a été réalisée sur l'échantillon après chargement, pour une taille d'entrefer de 1,4 mm. La deuxième expérience a été effectuée immédiatement après la 1ère expérience avec la même taille de l'entrefer. Puis, le plateau supérieur a été abaissé jusqu'à ce que l'espacement entre les deux plateaux atteigne 1,1 mm et le balayage a été effectué deux fois l'une à la suite de l'autre (expériences 3 et 4). D'après les courbes obtenues (figure 5.2), le "crémeux" ne présente pas de zone linéaire pour les amplitudes de déformation considérées. L'objet de ce paragraphe étant l'étude de phénomènes temporels et notamment l'influence d'expériences précédentes sur la réponse du matériau lors d'un test donné, nous nous limiterons ici à une brève description des courbes obtenues (des courbes semblables seront étudiées plus en détail dans le paragraphe 5.4). On se contentera donc d'observer que les modules décroissent puis réaugmentent avec l'amplitude de déformation γ_0, l'amplitude de déformation pour laquelle se produit cette remontée variant suivant l'expérience. Toutefois, la série d'expériences de la figure 5.2 appellent plusieurs remarques ayant trait à l'évolution temporelle du matériau. Tout d'abord, on remarque que les courbes se superposent deux à deux. Ainsi, les courbes obtenues lors de la 1ère et la 3ème (désignées par la suite comme 1ère série d'expériences) et de la 2ème et la 4ème expériences (2ème série d'expériences) se superposent-elles (l'écart relatif moyen au cours du balayage entre les courbes est de 18% pour les courbes 1-3 et de 25% pour les courbes 2-4). Ensuite, on note que les viscosités obtenues lors des expériences 2 et 4 (menées après les expériences 1 et 3) sont inférieures à celles obtenues lors des expériences 1 et 3, et que le minimum des modules intervient pour des déformations plus faibles (de l'ordre de 0,1) lors de la seconde série d'expériences que lors de la première série d'expériences. Enfin, les courbes des 4 expériences se rejoignent pour les plus hautes amplitudes

de déformation (de l'ordre de 1). Ces phénomènes peuvent être expliqués si l'on considère que les deux séries d'expériences reflètent deux états de structure différents du matériau. La première série correspondrait à un état plus structuré de viscosité plus élevé, alors que la seconde série correspondrait à un état moins structuré (les expériences dans cette série ont lieu après un premier balayage).

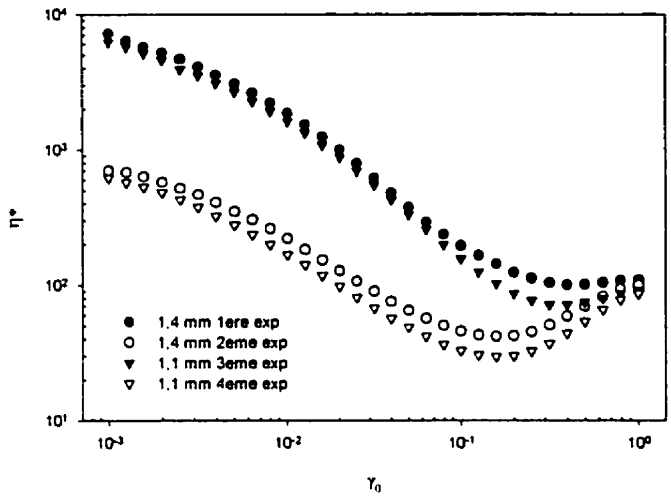


Figure 5.2: Expériences successives de balayage en déformation (10^{-3}-1) à pulsation imposée (ω=6,28 rad/s), menées sur du "crémeux" (ARES, plateaux rugueux). Le plateau supérieur est abaissé de 1,4 à 1,1 mm entre la 2ème et la 3ème expérience.

On porte dans la figure 5.3 le rapport de l'amplitude de la 3ème harmonique à celle de la 1ère harmonique du signal enregistré pour la 1ère et 2ème expérience. On observe un phénomène intéressant: les courbes se superposent. Notamment, le maximum du rapport des amplitudes intervient à la même amplitude de déformation, ce qui n'est pas le cas pour le minimum des modules. Cette observation indique que la déformation est un paramètre important pour l'analyse harmonique, plus que "l'histoire" du matériau et son niveau de viscosité.

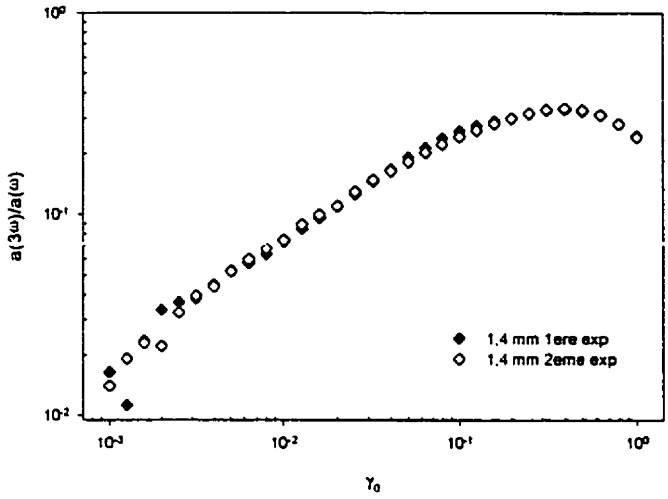


Figure 5.3: Rapport de l'amplitude de la 3ème harmonique à celle de la 1ère harmonique pour les deux balayages successifs de la figure 5.2 en fonction de l'amplitude de déformation γ_0, à ω=6,28 rad/s (ARES, plateaux rugueux).

5.2.3 Expériences à contrainte imposée

Pour valider les observations faites précédemment sur l'effet d'un chargement, on a mené des expériences sur un rhéomètre à contrainte imposée (CSM) fournissant de plus les signaux enregistrés de déformation au cours du temps, ce qui permet de décider si la réponse du matériau est linéaire ou non. La série d'expériences présentée à la figure 5.4 a donc consisté en 4 expériences menées successivement, à une pulsation de 6,28 rad/s. On commence tout d'abord par imposer une contrainte de 30 Pa pendant 100 s (expérience 1). A la fin de cette expérience, la viscosité complexe s'établit aux environs de 4000 Pa.s. Puis, on applique pendant 200 s une contrainte plus importante de 75 Pa (expérience 2, viscosité complexe finale de 300 Pa.s). Ensuite, on applique une contrainte de 30 Pa pendant 40s (expérience 3, viscosité complexe finale de 30 Pa.s). Enfin, l'espacement entre les plaques parallèles est ramené de 1,2 mm à 0,8 mm et une dernière expérience (expérience 4) est menée à 40 Pa. La viscosité complexe à la fin de ce test vaut alors 2700 Pa.s.

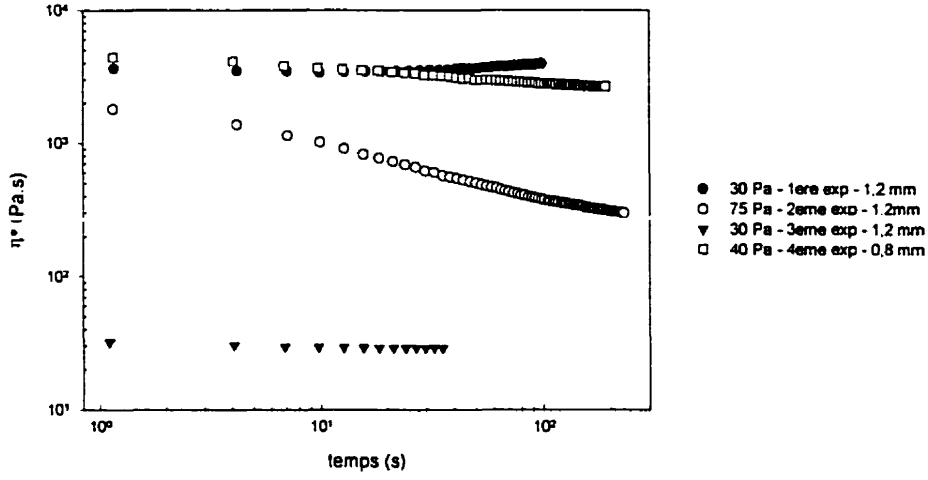


Figure 5.4: Expériences successives à contrainte imposée en régime oscillatoire à contrainte imposée (CSM), à une pulsation ω=6,28 rad/s, menées sur du "crémeux". Le plateau supérieur est abaissé de 1,2 à 0,8 mm entre la 2ème et la 3ème expérience.

Les mêmes conclusions que pour les expériences précédentes à déformation imposée peuvent être tirées de ces expériences. Tout d'abord, on peut faire chuter fortement la viscosité en appliquant une contrainte suffisamment importante (75 Pa ici). Ensuite, l'abaissement des plateaux fait retrouver au matériau ses niveaux de viscosité initiaux. Afin de décider si la réponse était linéaire ou non, les signaux de déformation ont été enregistrés pour les expériences décrites ci-dessus (applications successives de contrainte à une pulsation de 6,28 rad/s) et on a porté les résultats sous forme de courbes de Lissajous représentant la déformation enregistrée au cours du temps en fonction de la contrainte appliquée (les signaux de déformation et de contrainte ont été normalisés). On rappelle qu'une réponse viscoélastique linéaire du matériau fournit une ellipse. Pour des réponses non-linéaires, pour lesquelles des harmoniques supérieures interviennent dans le signal de déformation, la courbe de Lissajous s'éloigne de l'ellipse, cet écart pouvant être pris comme indice de non-linéarité. Les signaux obtenus dans notre cas et les courbes de Lissajous correspondantes sont particulièrement instructives et montrent la présence de réponses non linéaires. Ainsi, la première courbe de Lissajous (figure 5.5) est obtenue pour l'expérience 1 (contrainte appliquée de 30 Pa). Cette courbe correspond à une amplitude de la déformation enregistrée de 1,2 10^{-3}. La courbe de Lissajous est une ellipse, indiquant une

réponse linéaire. La deuxième courbe de Lissajous présentée ici (figure 5.6) – et qui correspond à la réponse du matériau obtenue à la fin de la deuxième expérience (contrainte oscillatoire d'amplitude 75 Pa et de pulsation 6,28 rad/s imposée pendant 200 s, l'amplitude de déformation vaut alors 4 10^{-2}) montre que la réponse du matériau n'est plus linéaire (fort écart par rapport à une forme elliptique). La troisième courbe de Lissajous présentée à la figure 5.7 correspond quant à elle à la réponse obtenue à la fin de la troisième expérience (σ_0=30 Pa et γ_0=1,8 10^{-1}). Là encore, la réponse n'est pas linéaire. Enfin, la dernière courbe de Lissajous (figure 5.8) illustre la réponse du matériau après que l'espacement entre les plateaux ait été réduit de 1,2 à 0,8 mm. L'amplitude de la contrainte appliquée est alors de 40 Pa (les déformations enregistrées lors d'une expérience menée à 30 Pa ne donnaient pas de signal "clair", on a donc choisi lors de cette expérience une contrainte légèrement plus élevée, soit σ_0=40 Pa), l'amplitude de la déformation vaut 2,4 10^{-3}. De nouveau, comme à la figure 5.5, la réponse du matériau est linéaire, d'après les courbes de Lissajous. L'allure des courbes de Lissajous nous renseignent sur les critères d'obtention d'un signal linéaire. Ainsi, d'après les figures 5.5 à 5.8, l'amplitude γ_0 de la déformation semble déterminer le type de réponse obtenu (linéaire ou non). Des amplitudes de déformation de 2,4 10^{-3} semblent encore fournir des réponses linéaires. Il est à noter que d'après la figure 5.3, cette amplitude de déformation correspond à un rapport des amplitudes des deux premières harmoniques impaires aux environs de 10^{-2}. Le signal de déformation obtenu pour la mesure de la figure 5.6 est présenté à la figure 5.9, en même temps que le signal reconstruit à partir de la seule première harmonique. L'allure du signal de déformation enregistré est significative et l'on observe un aplatissement de ce dernier aux plus hautes valeurs de la déformation. Plusieurs causes peuvent être à l'origine de ce phénomène. Citons tout d'abord le glissement qui peut amener une réponse non linéaire (Yoshimura et Prud'homme, 1988, Hatzikiriakos et Dealy, 1991, Graham, 1995). Une autre source de phénomènes non linéaires peut être la présence d'une contrainte seuil et ainsi, plusieurs auteurs (Yoshimura et Prud'homme, 1987, Nguyen et Boger, 1992) ont observés des signaux de contrainte écrêtés lors d'expériences menées à *déformation* imposée pour des mesures sur des fluides à seuil. Ces auteurs expliquent que l'aplatissement du signal à partir d'une certaine contrainte par l'apparition de l'écoulement, alors que la première partie de la courbe (contrainte inférieure à la contrainte seuil) traduirait un comportement élastique du matériau, en accord avec les idées d'Oldroyd (Oldroyd, 1947). Il aurait été intéressant dans notre cas de disposer des signaux bruts de la contrainte lors d'expériences effectuées sur l'ARES pour compléter cette étude.

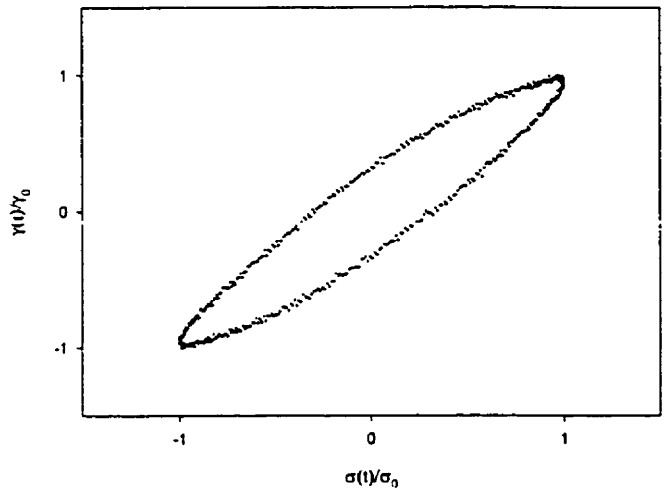


Figure 5.5: Figure de Lissajous pour une expérience à contrainte imposée (30 Pa), à pulsation ω=6,28 rad/s, menées sur l'appareil CSM avec plateaux rugueux. La contrainte et la déformation (amplitude γ_0=1,2 10^{-3}) ont été normalisées.

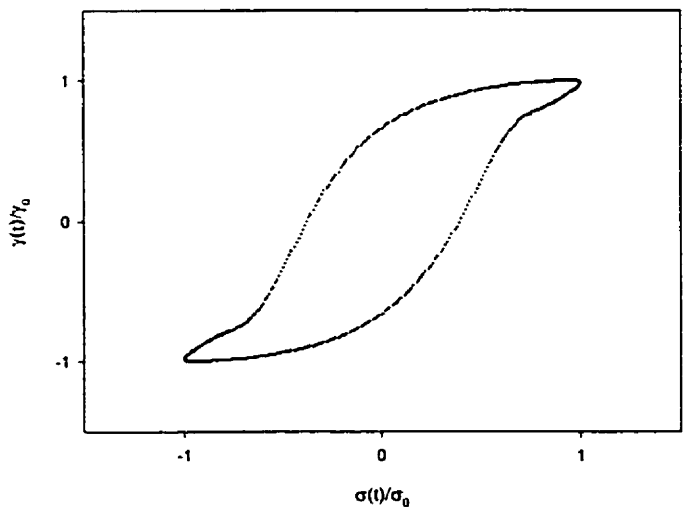


Figure 5.6: Figure de Lissajous pour une expérience à contrainte imposée (75 Pa), à pulsation ω=6,28 rad/s, menées sur l'appareil CSM avec plateaux rugueux. La contrainte et la déformation (amplitude γ_0=4 10^{-2}) ont été normalisées.

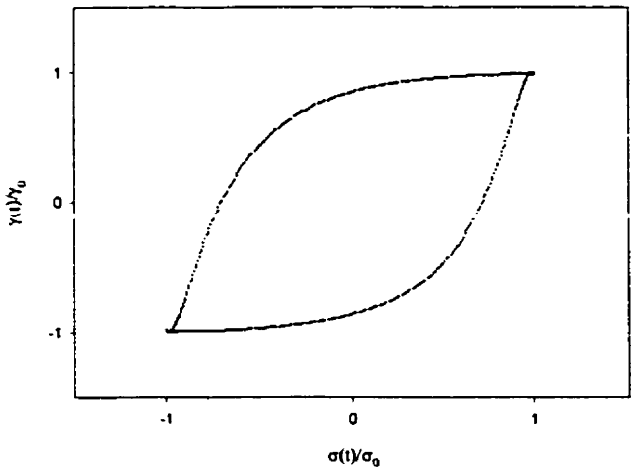


Figure 5.7: Figure de Lissajous pour une expérience à contrainte imposée (30 Pa), à pulsation ω=6,28 rad/s, menées sur l'appareil CSM. La contrainte et la déformation (amplitude γ_0=1,8 10^{-1}) ont été normalisées.

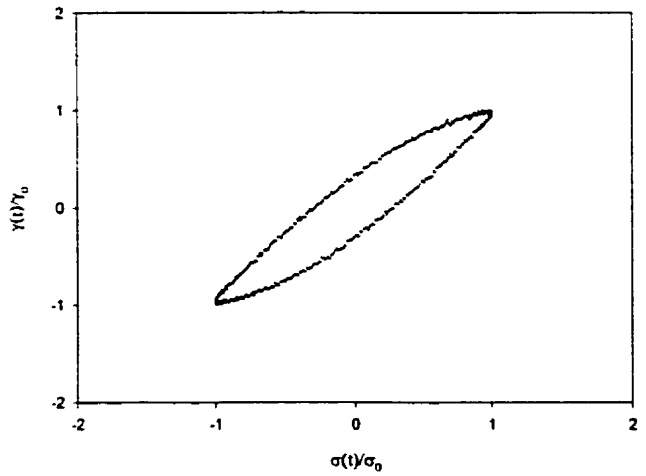


Figure 5. 8: Figure de Lissajous pour une expérience à contrainte imposée (40 Pa), à pulsation ω=6,28 rad/s, menées sur l'appareil CSM. La contrainte et la déformation (amplitude γ_0=2,4 10^{-3}) ont été normalisées.

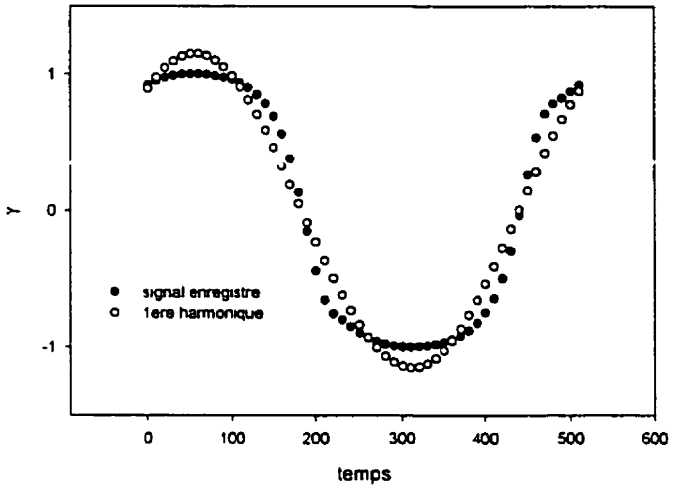


Figure 5.9: Ecart entre le signal enregistré (σ_0=75 Pa, γ_0=0,04, ω=6,28 rad/s) pour le type "crémeux" sur le CSM (plateaux rugueux) et le signal reconstitué à partir de la seule 1ère harmonique. (temps et déformation en unités arbitraires).

Pour caractériser la non linéarité de la réponse du matériau, on a décomposé le signal de déformation enregistré à une amplitude de contrainte de 75 Pa (figure 5.6) en série de Fourier. Les amplitudes des diverses harmoniques normalisées par rapport à la première harmonique sont présentées à la figure 5.10. En accord avec les prédictions théoriques (Christensen, 1982) et les résultats de certains auteurs (Onogi et al., 1970, Komatsu, 1973), dans la décomposition de Fourier, seules les harmoniques impaires sont présentes. La forte non linéarité de la réponse du matériau est évidente d'après la figure 5.10.

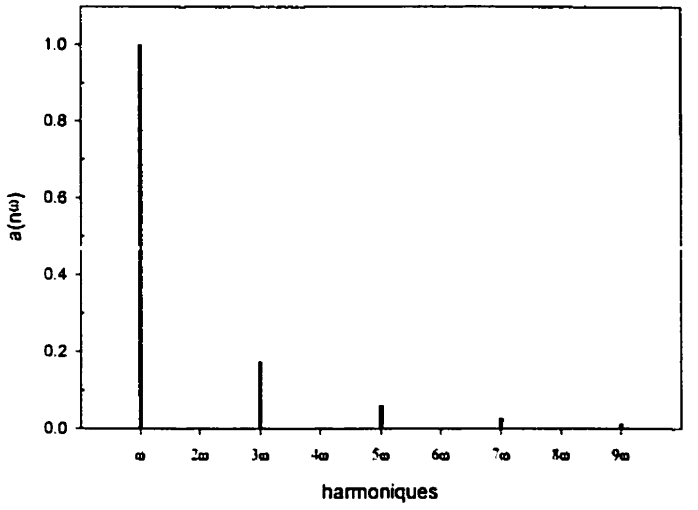


Figure 5.10: Amplitudes des diverses harmoniques normalisées par rapport à la fondamentale pour le signal de déformation enregistré lors de l'expérience de la figure 5.6 (γ_0=4 10^{-2}, σ_0=75 Pa).

5.2.4 Reprise de structure

Pour essayer de comprendre l'évolution de structure qui a lieu entre le moment où le produit est versé dans des pots sur le site de production et le moment où il atteint son état "commercial" de solide mou, on a soumis un échantillon sorti de la ligne de production à une très faible amplitude de déformation (γ_0=5 10^{-3}) à une pulsation de 6,28 rad/s pendant 22 heures, sur le rhéomètre ARES muni de plateaux rugueux. Il s'est écoulé 40 minutes entre le moment où l'échantillon a été prélevé de la ligne de production et le moment ou le test a été commencé.

Les résultats de ce test sont présentés à la figure 5.11. L'apparente discontinuité dans les mesures aux environs de 2 10^4 s est due à une erreur de manipulation. Le test a donc été recommencé à ce moment et les courbes raccordées, par simple changement de l'origine des temps sur la seconde courbe. On observe sur les 1000 premières secondes (soit un peu plus de 15 minutes) une légère chute des modules (plus prononcée pour le module visqueux que pour le module élastique), suivie par une forte augmentation de ces derniers (reprise de structure) pour des temps plus longs. Les droites en représentation log/log indiquent une loi de puissance pour l'évolution temporelle des modules. Ainsi, pour le module élastique, on calcule des exposants valant

respectivement 0,2 et 0,4 pour les première (pour des temps compris entre 10^3 s et 2 10^4 s) et deuxième (pour des temps supérieurs à 2 10^4 s) parties de la courbe. La rupture de pente observée à partir de 2 10^4 s est très certainement due à la reprise du test. Au cours de cette expérience, le rapport de l'amplitude de la 3ème harmonique à la 1ère harmonique sur toute la durée du test est au maximum de 8%.

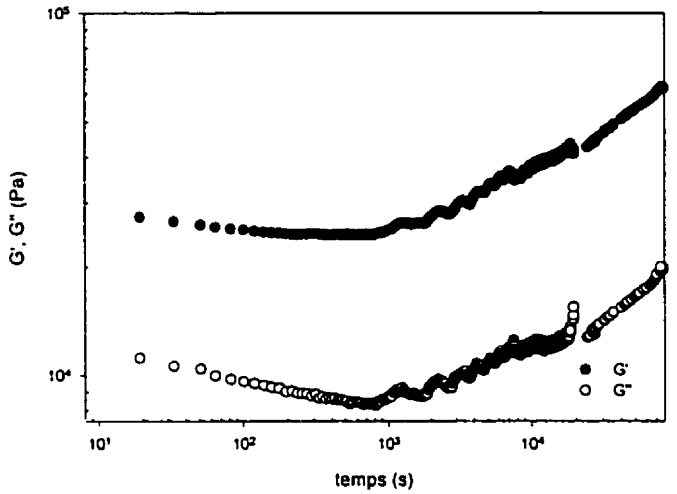


Figure 5.11: Reprise de structure d'un échantillon prélevé en sortie de la ligne de production (déformation imposée d'amplitude γ_0=5 10^{-3} à pulsation ω=6,28 rad/s, ARES, plateaux rugueux, T=23,4°C).

Les figures 5.12 et 5.13 quant à elles présentent les résultats d'une reprise de structure sur 12 heures (amplitude de déformation γ_0=5 10^{-3} à une pulsation de 6,28 rad/s) après un précisaillement de l'échantillon (200s à une amplitude de déformation de γ_0=0,2 à une pulsation de 6,28 rad/s). Là encore, une reprise de structure de type exponentiel est observée. Et ces expériences rappellent des fluides thixotropes dont la viscosité chute au cours du temps sous l'effet d'un cisaillement, pour réaugmenter une fois le cisaillement arrêté. On note qu'au cours de cette reprise de structure, le rapport de l'amplitude de la 3ème harmonique à la 1ère harmonique est relativement constante, ayant pour valeur moyenne 11% et comme valeur maximale 13%, ce à quoi on s'attendait, l'amplitude de déformation γ_0 étant constante.

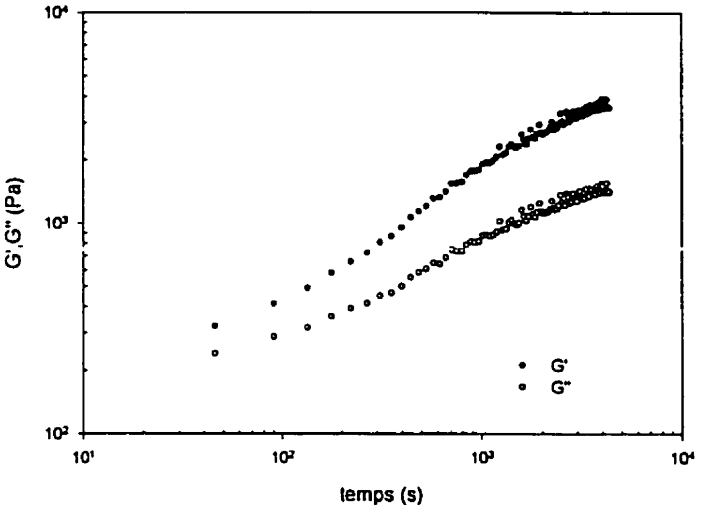


Figure 5.12: Reprise de structure d'un échantillon après précisaillement (déformation imposée d'amplitude γ_0=5 10^{-3}, à pulsation ω=6,28 rad/s). Le précisaillement a consisté à imposer une déformation d'amplitude γ_0=0,2 à ω=6,28 rad/s pendant 200 s.

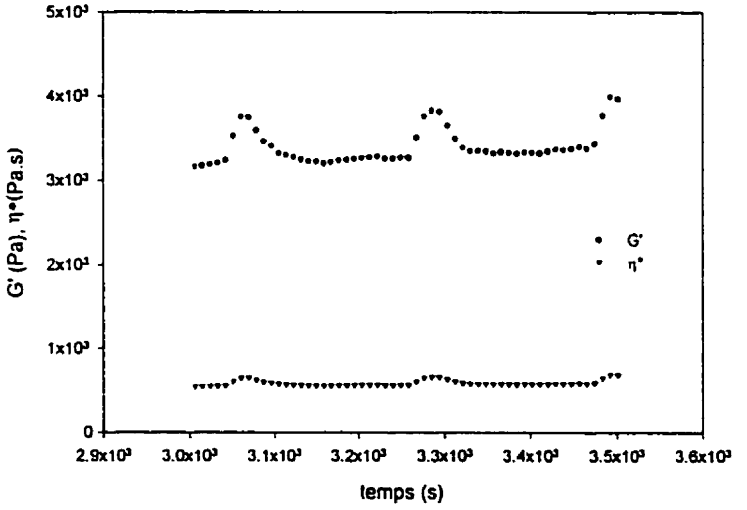


Figure 5.13: Mise en évidence d'irrégularités dans l'écoulement dans la figure 5.12 (agrandissement 5 10^3 s).

On notera toutefois pour les courbes des figures 5.12 et 5.13 un phénomène particulier. En effet, à partir d'une vingtaine de minutes, les courbes présentent des aspects en "dents de scie". A ce titre, la figure 5.13 qui est en fait un "zoom" de la figure précédente entre 3 10^3 s et 3,5 10^3 s

illustre ce phénomène. Les écarts relatifs entre le "haut" et le "bas" des pics est de l'ordre de 10%. Ce phénomène est d'autant plus intéressant qu'il semble se produire à intervalles de temps réguliers. A ce stade, il ne faut pas exclure l'hypothèse de glissement. Les pics seraient alors des endroits où le fluide adhèrerait mieux aux parois, et présenterait une plus grande résistance à l'écoulement, et les zones "plates" des zones pour lesquelles ce glissement se manifesterait.

5.3 Recherche de zone linéaire

Une des premières choses à considérer en régime oscillatoire est la présence d'une zone linéaire pour les fréquences considérées. La zone linéaire d'un matériau est la plage de valeurs (déformation ou contrainte suivant le type de tests) où les fonctions rhéologiques (modules complexes G', G" et G*, viscosité complexe η^*) sont constantes, indépendamment de la déformation (ou contrainte) imposée par l'appareil de mesure. Le fait que les modules soient constants indépendamment de l'amplitude de déformation (ou de contrainte) appliquée est signe que la structure du matériau n'est pas altérée au cours de la mesure (Carreau et al., 1997). Dans un certain sens, les mesures dans la zone linéaire s'effectuent à "structure" constante.

De façon classique, la recherche d'une zone linéaire s'effectue à partir de balayages en déformation, à une pulsation donnée. Or, les expériences précédentes ont mis en lumière des phénomènes temporels au sein du matériau. Il est donc nécessaire de définir un état de référence qui sera utilisé pour ces tests. L'état de référence est généralement obtenu par un précisaillement appliqué au matériau. Dans notre cas, il a été mis en évidence que le chargement (ou le fait d'abaisser les plateaux d'une centaine de micromètres) produit un état reproductible du matériau (à ce sujet, on renvoie le lecteur aux expériences des figures 5.2 et 5.4). On peut donc adopter cet état comme état de référence. Ainsi, les tests présentés ci-après ont-ils été effectués après chargement de l'échantillon, avec une bonne reproductibilité. Pour tester la reproductibilité d'une expérience, on procède à plusieurs expériences successives sur le même échantillon, en abaissant le plateau supérieur de quelques micromètres entre chaque expérience et on mesure les écarts relatifs entre les expériences. Dans le cas des expériences présentées ci-après, l'écart relatif est toujours inférieur à 20%.

Des balayages en déformation sont présentées aux figures 5.14 ("crémeux" et "100% arachides" à une pulsation de 6,28 rad/s) et 5.15 ("crémeux" à 6,28 10^{-3} rad/s). Etant données les très faibles amplitudes de déformation appliquées dans ces tests (la première amplitude de déformation

appliquée au "crémeux" dans le balayage de la figure 5.14 est de 5 10^{-5}), on doit s'assurer de capter pour toutes ces mesures des couples supérieurs à la sensibilité de l'appareil (soit 0,02 g.cm avec la tête de mesure utilisée). Ainsi, les mesures pour le "crémeux" ont pu être menées pour des amplitudes de déformation aussi faibles que 5 10^{-5} (le couple enregistré vaut alors 0,028 g.cm) tandis que pour le "100% arachides", l'amplitude de déformation minimale testée fut de 10^{-3} (le "100% arachides", de viscosité moins élevée que le "crémeux" fournit à des couples plus faibles pour une déformation donnée).

D'après les expériences de la figure 5.14, on n'observe pas à une pulsation ω=6,28 rad/s de zone linéaire pour les deux types de beurre d'arachides étudiés. La figure 5.15 quant à elle présente un balayage en déformation effectué pour du "crémeux", à une pulsation de 6,28 10^{-3} rad/s. Généralement, on observe un élargissement de la zone linéaire aux plus basses fréquences et ici, on peut considérer qu'une zone linéaire existe pour des amplitudes de déformation inférieures à 3 10^{-4}. Là encore, on s'assure d'enregistrer des couples supérieurs à la sensibilité de l'appareil (le couple enregistré pour le premier point est de 0,023 g.cm).

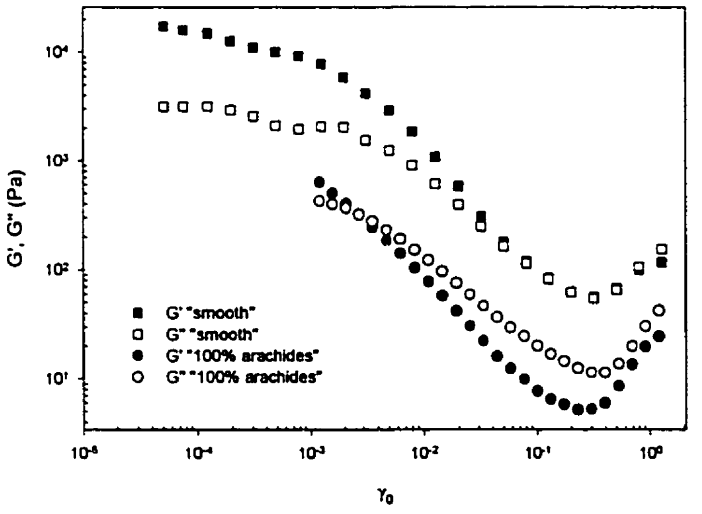


Figure 5.14: Balayages en déformation ("crémeux" et "100% arachides") à pulsation imposée (ω=6,28 rad/s), menés sur l'appareil ARES avec des plateaux rugueux.

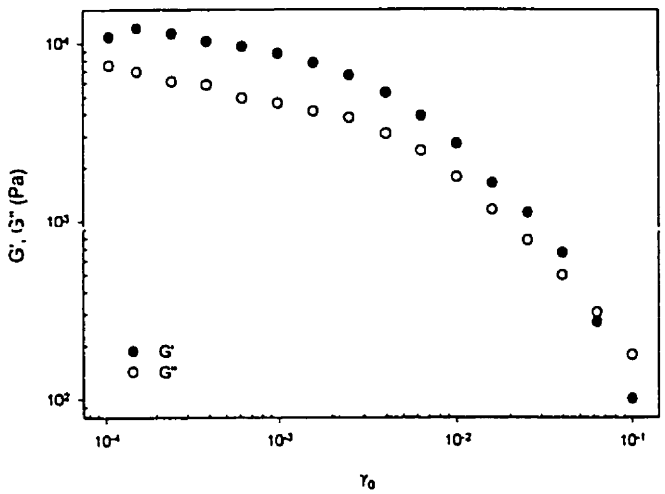


Figure 5.15: Balayage en déformation ("crémeux") à pulsation imposée (ω=6,28 10^{-3} rad/s), mené sur l'appareil ARES avec des plateaux rugueux.

En conclusion, on peut dire que les matériaux présentent des zones linéaires très peu étendues: l'amplitude de déformation maximale fournissant une réponse linéaire du "crémeux" vaut 5 10^{-4}, et ce pour une pulsation de 6,28 10^{-3} rad/s. Le "100% arachides" ne présente pas quant à lui de zone linéaire (expérimentalement accessible) à une pulsation de 6,28 rad/s. Le fait que les suspensions concentrées présentent des zones linéaires très étroites ou inaccessibles expérimentalement du fait des limitations des appareils de mesure est un fait connu alors qu'il n'est pas rare d'observer pour des polymères des réponses linéaires jusqu'à des amplitudes de déformation de 1 (Carreau et al., 1997). A titre d'exemple, on peut citer les résultats d'Yziquel et al. (Yziquel, 1999a) qui dans le cas de suspensions de particules de silice dans une huile de paraffine a mis en évidence une zone linéaire pour des amplitudes inférieures à 3 10^{-3} (les particules de silice de diamètre moyen 12 nm avaient été rendues hydrophobes par remplacement de groupements silanol par des groupements méthyle au cours de l'hydrolyse).

5.4 Étude des courbes obtenues lors de balayages en déformation

Les courbes obtenues lors des balayages en déformation appellent plusieurs remarques. Tout d'abord, l'absence de zone linéaire signifie que la structure du matériau est modifiée au cours des

mesures. Cette modification de structure est loin d'être négligeable et au cours des tests, on observe des écarts d'un facteur 100 entre les valeurs maximales et minimales des modules (figure 5.1).

Les valeurs obtenues pour les modules élastiques et visqueux sont supérieures dans le cas du "crémeux", mettant en lumière l'effet du stabilisant qui contribue à rendre le matériau plus "solide". Il est à noter toutefois qu'une structure existe même au sein de la suspension non stabilisée, comme en témoigne l'évolution des modules au cours du balayage en déformation, confirmant l'hypothèse d'une suspension de particules interactives.

La nature des deux suspensions est différente toutefois. L'importance relative des comportements visqueux et élastiques peut être exprimée par la donnée de l'angle de perte δ, dont la tangente est égale au rapport G"/G' (cf. chapitre 2). A titre d'exemple, un angle de perte δ=0° caractérise un matériau parfaitement élastique, δ=90° un matériau parfaitement visqueux, et la valeur δ=45° un matériau dont les deux modules (élastique et visqueux) ont même valeur. L'évolution de l'angle de perte δ au cours d'un balayage en déformation à une pulsation de 6,28 rad/s est représentée à la figure 5.16 pour les deux types.

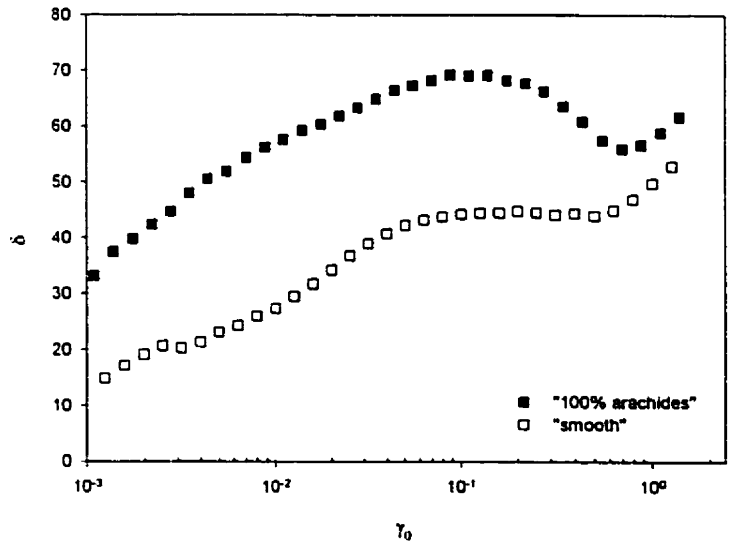


Figure 5.16: Comparaison de l'évolution de l'angle δ (°) avec l'amplitude de déformation γ_0 pour les deux types "100% arachides" et "crémeux" à une pulsation de 6,28 rad/s (ARES, plateaux rugueux).

Cette figure illustre les différences entre les deux types. Ainsi, le module de perte est supérieur au module élastique pour le "100% arachides", sauf aux faibles déformations (γ_0<0,003), alors que pour le "crémeux", le module élastique est supérieur au module de perte, sauf pour de hautes amplitudes, de l'ordre de 1. Le caractère plus "élastique" du "crémeux" s'explique si l'on considère que l'ajout de stabilisant crée une structure plus forte au sein du matériau. Malgré cette différence, les courbes obtenues pour les deux types sont d'allure semblable et l'on observe une décroissance des modules dans un premier temps, suivie d'une augmentation débutant pour des valeurs de l'amplitude de déformation de l'ordre de 0,3. On note que si l'augmentation des modules est simultanée pour les modules élastique et visqueux dans le cas du "crémeux", dans le cas du "100% arachides", le module élastique commence à augmenter avant le module visqueux. De tels comportements pour des suspensions concentrées ont déjà été observés par le passé (Lavoie, 1995, Cotton, 1998, Yziquel et al., 1999b). La remontée des modules fut attribuée à l'induction par cisaillement d'une structure plus rigide.

Des courbes semblables en balayage en déformation ont été obtenues par Miller et al. (Miller et al., 1991) pour des combustibles solides qui sont des suspensions très concentrées (les fractions volumiques de solides atteignant 76,5%) de perchlorate d'ammoniac et d'aluminium. L'explication de ces auteurs reprend une étude sur le phénomène de rhéoépaississement (Hoffman, 1974) dans laquelle l'apparition de rhéoépaississement est relié à une transition au sein de la suspension, d'un état structuré à un état moins structuré dans lequel le mouvement relatif des particules est plus difficile. Ainsi, suivant ces auteurs, la diminution observée dans la première partie de la courbe est-elle liée à la création d'une structure plus ordonnée, dans laquelle le mouvement relatif des particules est favorisé. L'augmentation de la viscosité à partir d'une certaine valeur de l'amplitude de déformation correspondrait alors à l'apparition d'une nouvelle structure où le mouvement relatif des particules est plus difficile.

On peut citer aussi avec Ackerson (Ackerson, 1990) les travaux de Scott et al. (Scott et al., 1964) sur les effets d'un cisaillement oscillatoire sur un système de sphères dures. Dans leurs travaux, Scott et al. mirent en évidence l'effet de l'amplitude de cisaillement appliqué sur ϕ_m, la fraction volumique maximale qui est fonction de la répartition des particules mais aussi de la nature de l'empilement des sphères au sein de la suspension. Ainsi, les auteurs observèrent qu'en versant des billes dans un récipient, ϕ_m s'établit à une valeur de 0,637. Puis, les auteurs étudièrent l'effet d'un cisaillement oscillatoire sur ϕ_m. Leurs conclusions furent que pour des amplitudes de cisaillement γ_0 inférieures à 0,5 ou supérieures à 1,5, ϕ_m restait constant, alors que pour une

amplitude γ_0 de déformation égale à 1, au bout de 100 oscillations, ϕ_m augmentait jusqu'à 0,66. Ainsi, une amplitude d'oscillation de l'ordre de 1 appliquée au matériau permet aux particules de s'organiser en une structure plus compacte, tandis que pour de trop faibles valeurs de γ_0, le mouvement n'est pas assez important pour mener à une réorganisation des particules et que des amplitudes trop importantes empêchent toute structure de se créer. Une telle approche peut expliquer les phénomènes observés. Ainsi, dans le cas de la figure 5.14, pour des amplitudes de déformation γ_0 inférieures à 0,3, les particules s'organisent dans une structure plus compacte, augmentant ainsi ϕ_m, et ainsi diminuant la viscosité. A des amplitudes de déformation supérieures, les particules sont "délogées" de l'emplacement qu'elles occupaient dans la structure compacte, le tout résultant en une structure moins dense, de ϕ_m plus faible et donc, de viscosité plus élevée.

La figure 5.17 présente l'évolution au cours du balayage en déformation à 6,28 rad/s du rapport des amplitudes de la 1ère et 3ème harmonique pour le "crémeux" et le "100% arachides". Les valeurs obtenues indiquent un fort comportement non linéaire. En effet, d'après la figure 5.17, on voit que pour les deux types étudiés, pour des amplitudes de déformation aux environ de 0,01, le rapport des deux premières amplitudes impaires se situe aux environs de 0,1 – ce qui constitue déjà un fort écart par rapport à un comportement linéaire. On note que ces résultats confirment ceux de la figure 5.1, selon lesquels pour une amplitude de déformation de 0,05, le "crémeux" a un rapport d'amplitude des deux premières harmoniques impaires supérieur au "100% arachides".

On peut s'interroger sur l'effet de la pulsation sur le rapport des amplitudes et il semblerait au vu des expériences effectuées à 6,28 10^{-3} rad/s que la non linéarité soit atténuée à de basses fréquences. Ainsi, pour le "crémeux", ce rapport peut atteindre 0,39 lors du balayage à 6,28 rad/s, alors que ce rapport n'excède pas 0,17 pour une pulsation de 6,28 10^{-3} rad/s.

Le caractère fortement non linéaire des réponses enregistrées devra être gardé à l'esprit lors des discussions sur la nature des changements au sein du matériau. Toutefois, les variations observées au cours du balayage en déformation ne sont pas un artefact de mesure mais traduisent bien les variations de couple enregistrées par l'appareil.

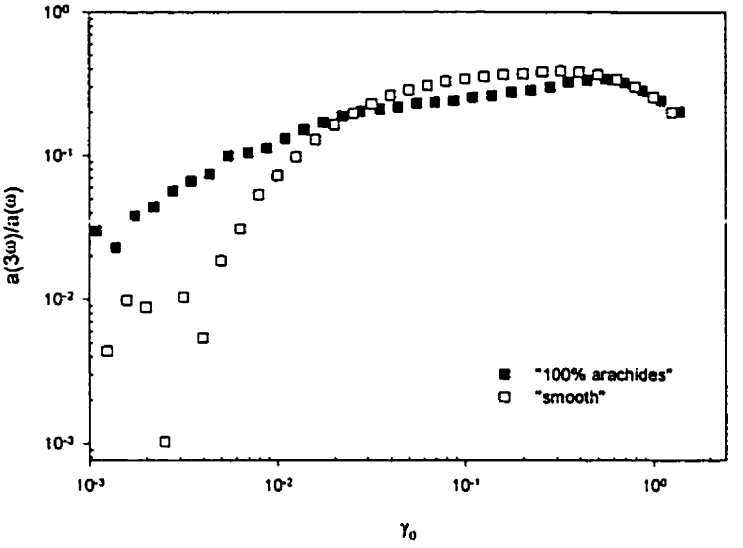


Figure 5.17: Rapport de l'amplitude de la 3ème harmonique à celle de la 1ère harmonique pour les deux types "100% arachides" et "crémeux" en fonction de l'amplitude de déformation γ_0, à ω=6,28 rad/s (ARES, plateaux rugueux).

Une approche reste toutefois valide, même pour des comportements non linéaires: l'approche énergétique. Cette approche fut adoptée notamment par Yziquel et al. (Yziquel et al., 1999a, 1999b) dans ses travaux sur les suspensions de silice et est basée sur la signification physique du module de perte G". En effet, G" reflète le caractère visqueux du matériau et peut être relié à l'énergie E_d dissipée par unité de volume (en J/m^3) au sein du matériau au cours d'un cycle par la formule suivante (γ_0 est l'amplitude de la déformation appliquée):

$$E_d = \int_{cycle} \sigma d\gamma = \pi G'' \gamma_0^2 \qquad (5.1)$$

La formule précédente est valable dans tous les cas, que la réponse du matériau soit linéaire ou non (Onogi et al., 1970, Ganeriwala et Rotz, 1987, Yziquel, 1999a et 1999b). La signification physique de cette formule est que l'aire de la courbe de Lissajous représentant la contrainte en fonction de la déformation sur un cycle est égale à la dissipation d'énergie au sein du matériau. Notons de plus que, dans la zone linéaire, G" est constant et l'énergie dissipée se comporte comme le carré de l'amplitude de déformation appliquée.

On a ainsi calculé pour les balayages en déformation à 6,28 rad/s l'énergie dissipée par unité de volume pour le "crémeux" et le "100% arachides". Le résultat est présenté à la figure 5.18 (E_d est

l'énergie dissipée au cours d'un cycle, en J/m^3). On remarque que pour les deux courbes, la pente (en représentation log-log) est variable au cours du balayage en déformation. Ainsi, pour des faibles amplitudes de déformation, la pente (en représentation log/log) est voisine de 2, elle diminue pour des amplitudes intermédiaires (0,01-0,1) et augmente à partir de déformations de l'ordre de 0,3, correspondant à la remonté des modules observé précédemment (cf. figure 5.14). Ces observations sont à comparer à celles d'Yziquel et al. (Yziquel et al., 1999a) qui ont observé une pente constante au cours du balayage en déformation pour des suspensions colloïdales de fumées de silice. Les produits étudiés sont donc - suivant l'amplitude de déformation appliquée - plus (pente supérieure à 2) ou moins (pente inférieure à 2) dissipatifs qu'un matériau linéaire. Il semble donc que les modifications de structure s'accompagnent de modifications de la façon dont l'énergie est dissipée. Cette approche énergétique confirme que les variations de modules enregistrées dans la figure 5.14 ne sont pas des artefacts de mesure dus au fait que l'on ne considère que la première harmonique, mais correspondent bien à des modifications au sein du matériau.

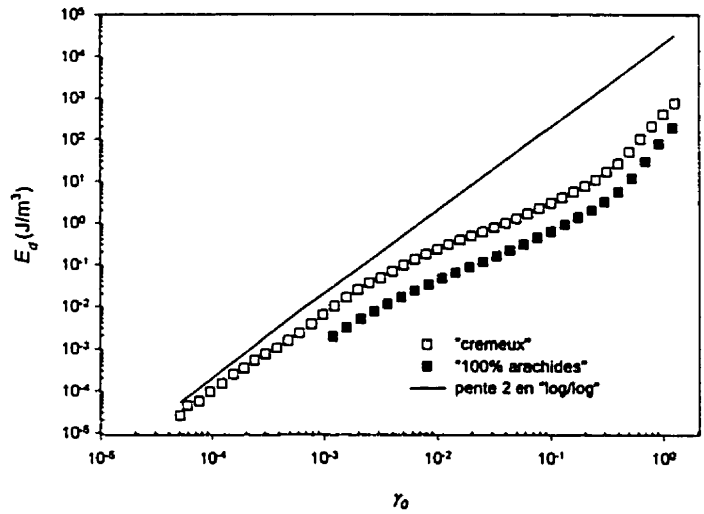


Figure 5.18: Evolution de l'énergie dissipée au cours d'un cycle E_d en fonction de l'amplitude de déformation γ_0 (ARES, plateaux rugueux) pour les deux types "100% arachides" et "crémeux" (ω=6,28 rad/s).

5.5 Balayage en fréquence

Des balayages en fréquence ont été menés en vue d'étudier la dépendance des modules et de la viscosité complexe en fonction de la pulsation. La figure 5.19 présente les résultats d'un balayage en fréquence à une amplitude de déformation imposée de 0,01.

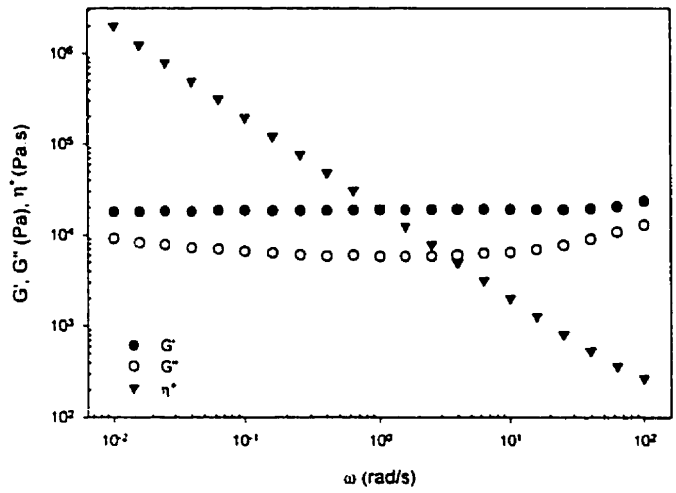


Figure 5.19: Evolution des modules G' et G'' et de la viscosité complexe η^* du "crémeux" en fonction de la pulsation, à amplitude de déformation γ_0=0,01 (ARES, plateaux rugueux).

Cette courbe appelle plusieurs remarques. Tout d'abord, on n'observe pas de fortes variations des modules avec la pulsation, contrairement aux courbes obtenues dans le cas de polymères, pour lesquels pour les basses fréquences, G'' et augmente comme ω et G' (inférieur à G'') comme ω^2 (Ferry, 1980). Le comportement obtenu est caractéristique d'un solide, pour lequel les modules sont indépendants de la pulsation. De tels plateaux ont déjà été rapportés dans la littérature pour des suspensions stabilisées par stabilisation stérique (Frith et al., 1990) ou électrostatique (Persello et al., 1994) pour des fractions volumiques efficaces ϕ_{eff} (fraction volumique prenant en compte le volume des particules *et* des couches de stabilisant – stabilisation stérique - ou d'ions – stabilisation ionique - autour de ces dernières, cf. chapitre 1) suffisamment élevées et traduisent le fait que les fréquences de relaxation du matériau deviennent inférieures aux fréquences expérimentalement accessibles. Enfin, certains auteurs (Nguyen et Boger, 1992) relient

l'existence d'un plateau du module élastique à basses fréquences à celle d'une contrainte seuil (le "crémeux" est un fluide à seuil, cf. chapitre 4).

5.6 Effet du stabilisant et du sel sur la rhéologie du produit

Le "100% arachides" est une suspension instable. Ainsi, dans un pot de "100% arachides" laissé suffisamment longtemps au repos, la séparation des phases est apparente, et de l'huile commence à surnager sur le haut du pot. C'est pour prévenir cette séparation naturelle qu'un stabilisant, de l'huile de coton, est ajoutée au "100% arachides". C'est par l'ajout de ce stabilisant et d'autres produits (sel, sucre) que l'on obtient le "crémeux", le type plus particulièrement étudié ici – bien qu'industriellement, le "crémeux" ne soit pas à proprement parler obtenu à partir de "100% arachides" (tous les ingrédients sont en fait ajoutés les uns aux autres).

On a déjà pu comparer certaines propriétés rhéologiques du "crémeux" et du "100% arachides", notamment la viscosité apparente (cf. chapitre 3) et les modules complexes (chapitre 5). On a voulu pousser plus loin et étudier l'influence du stabilisant sur la rhéologie du produit. Pour celà, on a effectué plusieurs mélanges en ajoutant du stabilisant (huile végétale solide) – fourni par la société commerciale productrice du beurre d'arachides étudié – à du "100% arachides", et ce, à différentes concentrations. Les mélanges ont été réalisés sur le mélangeur Brabender, suivant la procédure suivante: la quantité désirée de "100% arachides" est introduite dans le mélangeur initialement préchauffé à 50° C. On laisse le "100% arachides" tourner dans le mélangeur à 50 rpm pendant 2 minutes. Puis, on ajoute la quantité désirée de stabilisant (sous forme solide). Une fois le stabilisant incorporé et les morceaux solides de stabilisant fondus, la vitesse est augmentée à 100 rpm. On laisse le mélangeur tourner pendant 5 minutes, puis le produit liquide est ensuite récupéré. On laisse ensuite reposer l'échantillon au froid. On fabrique ainsi plusieurs mélanges, pour les fractions massiques suivantes: 5%, 7%, 10%, 15%, 20%, et finalement 30%, à partir de "100% arachides". Ces mélanges sont ensuite testés sur le rhéomètre à déformation imposée ARES, par un balayage en déformation à une pulsation de 6,28 rad/s. Et ces courbes sont ensuite comparées à la courbe obtenue pour le "crémeux". Les résultats sont portés dans la figure 5.20 ("100% arachides", "crémeux", et concentrations massiques de stabilisant de 5, 7, 15 et 30%). On remarque que le module élastique G' croît avec l'ajout de stabilisant et que la courbe obtenue pour le 7% en masse de stabilisant se superpose avec celle obtenue pour le "crémeux". Le fait que l'on ait quasiment superposition des courbes montre que les autres composants ont

peu d'influence sur les propriétés rhéologiques du "crémeux". On note aussi que la remontée des modules pour des amplitudes de déformation suffisamment importantes ne semble plus se manifester pour des concentrations en stabilisant supérieures à 15%. L'augmentation du module élastique avec la concentration de stabilisant était prévisible. Toutefois, une étude plus approfondie des mélanges de la figure 5.20 nécessiterait la connaissance non pas des concentrations massiques en stabilisant, mais plutôt de la fraction volumique efficace ϕ_{eff} pour chacun des mélanges considérés.

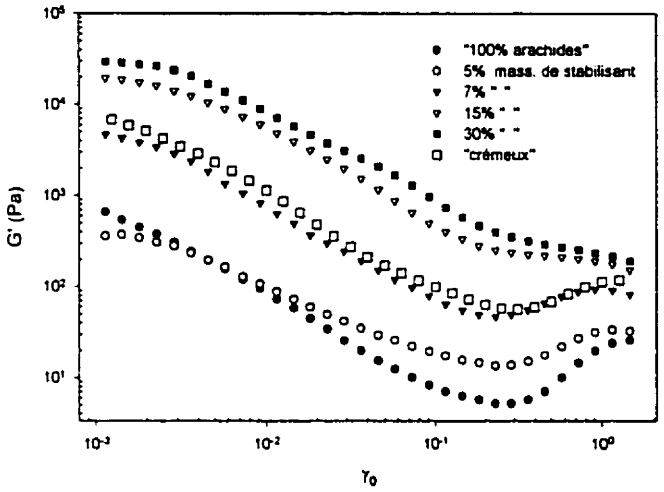


Figure 5.20: Expériences de balayage en déformation à pulsation ω=6,28 rad/s menées sur l'ARES (plateaux rugueux) pour diverses concentrations massiques de stabilisant (les pourcentages représentent la concentration massique de stabilisant du matériau).

D'autres mélanges ont été obtenus, cette fois-ci par ajout de sel au "100% arachides". Ainsi deux mélanges sont réalisés, à diverses concentrations massiques de sel (10% massique et 1000 ppm massique). On remarque que le milieu suspensif étant non aqueux, on ne s'attend pas à ce que l'ajout d'un sel modifie de façon très importante les valeurs de viscosité du matériau. Les résultats présentés dans la figure 5.20 montrent que comparé au stabilisant, le sel a moins d'influence sur la rhéologie du produit et on n'atteint pas par ajout de sel les niveaux de modules élastiques obtenus par ajout de stabilisant. Citons tout de même comme effets l'apparition d'une zone linéaire et l'abaissement de la valeur du module élastique.

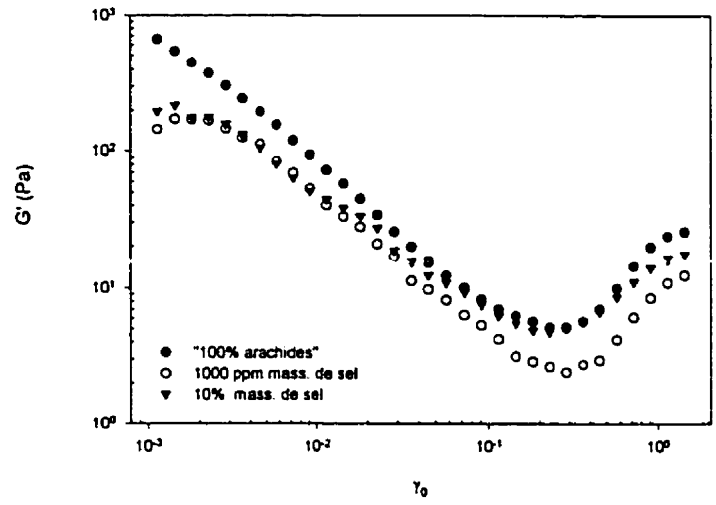


Figure 5.21: Expériences de balayage en déformation à pulsation ω=6,28 rad/s menées sur l'ARES (plateaux rugueux) pour diverses concentrations massiques de sel (les pourcentages représentent les concentrations massiques en sel).

On retiendra l'effet déterminant du stabilisant sur la rhéologie du produit. Il a ainsi été montré que le stabilisant, en plus de prévenir la séparation, modifie fortement la rhéologie des suspensions.

5.9 Conclusion

Le régime oscillatoire a permis d'illustrer le caractère non linéaire des suspensions étudiées. Ainsi, aucune zone linéaire n'a été identifiée tant pour le "crémeux" que pour le "100% arachides" à une pulsation de 6,28 rad/s. De plus, la décomposition en série de Fourier de signaux de déformation obtenus sur le CSM dans le cas du "crémeux" a montré l'absence d'harmoniques paires dans le signal en accord avec la théorie (Christensen, 1982) et des résultats expérimentaux obtenus précédemment sur des matériaux non linéaires (Onogi et al., 1970 et Komatsu et al., 1973). A l'aide de courbes de Lissajous, on a démontré que des réponses linéaires pouvaient être obtenues pour du "crémeux" pour des amplitudes de déformation allant jusqu'à 2 10^{-3}. Des phénomènes de destructuration et de reprise de structure ont été mis en évidence, rappelant des comportements thixotropes. L'influence du stabilisant a été investiguée.

Ainsi, la suspension non stabilisée présente-t-elle un caractère visqueux marqué tandis que la suspension stabilisée a un caractère élastique plus prononcé. Pour le "crémeux", le module élastique est quasi indépendant de la fréquence, signe d'un comportement solide du matériau causé par la stabilisation stérique. Enfin, des expériences de destructuration et de reprise de structure ont été menées, mettant en évidence des évolutions de structure au sein des suspensions considérees.

CONCLUSION

Une étude rhéologique du beurre d'arachides a été menée pour tenter de comprendre les problèmes de variation texture au cours du temps rencontrés lors de la production du "crémeux" par une société commerciale.

Au cours de ce travail, on a démontré que les produits étudiés (deux types de beurre d'arachides) étaient des suspensions très concentrées (pour la suspension non stabilisée, la fraction volumique ϕ a été estimée aux environs de 0,6) de particules d'arachides solides dont le diamètre moyen en volume de 6,6 µm a été déterminé par analyse statistique de clichés obtenus par microscopie optique et confirmé par microscopie électronique. Le milieu suspensif est Newtonien (huile d'arachides de viscosité 70 mPa.s à 24°C). Ces deux suspensions différent uniquement par leur composition et il a été mis en évidence que le stabilisant modifiait considérablement la rhéologie du produit. Ainsi, la suspension non stabilisée a-t-elle un caractère visqueux marqué, alors que la suspension stabilisée se comporte comme un gel (module élastique indépendant de la fréquence et supérieur au module visqueux).

Des problèmes de glissement – prévisibles dans le cas de suspensions très concentrées - ont été rencontrés au cours de cette étude. Le glissement fut fortement atténué par l'utilisation de plateaux rugueux obtenus en collant du papier sablé de rugosité suffisante sur les plaques parallèles qui furent la géométrie employée lors de cette étude.

Des expériences d'accroissement de contrainte et de fluage ont été réalisées et ont permis de montrer que les deux suspensions sont des fluides à seuil, bien que la valeur du seuil diffère (15 Pa pour la suspension non stabilisée, à comparer avec 300 Pa pour la suspension stabilisée) et ont un caractère rhéofluidifiant marqué.

Des expériences en régime oscillatoire ont fait apparaître le caractère fortement non linéaire de ces suspensions concentrées (zones linéaires quasiment inexistantes pour les deux types considérés) et permis de mettre en évidence des phénomènes de destructuration sous l'effet d'un cisaillement et de reprise de structure, rappelant des phénomènes thixotropes.

Recommandations

Pour répondre aux problèmes de fabrication évoqués précédemment, on peut proposer plusieurs pistes de recherche. Tout d'abord il a été mis en évidence au cours de cette étude que le

glissement intervenait quasi inévitablement au cours de l'écoulement du beurre d'arachides. La présence de glissement et son influence sur les résultats obtenus au cours des tests effectués avec un pénétromètre lors de la détermination de la "dureté" du produit devrait être examinés.

Deuxièmement, une analyse plus poussée de l'influence de la concentration en stabilisant sur la texture du produit final devrait être menée. Une meilleure connaissance du stabilisant serait souhaitable (masse moléculaire, interactions avec la surface des particules et le milieu suspensif, type de stabilisation).

Enfin, la cinétique de prise de structure devrait être étudiée (notamment entre le moment où le produit liquide est versé dans les pots et le moment où il quitte l'usine). On peut suggérer pour l'étude de cette cinétique de s'intéresser au rôle de la température. En effet, si l'on suppose que seul le mouvement brownien intervient lors de la reprise de structure, la température doit jouer un rôle important dans la reprise de structure. Les mécanismes de formation du gel (suspension stabilisée) devrait aussi faire l'objet d'une étude plus poussée.

Avant de s'engager dans de nouvelles voies de recherche, il faut garder à l'esprit que le beurre d'arachides étant fabriqué à partir de produits naturels dont les caractéristiques physico-chimiques sont susceptibles d'évoluer dans le temps (les arachides varient d'une récolte à une autre et suivant leur lieu de production par exemple), des variations des propriétés du beurre d'arachides sont inévitables. Ces variations peuvent être minimisées et à ce titre cette étude présente quelques pistes de recherche envisageables, elles ne seront toutefois jamais supprimées.

BIBLIOGRAPHIE

ACKERSON B.J. (1990) Shear induced order and shear processing of model hard sphere suspensions. J. Rheol., 34 (4), 553-590

ACRIVOS A., FAN X., MAURI R. (1994) On the measurements of the relative viscosity of suspensions. J. Rheol., 38 (5), 1285-1296.

AGARWALA M. K., PATTERSON B. R., CLARK P. E. (1992) Rheological behavior of powder injection molding model slurries. J. Rheol., 36 (2), 319-334.

ARAL B., KALYON D. M. (1994) Effects of temperature and surface roughness on time dependent development of wall slip in steady torsional flow of concentrated suspensions. J. Rheol., 38(4), 957-972.

ARRHENIUS S. (1877) Zeitung Physik Chem.,1, 286.

BARBOSA CANOVAS G.V, PELEG M. (1983) Flow parameters of selected commercial semi-liquid food products. J. Texture Studies, 14, 213-234.

BARNES H. A. (1989) Shear-thickening ("Dilatancy") in suspensions of non-aggregating solid particles dispersed in newtonian liquids. J. Rheol., 33 (2), 329-366.

BARNES H. A. (1995) A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 56, 221-251.

BARNES H. A. (1997) Thixotropy: a review. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 70, 1-33.

BARNES H. A. (1999) The yield stress – a review or "παντα ρει", everything flows? J. Non-Newtonian Fluid Mech., 81, 133-178.

BARNES H. A., CARNALI J. O. (1990) The vane-in-cup as a novel rheometer geometry for shear thinning and thixotropic materials. J. Rheol., 34 (6), 841-866.

BARNES H. A., WALTERS K. (1985) The yield stress myth? Rheol. Acta, 24, 323-326.

BATCHELOR G. K. (1977) The effect of brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. J. Fluid Mech., 83 (1), 97-117.

BAUDEAU P., WEBER J. D. (1980) Mécanique du béton frais – Similitude de comportement. Rheol. Acta, 19, 318-321.

BERLAND S, LAUNAY B. (1995a) Rheological properties of wheat flour doughs in steady and dynamic shear: effect of water content and some additives. Cereal Chem., 72, 48-52.

BERLAND S, LAUNAY B. (1995b) Shear softening and thixotropic properties of wheat flour doughs in dynamic testing at high shear strain. Rheol. Acta, 34, 622-625.

BINGHAM E. C. (1922) Fluidity and plasticity, McGraw-Hill, New-York.

BISTANY K. L., KOKINI J. L. (1983) Dynamic viscoelastic properties of foods in texture control. J. Rheol., 27(6), 605-620.

BIRD R. B., STEWART W. E., LIGHTFOOT E. N. (1960) Transport phenomena, John Wiley & Sons, p.59.

BRADY J. F. (1993) The rheological behavior of concentrated colloidal dispersions, J. Chem. Phys., 99 (1), 567-581.

BRADY J. F. et BOSSIS G. (1984) The rheology of concentrated suspensions of spheres in simple shear flow by numerical simulation. J. Fluid Mech., 155, 105-129.

BRENNER H. (1974) Rheology of a dilute suspension of axisymmetric brownian particles. Int. J. Multiphase Flow, 1, 195-341.

BRUNN P., MULLER M, BSCORER S. (1996) Slip of complex fluids in viscometry. Rheol. Acta, 35,242-251.

CAMPANELLA O.H., PELEG M. (1987) Analysis of the transient flow of mayonnaise in a coaxial viscometer. J. Rheol., 31(6), 439-452.

CARREAU P. J., DE KEE D., CHHABBRA R. P. (1997) Rheology of Polymeric Systems. Principles and Applications. Hanser, p.28 et 334.

CASSON N. (1959) Rheology of dispersed systems, Pergamon Press.

CHAPMAN B. K. (1990) Shear induced migration phenomena in concentrated suspensions. Ph. D. Thesis. University of Notre Dame.

CHARUN E., DOURNAUX J.L, CONTAMINE A.S, VERGNES B. (1997) Rheological characterisation of biscuit doughs. 1st International Symposium on Food Rheology and Structure, Zurich, 193-197.

CHENG D.C-H. (1984) Further observations on the rheological behaviour of dense suspensions. Powder Technology, 37, 255-273.

CHENG D. C-H. (1986) Yield stress: a time-dependent property and how to measure it? Rheol. Acta, 25(5), 542-554.

CHEVALLEY J. (1975) Rheology of chocolate. J. Texture studies, 66, 177-196.

CHOI G.N., KRIEGER I.M. (1986) Rheological studies on sterically stabilized model dispersions of uniform colloidal spheres. J. Coll. Interf. Sci., 113 (1), 101-113.

CHONG J. S., CHRISTIANSEN E. B., BAER A. D. (1971) Rheology of concentrated suspensions. J. Appl. Polym. Sci.. 15, 2007-2021.

CHOW A. W., SINTON S. W., IWAMIYA J. H., STEPHENS T. S. (1994) Shear induced particle migration in Couette and parallel plate device: NMR imaging and stress measurements. Phys. Fluids, 6 (8), 2561-2576.

CHRISTENSEN R. M. (1982) Theory of viscoelasticity: an introduction. 2nd Edition, Academic Press, p.333.

COTTON F. (1998) Comportement rhéologique non-linéaire des suspensions concentrées de particules non-colloïdales. Mémoire de maîtrise, Ecole Polytechnique de Montréal, Canada.

COUSSOT P., LEONOV A.I., PIAU J.M. (1993) Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix. J.Non-Newtonian Fluid Mech., 46, 179-217.

COUSSOT P., PIAU J. M. (1993) Techniques de rhéométrie en cisaillement simple dans le cas de dispersions et suspensions concentrées. Les Cahiers de Rhéologie, 12 (3),1-13.

COX W. P., MERZ E. H. (1958) Correlation of dynamic and steady viscosities. J. Polym. Sci., 28, 619-622.

CRANDELL P.G., NELSON P.E. (1975) Effects of preparation and milling on consistency of tomato juice and puree. J. Food Science, 40, 710-713.

CROSS M. M. (1965) J. Colloid Interf. Sci., 20, 417.

DE KEE D., CODE R.K., TURCOTTE G. (1983) Flow properties of time-depent foodstuffs. J. Rheol., 27, 581-604.

DORAISWAMY D., MUJUMDAR A. N., TSAO I., BERIS A. N., DANFORTH S. C., METZNER A. B. (1991) The Cox-Merz rule extended: a rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress. J. Rheol., 35 (4), 647-685.

DURAN L., COSTELL E. (1982) Rheology of apricot puree: characterization of flow. J. Texture Studies, 13, 43-58.

DUS S.J, KOKINI J.L. (1990) Prediction of the nonlinear viscoelastic properties of a hard wheat flour dough using the Bird-Carreau constitutive model. J. Rheol, 34(7), 1069-1084.

EAGLAND D. (1973) The colloidal state, Contemp. Phys., 14, 119-148.

ECKENSTEIN E. C., BAILEY D. G., SHAPIRO A. H. (1977) Self diffusion of particles in shear flow of a suspension. J. Fluid Mech., 79 (1), 191-208.

EINSTEIN A. (1906) Ann. Phys., 19, 289, (1911) Ann. Phys., 34, 591.

ELLIOTT S. L., RUSSEL W. B. (1998) High frequency shear modulus of polymerically stabilized colloids. J. Rheol., 42 (2), 361-378.

EZELL G.H. (1959) Viscosity of concentrated orange and grapefruit juices. Food Technol., 13, 9-13.

FARRIS R. J. (1968) Prediction of the viscosity of multimodal suspensions from unimodal viscosity data. Trans. Soc. Rheol., 12 (2), 281-301.

FERRY J. D. (1980) Viscoelastic properties of polymers, 3d Edition. John Wiley & Sons. New-York, NY.

FLORY P. J. (1953) Principles of polymer chemistry. Cornell University Press, Ithaca, NY.

FRANKEL N. A., ACRIVOS A. (1967) On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres. Chem. Eng. Sci., 22, 847-853.

FRITH W. J., MEWIS J., STRIVENS T.A. (1987) Rheology of concentrated suspensions: experimental investigations. Powder Technology, 51, 27-34.
FRITH W. J., MEWIS J., STRIVENS T.A. (1990) Dynamical properties of polymerically stabilized dispersions. J. Coll. Interf. Sci., 139 (1), 55-62.

FRITH W. J., D'HAENE P., BUSCALL R., MEWIS J. (1996) Shear thickening in model suspensions of sterically stabilized particles. J. Rheol., 40 (4), 531-548.

GADALA-MARIA F., ACRIVOS A. (1980) Shear induced structure in a concentrated suspension of solid spheres. J. Rheol., 24 (6), 799-814.

GANERIWALA S. N., ROTZ C. A. (1987) Fourier tranform analysis for determining the nonlinear viscoelastic properties of polymers. Polymer Eng. Sci., 27 (2), 165-178.

GOSHAWK, J. A., BINDING D.M., KELL D.B., GOODACRE R. (1998) Rheological phenomena occuring during the shearing flow of mayonnaise. J. Rheol., 42(6), 1537-1553.

GOTO H., KUNO H. (1984) Flow of suspensions containing particles of two different sizes through a capillary tube. II. Effect of the particle size ratio. J. Rheol., 28 (3), 197-205.

GRAHAM M. D. (1995) Wall slip and the nonlinear dynamics of large amplitude oscillatory shear flows. J. Rheol., 39 (4), 697-712.

GREENER J., CONNELY R. W. (1986) The response of viscoelastic liquids to complex strain histories: the thixotropic loop. J. Rheol., 30 (2), 285-300.

HARPER J.C., EL SAHRIGI A.F. (1965) Viscometric behavior of tomato concentrates. Food Technol., 30, 470-476.

HERSCHELL W. H., BULKLEY R. (1926) Koloid Zeitung, 34, 291.

HOFFMAN R. L. (1972) Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions. I. Observation of a flow instability. Trans. Soc. Rheol., 16 (1), 155-173.

JEFFREY D. J., ACRIVOS A. (1976) The rheological properties of suspensions of rigid particles, AIChE J., 22 (3), 417-432.

JINESCU V. V. (1974) The rheology of suspensions, Intern. Chem. Eng., 14, 397-420.

KALYON D.M., YARAS P., ARAL B., YILMAZER U. (1993) Rheological behavior of a concentrated suspension: a solid rocket fuel simulant. J. Rheol., 37 (1), 35-53.

KAWANARI M. (1981) Rheological and texture studies of butter. J. Texture Studies, 12, 483-505.

KITANO T., KATAOKA T., SHIROTA T. (1981) An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers. Rheol. Acta, 20, 207-209.

KLEINERT J. (1976) Rheology of chocolate, Rheology and texture in food quality. AVI Publishers, Westport, Connecticut, 445-473.

KOMATSU H., MITSUI T., ONOGI S. (1973) Nonlinear viscoelastic properties of semi-solid emulsion. Trans. Soc. Rheol., 17, 351-364.

KRIEGER I. M. (1972) Rheology of monodisperse latices. Adv. Colloid Interface Sci., 3, 111-136.

KRIEGER I. M., DOUGHERTY T. J. (1959) A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres, Trans. Soc. Rheol., 3, 137-152.

KRIEGER I. M., EGUILUZ M. (1976) Trans. Soc. Rheol., 20 (1), 29-45.

LAVOIE P.A. (1995) Rhéologie des sauces de couchage et d'autres suspensions modèles. Mémoire de maîtrise, Ecole Polytechnique de Montréal, Canada.

LEIGHTON D., ACRIVOS A. (1985) Viscous resuspension. Chem. Eng. Sci., 41 (6), 1377-1384.

LEIGHTON D., ACRIVOS A. (1987a) Measurement of shear induced self diffusion in concentrated suspensions of spheres. J. Fluid Mech., 177, 109-131.

LEIGHTON D., ACRIVOS A. (1987b) The shear induced migration of particles in concentrated suspensions. J. Fluid Mech., 181, 415-439.

MACKEY R. L., PATERSON B. R. (1987) The effect of particle size and volume fraction on powder metallurgy injection molding feedstock. Progr. Powder Mettalurgy, 43, 843-857.

MACOSKO C. W. (1994) Rheology. Principles, Measurements, and Applications. VCH Publishers, p.449.

MAGNIN, A., PIAU, J. M. (1987). Shear rheometry of fluids with a yield stress. J. Non-Newtonian Fluid Mech., 23, 91-106.

MARON S. H., PIERCE P. E. (1956). Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles. J. Coll. Sci., 20, 267.

MARRUCCI G., DENN M. M. (1985) On the viscosity of a concentrated suspension of solid spheres. Rheol. Acta, 24, 317-320.

MAS R., MAGNIN A. (1997) Experimental validation of steady shear and dynamic viscosity relation for yield stress fluids. Rheol. Acta, 36, 49-55.

METZNER A. B. (1985) Rheology of suspensions in polymeric liquids, J. Rheol., 29 (6), 739-775.

MEWIS J., FRITH W.J., STRIVENS T.A., RUSSEL W.B. (1989) The rheology of suspensions containing polymerically stabilized particles. AIChE J., 35 (3), 415-422.

MILLER R. R., LEE E. et POWELL R. L. (1991) Rheology of solid propellant dispersions. J. Rheol., 35, 901-920.

MIZRAHI S. et BERK Z. (1970) Flow behavior of concentrated orange juice. J. Texture Studies, 1, 342-355.

MIZRAHI S., BERK Z. (1972) Flow behavior of concentrated orange juice: mathematical treatment. J. Texture Studies, 3, 69-79.

MOONEY M. (1951) The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. J. Coll. Sci., 6, 162.

MULLER H.G (1973) An intoduction to food rheology. Crane, Russak and Company, New York.

NAPPER D. H. (1977) Steric stabilization. J. Coll. Interf. Sci., 58 (2), 390-407.

NAPPER D. H. (1983) Polymeric stabilization of colloidal dispersions. Academic Press, Londres.

NAVICKIS L. L., BAGLEY E. B. (1983) Yield stress in concentrated dispersions of closely packed, deformable gel particles. J. Rheol., 27 (6),519-536.

NGUYEN Q. D., BOGER D. V. (1983) Yield stress measurements for concentrated suspensions. J. Rheol., 27 (4), 321-349.

NGUYEN Q. D. et BOGER D. V. (1992) Measuring the flow properties of yield stress fluids. Annu. Rev. Fluid Mech., 24, 47-88.

NICODEMO L., NICOLIAS L., LANDEL R.F. (1974) Shear rate dependent viscsosity of suspensions in newtonian and non-newtonian fluids. Chem. Eng. Sci., 29, 729-735.

NOTT P. R., BRADY J. F. (1994) Pressure driven flow of suspensions: simulation and theory. J. Fluid Mech., 275, 157-199.

NUNAN K. C., KELLER J. B. (1984) J. Fluid Mech., 142, 269.

OFOLI R.Y., MORGAN R.G et STEFFE J.F. (1987) A generalized rheological model for inelastic fluid foods. J. Texture Studies, 18, 213-230.

OLDROYD J. G. (1947) A rational formulation of the equation of plastic flow for a Bingham solid. Proc. Camb. Phil. Soc., 43, 100-105.

ONOGI S., MASUDA T., MATSUMOTO T. (1970) Nonlinear behavior of viscoelastic materials. I. Disperse systems of polystyrene solution of carbon black. Trans. Soc. Rheol., 14, 275-294.

OUCHIYAMA N., TANAKA T. (1984) Porosity estimation for random packing of spherical particles. Ind. Eng. Chem. Fundam., 23, 490-493.

OVAICI H., MACKLEY M.R., McKINLEY G.H, CROOK S.J. (1998) The experimental observation and modeling of an "Ovaici" necklace and stick-spurt instability arising during the cold extrusion of chocolate. J.Rheol., 42(1), 125-157.

PERSELLO J., MAGNIN A., CHANG J., PIAU J.M., CABANE B. (1994) Flow of colloidal aqueous silica dispersions. J. Rheol., 38 (6),1845-1870.

PHILIPS R. J., ARMSTRONG R. C., BROWN R. A., GRAHAM A. L., ABBOTT J. R. (1992) A constitutive equation for concentrated suspensions that accounts for shear induced particle migration. Phys. Fluids, A 4 (1), 30-40.

PICART C., PIAU J.-M., GALLIARD H., CARPENTIER P. (1998) Human blood shear stress and its hematocrit dependance. J. Rheol., 42 (1), 1-12.

PLUCINSKI, GUPTA R.K., CHAKRABARTI S. (1998) Wall slip of mayonnaises in viscometers. Rheol. Acta, 37, 256-269.

POLINSKI A. J., RYAN M.E., GUPTA R.K., SESHADRI S.G., FRECHETTE F.J. (1988) Rheological behavior of filled polymeric systems. I. Yield stress and shear-thinning effects. J. Rheol., 32 (7), 703-735.

POLINSKI A. J., RYAN M.E., GUPTA R.K., SESHADRI S.G., FRECHETTE F.J. (1988) Rheological behavior of filled polymeric systems. II. The effect of a bimodal size distribution of particulates. J. Rheol., 32 (8), 751-771.

PRENTICE, J. H. (1983) Precision and accuracy in viscometric measurements on foods. J. Rheol., 27 (6),621-635.

PRYCE-JONES J. (1953) The rheology of honey. Foodstuffs Their plasticity, fluidity and consistency. North-Holland, Amsterdam, 148-176.

QUEMADA D. (1978) Rheology of concentrated dispersed systems. II. A model for non-Newtonian shear viscosity in steady flows. Rheol. Acta, 17, 632-642.

RAO M.A. (1977) Rheology of liquid foods. A review. J. Texture Studies, 8, 135-168.

RAO V.N.M., HAMMAN D.D., HUMPHRIES E.G. (1975a) Apparent viscosity as a measure of mouthfeel of sweet potatoes. J. Food Science, 40, 97-100.

RAO V.N.M., HAMMAN D.D., HUMPHRIES E.G. (1975b) Flow behavior of sweet potato puree and its relation to mouthfeel quality. J. Texture Studies, 6, 197-209.

REIMERS M. J., DEALY J. M. (1996) Sliding plate rheometer studies of concentrated polystyrene solution: large amplitude oscillatory shear of a very high molecular weight polymer in diethylterephtalate. J. Rheol., 40, 167-186.

ROSTAGNO W. (1974) Rheological properties of chocolate. Lebensmittel. Einfluss der Rheologie. Dechema Monographien, Band 77, Dechema, Frankfurt, 283-293.

RUSSEL W. B. (1980) Review of colloidal forces in the rheology of suspensions. J. Rheol., 24 (3), 287-317.

RUTGERS I. R. (1962) Rheol. Acta, 2, 202, 305.

SARAVACOS G.D. (1970) Effect of temperature on viscosity of fruit purees and juices. J. Food Science, 35, 122-125.

SCOTT G. D. (1960) Packing of spheres, Nature, 188, 908-911.

SCOTT G.D., CHARLESWORTH A.M, MAK M.K. (1964) J. Chem. Phys., 40, 611.

SHAULY A., WACHS A., NIR A. (1998) Shear induced particle migration in a polydisperse concentrated suspension. J. Rheol., 42 (6), 1329-1348.

SONE T. (1972) Consistency of foodstuffs. Reidel, Dordrecht.

SZCZESNIAK A.S. (1977) Rheological problems in the food industry. J. Texture Studies, 8, 119-133.

TANNER R.I., KEENTOK M. Shear fracture in cone-plate rheometry. J. Rheol., 27 (1),47-57.

TETLOW N., GRAHAM A. L., INGBER M. S., SUBIA S. R., MONDY L. A., ALTOBELLI S. A. (1998) Particle migration in a Couette apparatus: experiment and modeling. J. Rheol., 42 (2), 307-327.

THOMAS D. G. (1965) Transport characteristics of suspensions: VIII. A note on the viscosity of Newtonian suspensions of uniform spherical particles. J. Coll. Sci., 20, 267.

TIU C., BOGER D.V. (1974) Complete characterization of time-dependent food products. J. Texture Studies, 27, 381-385.

TSAI S. C., BOTTS D., PLOUFF J. (1992) Effects of particle properties on the rheology of concentrated noncolloidal suspensions. J. Rheol., 36 (7), 1291-1305.

TSAI S. C., VIERS B. (1987) Effects of liquid polarity on rheology of noncolloidal suspensions. J. Rheol., 31 (6), 483-494.

TSAI S. C., ZAMMOURI K. (1988) Role of interparticular van der Waals force in rheology of concentrated suspensions. J. Rheol., 32 (7), 737-750.

TSENOGLOU C. (1990) Scaling concepts in suspension rheology. J. Rheol., 34 (1), 15-24.

VERWEY E. J.W., OVERBEEK J. T. G. (1948) The theory of the stability of lyophobic sols. Elsevier, Amsterdam.

VITALI A.A. ROIG S.M., RAO M.A. (1974) Viscosity of concentrated passion fruit. Confructa, 19, 201-206.

WHITE J., HAN M.H., NAKAJIMA N., BRZOSKOWSI R. The influence of materials of construction on biconical rotor and capillary measurements of shear viscosity of rubber and its compounds and considerations of slippage. J. Rheol., 35 (1),167-189.

WATANABE H., YAO M., OSAKI K., SHIKATA T., NIWA H., MORISHIMA Y., BALSARA N. P., WANG H. (1986) Nonlinear rheology and flow induced structure in a concentrated spherical silica suspension. Rheol. Acta, 37, 1-6.

WILDEMUTH C. R., WILLIAMS M. C. (1984) Viscosity of suspensions modeled with a shear-dependent maximum packing fraction. Rheol. Acta, 23, 627-635.

WILDEMUTH C. R. et WILLIAMS M. C. (1985) A new interpretation of viscosity and yield stress in dense slurries: coal and other irregular particles. Rheol. Acta, 24, 75-91.

YILMAZAER U., KALYON D. M. (1989) Slip effects in capillary and parallel disk torsional flows of highly filled suspensions. J. Rheol., 33(8),1197-1212.

YOSHIMURA A., PRUD'HOMME R. K. (1988) Wall slip corrections for Couette and parallel disk viscometers. J. Rheol., 32(1), 53-67.

YOSHIMURA A., PRUD'HOMME R. K. (1988) Wall slip effects on dynamic oscillatory measurements. J. Rheol., 32(6), 575-584.

YZIQUEL F., CARREAU P. J., TANGUY P. A. (1999a) Non-linear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions. Rheol. Acta, 38, 14-25.

YZIQUEL F., MOAN M., CARREAU P.J.,TANGUY P.A. (1999b) Nonlinear viscoelastic behavior of paper coating colors. Nord. Pulp Pap. Res. J., 14 (1), 37-47.