Rhéologie

Editeur
Bruno Vergnes
MINES ParisTech, CEMEF
BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex
bruno.vergnes@mines-paristech.fr

Comité de rédaction
Patrice Estellé
LGCGM - Equipe Matériaux et Thermo-Rhéologie
IUT Rennes - Département Génie Civil
3 Rue du clos Courtel, BP 90422, 35704 Rennes cedex 7
patrice.estelle@univ-rennes1.fr

Philippe Cassagnau
Institut des Matériaux Polymères
Université Claude Bernard – Lyon 1
43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex
philippe.cassagnau@univ-lyon1.fr

Thierry Aubry
Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne,
EA 4250, Equipe Rhéologie
Université de Bretagne Occidentale
6 Avenue Victor le Gorgeu, 29 238 Brest cedex 3
thierry.aubry@univ-brest.fr

N° ISSN : 1763-5152

Compte tenu du rôle grandissant de la rhéologie dans de nombreux domaines, le Groupe Français de Rhéologie a souhaité renouveler sa revue pour en assurer une diffusion plus large et en faire un véritable lieu d'échanges entre industriels, chercheurs, mécaniciens, physiciens, chimistes, biologistes ou mathématiciens, qu'ils envisagent la rhéologie comme une science à part entière ou l'utilisent pour la caractérisation ou la production des matériaux.

Des articles touchant à des aspects théoriques, expérimentaux ou encore technologiques, de la rhéologie peuvent être soumis pour éventuelle publication dans *Rhéologie*. Les éditeurs décident, en s'aidant de l'avis des membres du comité éditorial, de l'opportunité de publication d'un article, après l'avoir soumis à au moins deux experts indépendants. Les membres du comité éditorial ont de plus un rôle de correspondants régionaux : ils peuvent orienter leurs collègues vers une éventuelle publication dans *Rhéologie*.

Les auteurs potentiels sont invités à transmettre leurs travaux sous forme électronique à Bruno Vergnes. La langue principale est le français, mais les articles en anglais peuvent être acceptés s'ils comportent une version française abrégée en fin de texte. La longueur maximum souhaitée pour les articles est d'environ sept pages mais des articles plus longs peuvent être acceptés. Outre la version papier, diffusée aux abonnés et aux membres du GFR, une version électronique de la revue est disponible sur le site du GFR : www.legfr.fr. Il est demandé aux auteurs de suivre les consignes présentées en fin de volume.

La revue comprend également une partie d'informations générales concernant les activités touchant à la rhéologie (formations, soutenances de thèse, séminaires, congrès, nouveautés…). Les informations susceptibles d'être publiées sont à transmettre aux membres du comité de rédaction.

Sommaire

Les informations du GFR

Les informations techniques

Editorial

Résumés des présentations du workshop « Rhéologie des Polymères : modélisation et simulation »

Articles réguliers

La rhéologie des suspensions non-browniennes concentrées : une histoire de contact 1
E. Lemaire, F. Blanc, L. Lobry, F. Peters

Etude rhéologique de suspensions non browniennes de biomasse – cas du bois de hêtre 8
I. Hénaut, B. Bétro, V. Henriot, J-Ph Heraud, R. Digne

FlowCyl: one-parameter cement paste rheology test developed at NTNU, Norway 20
R. Cepuritis, E. L. Skare, S. Jacobsen, J. Spangenberg, S. Smeplass, E. Mørtsell

Informations sur le Prix de Thèse et les Bourses du GFR

Consignes aux auteurs

Contents

The rheology of concentrated non-brownian suspensions: a story of contact 1
E. Lemaire, F. Blanc, L. Lobry, F. Peters

Rheological study of biomass slurries – case of beech wood 8
I. Hénaut, B. Bétro, V. Henriot, J-Ph Heraud, R. Digne

FlowCyl: one-parameter cement paste rheology test developed at NTNU, Norway 20
R. Cepuritis, E. L. Skare, S. Jacobsen, J. Spangenberg, S. Smeplass, E. Mørtsell

Les informations du GFR

Ce bulletin résume les activités du Groupe Français de Rhéologie ces six premiers mois de l'année (janvier-juin 2019). La traditionnelle galette des rois a ouvert le premier conseil de l'année, dans une ambiance conviviale de travail. Les projets du GFR sont toujours aussi nombreux pour cette nouvelle année, à savoir l'élargissement de la base de nos adhérents, le développement et le renforcement des ateliers thématiques, l'enrichissement perpétuel de notre livre des connaissances dédié à la rhéologie, l'organisation de cours pour les doctorants en avant-première de notre colloque national et une réflexion à plus long terme pour préparer le projet commun 2020-2023 du GFR.

Parmi tous ces projets de développement, les ateliers thématiques constituent une réelle promotion des activités de notre société savante. Ils présentent également un réel intérêt pour nos partenaires industriels, qui peuvent ainsi efficacement contribuer sur deux demi-journées aux échanges scientifiques tout en faisant part des défis technologiques auxquels ils sont confrontés.

Un premier atelier a été organisé à Lyon les 30 et 31 janvier, sur le thème de la modélisation, par René Fulchiron (IMP), Jean-Charles Majesté (IMP) et Vincent Monteil (C2P2). Cette rencontre, organisée conjointement par le Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères (GFP) et notre Groupe Français de Rhéologie, avait pour but de permettre aux chercheurs académiques et industriels de ces deux communautés d'échanger et d'interagir sur les polymères, allant de leurs conceptions architecturales jusqu'à leur propriétés finales d'usage, en associant dans cette démarche les chercheurs travaillant dans le domaine de la simulation afin d'optimiser les procédés d'élaboration. Les résumés des présentations de ce premier atelier sont publiées dans les pages suivantes.

Un deuxième atelier, organisé par Francisco Chinesta (PIMM, ENSAM Paris) et Philippe Cassagnau (IMP, Lyon) à Paris les 11 et 12 avril, a porté sur les mousses polymères, en traitant les problématiques de formulation, procédés et modélisation / simulation. Ces deux demi-journées de travail, animées par des orateurs invités de l'industrie et du monde universitaire, ont été consacrées à l'étude de la potentialité de développement des mousses polymères. Outre les aspects fondamentaux régissant la formation d'une mousse, cet atelier a porté également sur les derniers outils de modélisation et de simulation, ainsi que sur les perspectives qu'offrent les méthodes d'intelligence artificielle. La photo ci-dessous montre le professeur Chinesta expliquant tout l'intérêt de ces méthodes d'intelligence artificielle. Les résumés des présentations de ces journées sur les mousses seront publiées dans le prochain numéro de *Rhéologie*, fin décembre.

Paco Chinesta ou les mystères de l'intelligence artificielle

54ème Congrès du Groupe Français de Rhéologie
Montpellier, 23 - 25 octobre 2019

Le congrès annuel du Groupe Français de Rhéologie est ouvert à ses membres et à toutes les personnes extérieures intéressées par la rhéologie. Il se tiendra pendant trois jours, du 23 au 25 octobre 2019, dans les locaux de Montpellier SupAgro, campus de la Gaillarde. Il sera précédé le 22 octobre de «short courses»

Ce congrès s'organisera autour de quatre conférences invitées données par des experts internationellement reconnus en rhéologie, ainsi que par le/la

récipiendaire du prix Maurice Couette, de cinq sessions thématiques, d'une session posters et de l'exposition d'instruments scientifiques. Au cours du dîner de gala seront remis le prix Maurice Couette, le prix de thèse du GFR, le prix de la meilleure présentation orale par un jeune chercheur et celui de la meilleure affiche.

Les « short courses » du 22 octobre auront pour thème « Rhéologie des solides » et se dérouleront sur le campus Triolet.

Conférenciers invités :

Sylvie Lhortois, directrice de recherche CNRS à l'Institut de Mécanique des Fluides (Toulouse)

Thibault Divoux, chargé de recherche CNRS au Centre de Recherche Paul Pascal (Bordeaux) et au Massachusetts Institute of Technology (Boston)

Lydie Staron, chargée de recherche CNRS à l'Institut Jean le Rond d'Alembert (Paris).

Sessions thématiques et présidents de sessions :

Session spécifique « **Rhéologie du sang** »
Manouk Abkarian (CBS, Montpellier), Annie Viallat (CINaM, Marseille)

Fluides complexes
Sandra Lerouge (MSC, Paris), Laurence Ramos (L2C, Montpellier)

Polymères : matériaux et mise en forme
René Fulchiron (IMP, Lyon), Jérémie Soulestin (IMT Lille Douai)

Granulaires et suspensions
Pascale Aussilous (IUSTI, Marseille), Elizabeth Lemaire (InPhyNi, Nice), Farhang Radjai (LMGC, Montpellier)

Matériaux alimentaires et biopolymères
Guy Della Valle (BIA, Nantes), Marie-Hélène Morel (IATE, Montpellier

Contact :

gfr2019-copil@umontpellier.fr

http://2019.legfr.fr

Vos informations

Ces colonnes vous sont ouvertes et dédiées. Vous désirez informer la collectivité :

- soutenance de thèse,
- colloques,
- formations…

Transmettez vos textes et illustrations par mèl à :

Patrice Estellé
LGCGM EA3913 MTRheo
IUT de Rennes
Département Génie Civil,
3 rue du clos Courtel
BP 90422
35704 Rennes Cedex 7

patrice.estelle@univ-rennes1.fr

Editorial

« For the times they are a-changin'… ». Comme le dit le Prix Nobel de littérature 2016, les temps changent et l'heure a sonné pour moi de passer la main, après quinze années consacrées à l'édition de « *Rhéologie* », dont la plus grande partie avec l'aide efficace et amicale d'Ahmed Allal.

Après le démarrage de la revue en 2002 et l'édition des cinq premiers numéros par Phillipe Coussot, nous avons, avec Ahmed, oeuvré pour la publication des 29 numéro suivants. Cela a représenté 133 articles et 1353 pages… Merci donc aux auteurs, mais également aux nombreux reviewers dont le travail est indispensable pour maintenir une excellente qualité scientifique.

Le prochain numéro, fin décembre, sera le fruit de la nouvelle équipe, qui sera finalisée lors du renouvellement du Conseil au prochain congrès de Montpellier, mais dont fait déjà partie notre collègue Sylvie Dagréou, de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Je lui souhaite beaucoup de plaisir et de courage dans cette tâche passionnante.

Bruno Vergnes

Editeur

Rhéologie, Vol. 35 (2019)

Workshop

Rhéologie des polymères : modélisation et simulation Lyon 30 - 31 janvier 2019

Le premier workshop « Rhéologie des polymères : modélisation et simulation » s'est déroulé les 30 et 31 janvier 2019 à l'Université de Lyon. Cette rencontre, organisée conjointement par le Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères (GFP) et le Groupe Français de Rhéologie (GFR), avait pour but de faire dialoguer la communauté des chimistes et physico-chimistes, dont la vocation est de maitriser les caractéristiques moléculaires des polymères, et celle des rhéologues, qui cherchent à modéliser le comportement du matériau et ses conséquences sur la simulation des procédés. Cette réunion a connu un grand succès puisqu'elle a rassemblé environ soixante-dix participants et généré d'enrichissantes discussions autour des 11 conférences qui ont traité de divers sujets académiques ou industriels.

Christian Carrot, Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), Saint-Etienne
De la structure à la rhéologie des polymères « liquides »

Lionel Lauber, SNF, Andrézieux-Bouthéon
Le polyacrylamide et ses dérivés dans la recuperation assistée du pétrole

Rudy Valette, MINES ParisTech (CEMEF), Sophia-Antipolis
Quelques modèles rhéologiques et numériques appliqués à des écoulements complexes

Walid Bahloul, PolyOne, Pommerloch (Luxembourg)
Extrusion process simulation: a tool to save time and money

Khalid Lamnawar, Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), Lyon
Rheology and dynamics of multi-micro-/nanolayered polymer systems: a multiscale investigation of interfaces/interphases and confinement effects

Emmanuelle Abisset-Chavanne, GEM, Ecole Centrale Nantes
Mise en forme des polymère chargés : modélidation et simulation des suspensions de fibres

Paul Sotta, CNRS - Solvay, Saint Fons
Prédiction de la composition à l'inversion de phase à partir du comportement rhéologique dans des mélanges polyamide 6/polyéthylène

Nessim Ghamri, Arkema
Comportement matériau et simulation : enjeux industriels

Alba Marcellan, ESPCI, Paris
Systèmes modèles (gels) pour affiner les stratégies de renforcement mécanique

Gilles Régnier, Arts et Métiers ParisTech, Paris
Modélisation de la déformation libre de poudre compactée de PTFE sous chargement thermique

Anthony Bocahut, Solvay, Lyon
Modeling molecular relaxation mechanisms in amorphous polymers : application to polyamides

Les résumés de certaines de ces présentations sont présentés dans les pages suivantes.

Rhéologie, Vol. 35 (2019)

De la structure à la rhéologie des polymères "liquides"

Christian Carrot

Univ Lyon, UJM-Saint-Etienne, CNRS, IMP UMR 5223, 42023, Saint-Etienne

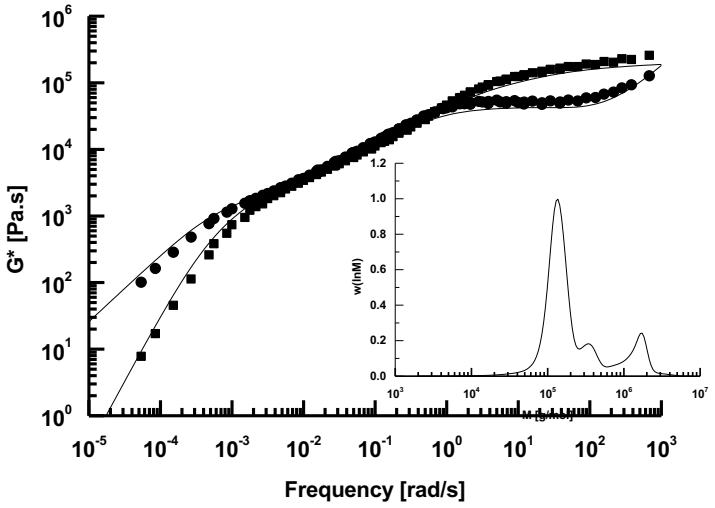
L'étude des relations structure-propriétés pour les polymères fondus, longtemps empirique ou phénoménologique, s'est largement enrichie de la modélisation physique. Les aspects théoriques ont permis de développer des modèles prédictifs des comportements en viscoélasticité linéaire et non-linéaire, avec des applications comme méthode d'analyse de la structure (rhéologie inverse) ou de prédiction des comportements (simulation). Ces approches seront présentées, pour la viscoélasticité linéaire, dans le cas des polymères fondus et de leur mélange avec des phases solides ou liquides.

Dans le cas des polymères fondus homogènes, les modèles sont basés sur les théories de Rouse pour les polymères non-enchevêtrés linéaires, de reptation pour les polymères linéaires enchevêtrés et de fluctuation du tube et dilution dynamique pour les polymères ramifiés. La prise en compte de la polymolécularité est faite par la double reptation et la dilution dynamique et les théories sont très abouties.

Pour les mélanges de polymères non-miscibles, la combinaison de lois de mélanges et des effets de l'interface décrits par Taylor permettent une description des comportements pour des phases dispersées (émulsions). Le travail reste à compléter pour des phases co-continues où la description géométrique est plus ardue.

En ce qui concerne les dispersions de charge dans une matrice polymère (suspensions), les éléments conceptuels (lois de mélange, phénomènes de percolation) existent et forment tous les ingrédients permettant d'en faire des théories auto-cohérentes.

En perspective, un exemple sur des gels montrera que la modélisation du comportement des systèmes associatifs suit le même chemin épistémologique, ouvrant un large champ d'investigation scientifique en rhéologie des polymères.



Prédiction du modules dynamique complexe à 170°C d'un mélange de trois fractions isomoléculaires de polystyrène (en encart: distribution de masse molaires mesurée en CES).

Rhéologie, Vol. 35 (2019)

Quelques modèles rhéologiques et numériques appliqués à des écoulements complexes

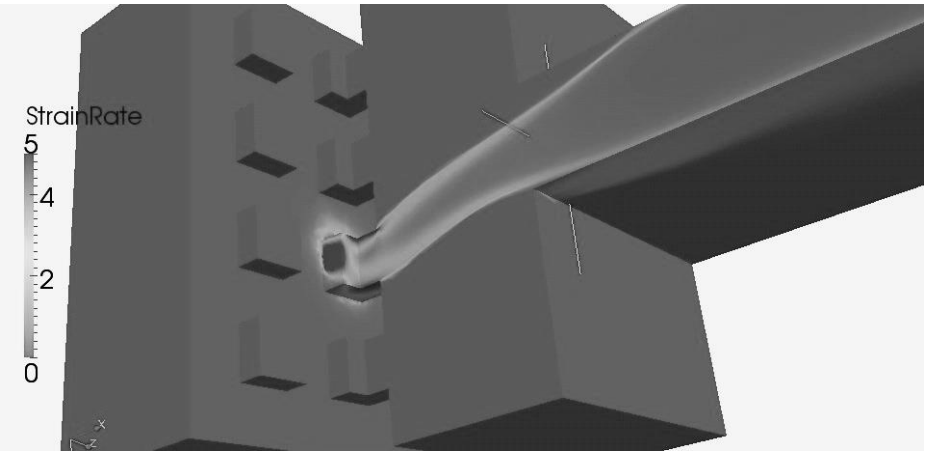
Rudy Valette

MINES ParisTech, PSL Research University, Centre de mise en forme des matériaux (CEMEF),
UMR CNRS 7635, CS 10207, 06904 Sophia-Antipolis

On présentera des méthodes numériques de résolution d'équations de comportement rhéologique de fluides polymères (linéaires enchevêtrés, chargés, mélanges ...), appliquées à des écoulements complexes tels que rencontrés dans des procédés de transformation (extrusion, mélange ...).

Après une brève présentation illustrée des méthodes numériques utilisées, on montrera que le comportement rhéologique de fluides polymères simples ou chargés peut fortement différer de fluides newtoniens et présenter un caractère rhéofluidifiant, rhéodurcissant, viscoélastique, thixotrope…

L'impact de la formulation sur le comportement en écoulement sera étudié, par exemple dans le cas d'instabilités d'écoulements. On considèrera tout d'abord une analyse dimensionnelle des écoulements, puis une description plus précise à l'aide des équations classiques de la mécanique des fluides (équations de Navier-Stokes), enrichies du comportement rhéologique spécifiquement étudié, et résolu numériquement. Une exemple typique est l'apparition de bandes de cisaillement en extrusion de fluide thixotropes.



Vue 3D en coupe partielle d'un résultat de simulation d'écoulement de fluide thixotrope (on représente la vitesse de cisaillement généralisée) dans une filière d'extrusion avec apparition de bande de cisaillement au passage dans le filtre du réservoir

Extrusion process simulation : A tool to save time and money

Walid Bahloul

Senior Lead W&C, Application Development and Technical Support, Polyone S.A
PolyOne Corporation, route de Bastogne 19, L-9638, Pommerloch, Luxembourg

This paper describes different studies linked to extrusion problems encountered during production in different field of extrusion industry (cable, tube, sheet, Wood Plastic Composites….). Extrusion simulation and/or rheology analysis can be used to understand the origin of the problems and to set up durable industrial solutions by selecting the appropriate compounds, optimizing screw profiles, modifying the geometries of the tooling or by adapting the process conditions.

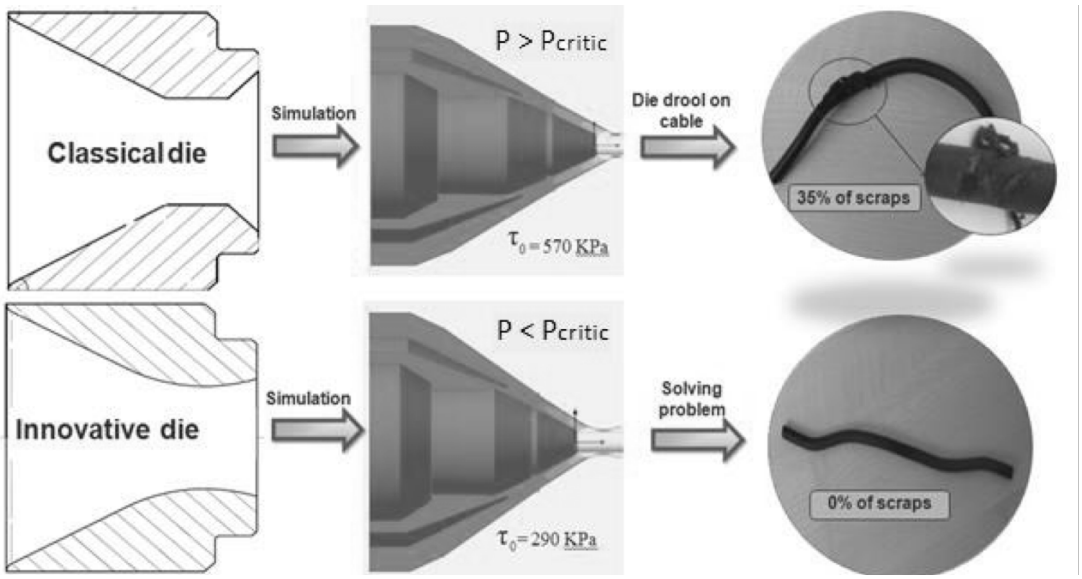
In addition, numerical simulation of extrusion appears to be a good tool for diagnostics, expertises and find a solution. There are today many benefits to use extrusion simulation to achieve: (i) quick determination of causes and defects to reduce production downtime, (ii) optimization of designs before expensive prototyping and testing, (iii) exploration of new ways to improve operating conditions, product quality and production rate.

In collaboration with Material Services and Processing consulting company (http://msp-groupe.com/), and by using COMPUPLAST® Virtual Extrusion Laboratory™ software, we present in this paper some examples of process troubleshooting based on extrusion simulation investigation.

Troubleshooting is an important challenge in extrusion operations. Good troubleshooting needs to be efficient and rapid to avoid time consumption and costs. But before solving problems in extrusion operations, basic understanding of the origins of the problems is an important step on the way of troubleshooting.

For example, by using halogen free fire retardant compound (HFFR), some of Polyone's customers faced issues to produce a new range of energy cables. Production scrap level was around 30% to 35 % due to several defaults (die drool issue) detected at the cable surface.

By using simulation, an original die was designed to support our customers and to solve the problem.The study consist of simulating the process and the flow inside the tooling chamber. New die design and adapted process conditions were applied leading to solving the die drool defect issue.



Optimization of process conditions and die design based on simulation of the flow inside the tooling chamber

Rhéologie, Vol. 35 (2019)

Rheology and dynamics of multi-micro-/nanolayered polymer systems: A multi-scale investigation of interfaces/interphases and confinement effects

Khalid Lamnawar, Abderrahim Maazouz, Bo Lu, Huagui Zhang,

Université de Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA Lyon, 69621, Villeurbanne

Interphase developed at the polymer–polymer interface critically determines macroscopic properties of multilayered polymer systems from multilayer coextrusion process. However, a deep understanding of the interfacial phenomena involving rheology and dynamics is still lacking. Herein, we present some fundamental studies on interface/interphase in multi micro-/nanolayered systems to better control the coextrusion process and final properties. Firstly, the interdiffusion kinetics and development of diffuse interphase were investigated by both rheological modeling and experiment based on a model miscible polymer pair [1]. We demonstrated the effects of a robust diffuse layer–layer interphase on melt flow behaviors. Molecular rheology theories including tube model and convective constraint release (CCR) indicated a dilated tube diameter in the interphase, suggesting its weak entanglement intensity due to unfavorable interchain entanglements and its readiness to disentanglement under large deformations [2, 3]. Relating the interdiffusion, we further confirmed this finding by the existence of dynamic heterogeneity of the studied system in both terminal and segmental scales, together with locally structural heterogeneity [4]. Secondly, multi-micro-/nanolayered films alternating of this model miscible polymer pair were obtained by forced-assembly coextrusion process [5]. Influence of geometrical and macromolecular confinements on interfacial dynamics and rheology of multilayered systems was examined. We also revealed presence of multiple diffuse interphases and the corresponding formation mechanisms. Diffuse interphase even significantly altered the melt rheological behaviors of multilayered systems subjected to fast extensional flows, especially for nanolayered systems. Interdiffusion of fast-mode mechanism and the triggered interphases were responsible for those changes in extensional rheology. Such nonlinear rheological properties strongly dependent on interdiffusion are particularly important for industrially coextruded polymers that are subjected to processing involving extensional flows, such as coextrusion blowing. Our findings reveal the role of interdiffusion and diffused interphases in morphology / microstructure development, dielectric relaxations, dynamics and rheology of multilayered polymers. This work will offer some new enlightenment to improve the processability of multilayered polymers and target properties by controlling the interfacial diffusion, namely, the amount and length scale of interphases among layers.

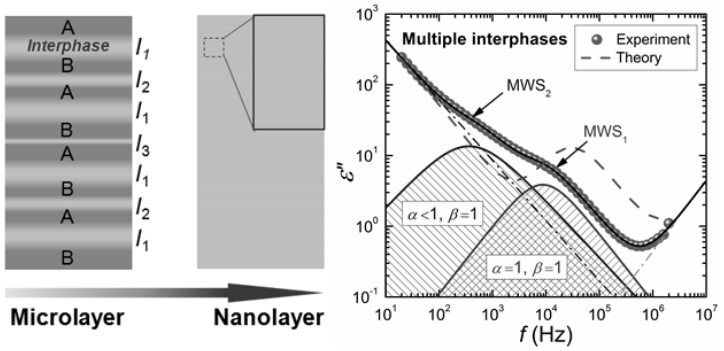


Illustration of the critical role of interfacial diffusion and diffuse interphases formed in multi micro-/nanolayered polymer films based on poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate).

1. H. Zhang, K. Lamnawar and A. Maazouz, *Macromolecules*, 2013, 46, 276-299.
2. H. Zhang, K. Lamnawar, A. Maazouz and J. M. Maia, *Journal of Rheology*, 2016, 60, 1-23.
3. Lu, B.; Lamnawar, K.; Maazouz, A. *Soft Matter*, 2017, 13, 2523-2535
4. B. Lu, K. Lamnawar, A. Maazouz, and H. Zhang. *Soft Matter*, 2016, 12, 3252-3264.
5. B. Lu, K. Lamnawar, A. Maazouz and G. Sudre. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10, 29019-29037.

Rhéologie, Vol. 35 (2019)

Mise en forme des polymères chargés : modélisation et simulation des suspensions de fibres

Marta Perez-Miguel [1], Adrien Scheuer [2], Nesrine Aissa [3], Luisa Silva [3], Emmanuelle Abisset-Chavanne [2], Francisco Chinesta [2]

[1] *ESI Group Aeroparc Business Center, 25 rue Marcel Issartier, 33702 Mérignac Cedex*

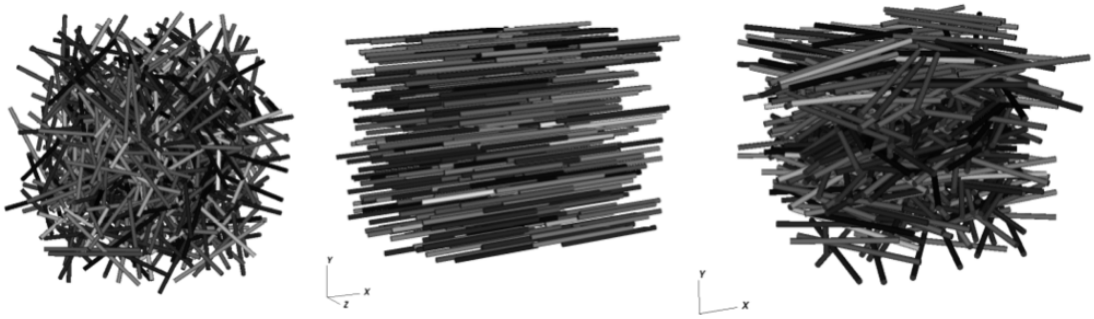
[2] *ESI Chair @ ENSAM ParisTech. 151 Boulevard de l'Hôpital, 75013 Paris*

[3] *Institut de Calcul Intensif, École Centrale de Nantes, 1 rue de la Noé, 44300 Nantes*

La modélisation et la simulation de l'évolution de la répartition et de l'orientation des fibres au cours des procédés de mise en forme des polymères chargés est de première importance pour prédire et/ou optimiser les propriétés de la pièce finale.

Le suivi de la répartition spatiale des fibres est un premier point clé des simulations puisque de la ségrégation peut être observée au cours de procédés de type injection ou SMC (Sheet Molding Compound). L'introduction d'une vitesse de glissement dans un modèle micromécanique permet d'obtenir à l'échelle macroscopique un modèle d'écoulement pouvant évoluer d'une suspension diluée, où les fibres s'écoulent à la vitesse du fluide, à une suspension très concentrée où le fluide s'écoule à travers un squelette de fibres enchevêtrées et ainsi prédire l'apparition de la ségrégation au cours du procédé [1]. Un modèle de filtration peut également être introduit pour rendre compte des orientations préférentielles dans les géométries de type renfort.

Concernant l'orientation des fibres, la plupart des modèles aujourd'hui utilisés repose sur l'équation de Jeffery et ses dérivés. Toutefois, dans le cas de la mise en forme de pièces de types coques – fréquentes dans le cas des composites – ces modèles ne permettent pas de prédire correctement l'évolution de l'orientation car ils ne prennent pas en compte l'effet du confinement et sont inadéquats dans le cas des fortes concentrations. L'utilisation de relations de fermeture appropriées ou plus récemment de modèles basés sur les données [2, 3] permettent de contourner cet écueil. Ces modèles peuvent être construits à partir de données synthétiques issues de calculs hautes performances permettant de simuler des microstructures représentatives à grand nombre de fibres et leur évolution.



Exemple de microstructures simulées pour la génération de données synthétiques

1. M. Perez, S. Guevelou, E. Abisset-Chavanne, F. Chinesta, R. Keunings, J. Non-Newton. Fluid Mech. 250 ,8–17 (2017).
2. M. Perez, A. Scheuer, E. Abisset-Chavanne, F. Chinesta, R. Keunings., J. Non-Newton. Fluid Mech. 233 ,61–74 (2016).
3. A. Scheuer, A. Ammar, E. Abisset-Chavanne, E. Cueto, F. Chinesta, R. Keunings, S. G. Advani, Comp. Mode. Eng. Sci. (2018).

Rhéologie, Vol. 35 (2019)

Prédiction de l'inversion de phase sur la base du comportement rhéologique dans des mélanges Polyamide 6/Polyéthylène

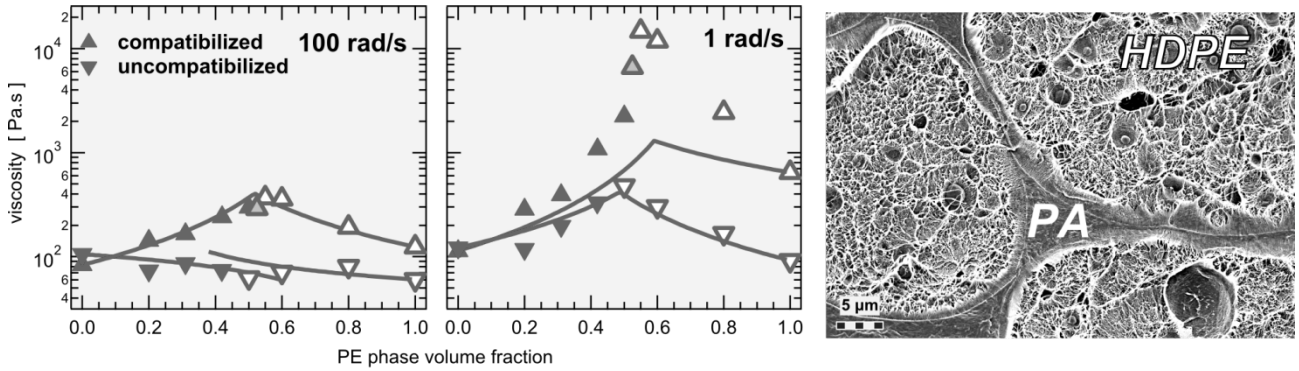
Paul Sotta, Chloé Épinat, Lise Trouillet-Fonti

Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés, CNRS/Solvay UMR 5268,
87 avenue des frères Perret, 69192 Saint-Fons

Un certain nombre de modèles ont été proposés pour décrire le comportement rhéologique des mélanges de polymères immiscibles en relation avec leurs morphologies, soit pour des mélanges dilués à morphologie de type gouttelettes, soit pour des émulsions plus concentrées comportant des interfaces de morphologies complexes. Par ailleurs, les morphologies obtenues dans des mélanges compatibilisés de façon réactive lors de l'extrusion résultent d'une combinaison de mécanismes de nature rhéologique (rupture de gouttes et coalescence) et de nature chimique (accumulation de copolymères aux interfaces due à la réaction chimique de compatibilisation) [1, 2].

Nous avons étudié des mélanges Polyamide 6/ Polyéthylène haute densité (PA6/HDPE) compatibilisés de façon réactive lors de l'extrusion, possédant des rapports de viscosité largement différents, obtenus en changeant la longueur des chaînes de PA6. Comme l'on s'y attend sur la base de considérations rhéologiques assez bien établies, la composition à l'inversion de phase est décalée vers les hautes fractions volumiques du polymère le plus visqueux.

Un des objectifs principaux de ce travail est d'établir des relations entre les morphologies observées et les comportements rhéologiques correspondants. Nous montrons que la composition à l'inversion de phase peut être prédite semi-quantitativement sur la base de la réponse rhéologique des mélanges mesurée dans le régime linéaire [3]. Ce résultat pourrait en principe avoir des retombées applicatives, dans la mesure où la rhéologie est parfois plus accessible ou plus facile à mettre en œuvre que, par exemple, l'observation directe des morphologies par microscopie électronique.



Variations (mesurées et prédites) de la viscosité en fonction de la fraction volumique dans des mélanges PA6/HDPE. Les symboles pleins (resp. vides) indiquent les morphologies PE dans PA (resp. PA dans PE), les morphologies bicontinues sont indiquées par un symbole gris. On montre à droite un exemple de morphologie où la matrice continue de PA est largement minoritaire, les domaines de HDPE étant beaucoup plus visqueux que la matrice PA dans ce cas.

1. C. Épinat, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2014, Morphology development and rheological properties of reactively compatibilized Polyamide 6/High density polyethylene blends
2. C. Épinat, L. Trouillet-Fonti, S. Jéol, D. R. Long, P. Sotta, Nucleation and growth of ordered copolymer structures at reactive interfaces between PA6 and MA-g-HDPE, ACS Macro Letters 2015, 4, 488-491
3. C. Épinat, L. Trouillet-Fonti, P. Sotta, Predicting phase inversion based on the rheological behavior in Polyamide 6/Polyethylene blends, Polymer 2018, 137, 132-144

Rhéologie, Vol. 35 (2019)

Modélisation de la déformation libre de poudre compactée de PTFE sous chargement thermique

Gabriel Guenoun[1,2,3], Stéphane Roux[1], Nicolas Schmitt[1], Jean-Yvon Faou[3], Gilles Régnier[2]

[1] LMT, ENS Paris-Saclay, Cachan, [2] PIMM, ENSAM, CNRS, CNAM, Paris, [3] Saint-Gobain Research Paris, Aubervillers

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) qui possède des propriétés remarquables avec notamment une excellente tenue thermique et chimique et un coefficient de frottement extrêmement faible, est présent dans de nombreuses pièces mécaniques et industrielles. Ce polymère thermoplastique est synthétisé sous forme de poudre de très haute masse molaire. Un procédé de mise en forme consiste à compacter la poudre pour réaliser de grandes billettes cylindriques et de les porter au-dessus la température de fusion du PTFE. Lors de ce cycle thermique, les particules coalescent, mais les grandes déformations causées par la fusion du PTFE hautement cristallin, sa cristallisation et la fermeture des porosités peuvent induire des incompatibilités mécaniques dans le matériau allant jusqu'à créer des endommagements, voire la rupture des billettes.

Le travail présenté s'est donné pour but de modéliser la déformation libre du PTFE générée lors d'un chargement thermique. Cette déformation peut se décomposer en différents mécanismes physiques [1] :

(a) Dilatation thermique dépendante de la cristallinité du matériau,

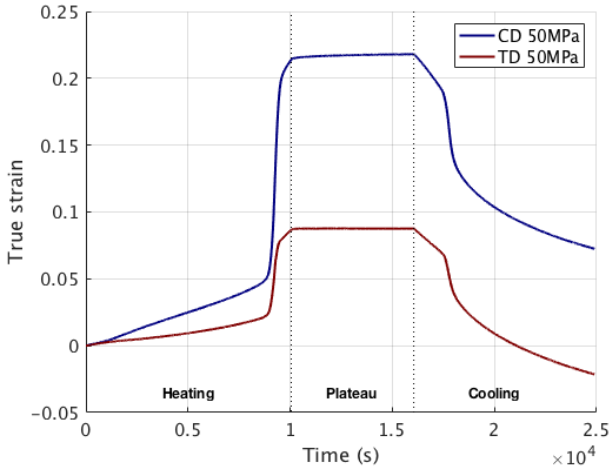
(b) Déformation induite par les changements de phase (fusion/cristallisation),

(c) Déformation induite par la fermeture de la porosité,

(d) Déformation induite par la relaxation de contraintes résiduelles.

Notons que les mesures dilatométriques ont permis de mettre en évidence de fortes anisotropies de déformation.

Ce modèle est une étape préalable dans l'élaboration d'une simulation complète du procédé de fabrication des billettes de PTFE compacté. Il restera à établir une loi de comportement thermomécanique qui permettra de simuler les contraintes et déformations pour un chargement thermique donné via un code de calcul par éléments finis.



Mesures des déformations libres de la poudre compactée à 50 MPa dans les directions de compactage et transverse lors d'une chauffe au-dessus de la température de fusion suivie d'un refroidissement à 2K/min

[1] R.B. Canto, N. Schmitt, J. De Carvalho, R. Billardon, Experimental identification of the deformation mechanisms during sintering of cold compacted polytetrafluoroethylene powders, *Polym. Eng. Sci.*, 51, 2220-2235 (2011).

Rhéologie, Vol. 35 (2019)

Le polyacrylamide et ses dérivés dans la récupération assistée du pétrole

Lionel Lauber

SNF, Rue Adriene Bolland, 42160 Andrézieux-Bouthéon

La société SNF est leader mondial dans le développement et la production de dérivés de polyacrylamide pour différents marchés, notamment le traitement des eaux et le domaine pétrolier. SNF est fournisseur de polyacrylamide depuis des décennies dans de nombreux projets de récupération assistée du pétrole à travers le monde et a su se positionner dans les leaders de ce marché.

Il est reconnu depuis de nombreuses décennies que l'injection d'une solution aqueuse de polymère dans un puits de pétrole permet d'améliorer les rendements de production. Les simulations montrent que cette amélioration des rendements provient d'un meilleur balayage du réservoir venant en partie d'une viscosification du fluide d'injection par le polymère.

Les copolymères acrylamide-acide acrylique sont idéaux pour ce type d'opération car, en solution, leurs viscosités, non-newtoniennes, peuvent devenir suffisamment élevées (1-100 cP à 10 s^{-1}) à très faibles concentrations (<< 1% w/w). Ces solutions rhéofluidifiantes sont très dépendantes de la température et de la salinité.

Modeling molecular relaxation mechanisms in amorphous polymers: application to polyamides

Anthony Bocahut

Solvay, Lyon

Nous présentons une nouvelle approche numérique multi-échelles combinant ab initio, dynamique moléculaire et métadynamique afin de modéliser les mouvements moléculaires de polymères sur des échelles de temps très différentes.

Nous démontrons que les mouvements moléculaires correspondant aux relaxations secondaires γ et β (subglassy) peuvent être décrits précisément en termes d'enthalpie libre, d'énergie d'activation et d'échelles de temps et peuvent être identifiés avec des relaxations détectées expérimentalement par des techniques spectroscopiques et autres.

Cette méthode est illustrée dans le cas des polyamides aliphatiques et semi-aromatiques.

Le point culminant de cette approche innovante dans les polymères est la capacité de simuler des mouvements à grande échelle tout en conservant une description entièrement atomistique du matériau polymère.

Une description complète du paysage d'énergie libre, en termes de contributions conformationnelles (intramoléculaires) et interactionnelles (intermoléculaires), est obtenue (barrières énergétiques et échelles de temps).

Cette méthode peut donc fournir un outil prédictif pour comprendre les relaxations secondaires dans les polymères amorphes.

Systèmes modèles (gels) pour affiner les stratégies de renforcement mécanique

Alba Marcellan

Laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, PSL Research University, ESPCI Paris, CNRS, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris

Les gels sont principalement constitués d'eau, typiquement de l'ordre de 90% d'eau, et se comportent pourtant comme des solides élastiques. De faibles quantités de polymères vont pouvoir donner le caractère solide au matériau en s'organisant sous la forme d'un réseau tridimensionnel. Nous explorons de nouveaux designs macromoléculaires et développons des stratégies de renforcement mécanique originales pour concevoir des gels robustes mécaniquement, résistant à la rupture notamment.

Pour prévenir la fracture, certaines équipes de recherche ont concentré leurs efforts sur l'obtention de réseaux parfaitement contrôlés, en veillant à homogénéiser la taille des mailles du réseau et à bien calibrer la distance entre les noeuds du réseau, de manière à éliminer les imperfections. Mais la chasse aux défauts ou la réalisation d'un réseau « parfait » s'avèrent bien difficiles et en définitive peu efficaces. Nous avons adopté une autre stratégie qui, elle, met à profit les hétérogénéités. L'idée est d'introduire délibérément dans le réseau des liaisons « sacrificielles réversibles», qui vont se rompre progressivement et de manière répartie dans le volume du gel. Avec ces « défauts », le réseau peut alors se réorganiser sous grandes déformation. Les gels obtenus révèlent des propriétés remarquables en termes de rigidité, de résistance à la rupture ou encore présentent la capacité d'auto-réparation.

Rose, Dizeux, Narita, Hourdet, Marcellan, *Time dependence of dissipative and recovery processes in nanohybrid hydrogels,* Macromolecules (2013).

Gennisson, Marcellan, Dizeux, Tanter, *Rheology over five orders of magnitude in model hydrogels: Agreement between strain-controlled rheometry, transient elastography, and supersonic shear wave imaging,* IEEE Transactions On Ultrasonics Ferroelectrics &Frequency Control (2014).

Rose, Prevoteau, Elziere, Hourdet, Marcellan, Leibler, *Nanoparticle solutions as adhesives for gels and biological tissues,* Nature (2014).

Guo, Sanson, Hourdet, Marcellan, *Thermoresponsive toughening with crack bifurcation in phase-separated hydrogels under isochoric conditions,* Advanced Materials (2016).

Guo, Mussault, Marcellan, Hourdet, Sanson, *Hydrogels with dual thermo-responsive mechanical performance,* Macromolecular Rapid Communications (2017).

Comportement matériau et simulation : enjeux industriels

Nessim Ghamri,

Arkema, Solaize

On présentera une revue du cycle de conception numérique des matériaux dans l'industrie. Différentes étapes seront abordées : de la synthèse en réacteur à l'évaluation du comportement mécanique en passant par le procédé de transformation. Des exemples portant sur des matériaux polymères et composites souligneront l'importance des caractérisations expérimentales et des modèles utilisés sur les résultats numériques obtenus.

Rhéologie, Vol. 35 (2019)

Prix Maurice Couette 2018

Elisabeth Lemaire

Elisabeth Lemaire est la récipiendaire 2018 du Prix Maurice Couette. Elisabeth est Directrice de Recherche au CNRS, à l'Institut de Physique de Nice, où elle est la responsable de l'équipe Rhéologie des Suspensions Concentrées.

Après des études à l'Université Paris VII, Elisabeth réalise une thèse de doctorat, soutenue en 1992 à l'Université de Nice, sous la direction de Georges Bossis. Ses premiers travaux de recherche portent déjà sur la rhéologie des suspensions et plus particulièrement sur les suspensions électro- et magnéto-rhéologiques. Elle intègre le CNRS en 1991, dans le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, soutient son habilitation à diriger des recherches en 2007 (la rotation de Quincke, un exemple d'étude rhéophysique) et est promue Directrice de Recherche en 2009.

Elisabeth a donc développé toutes ces années de recherche différentes compétences et expertises dans la rhéologie des suspensions, l'imagerie, la rhéométrie, les élastomères chargés (propriétés mécaniques), les fluides électro- et magnéto-rhéologiques (structure et rhéologie), les propriétés diélectriques de milieux dispersés, les transferts de charges dans les liquides et les systèmes dynamiques. Depuis une dizaine d'années, les travaux de son équipe, composée de Laurent Lobry, François Peters et Frédéric Blanc, ont contribué à clarifier le rôle des contacts entre particules dans la rhéologie des suspensions non-browniennes concentrées.

Pour mener à bien l'ensemble de ses travaux, Elisabeth a coordonné plusieurs projets collaboratifs et/ou industriels, dont plusieurs ANR. Elle est auteur / co-auteur de plus de 60 publications dans des journaux internationaux à comité de lecture et d'un brevet exploité. Elisabeth contribue également à la diffusion de la rhéologie, et de la physique plus généralement, par son implication dans la diffusion de l'information scientifique (organisation de conférences grand public et scolaires, Science en Fête, etc.). On peut souligner également son engagement dans l'administration de la recherche et l'encadrement de nombreux doctorants et stagiaires.

Au nom du Groupe Français de Rhéologie et de notre communauté, nous lui adressons toutes nos félicitations pour cette distinction, qui traduit pour Elisabeth Lemaire une reconnaissance de ses travaux dans le domaine de la rhéologie des suspensions concentrées.

Philippe Cassagnau
Président du GFR

Discours de remise du Prix Maurice Couette 2018

La rhéologie des suspensions non-browniennes concentrées : une histoire de contact

E. Lemaire, F. Blanc, L. Lobry et F. Peters

Institut de Physique de Nice - UMR 7010 - Parc Valrose – 06108 Nice cedex 2

Résumé : Nous illustrons par quelques exemples tirés d'expériences ou de simulations numériques le rôle joué par les forces de contact solide entre particules dans la rhéologie de suspensions concentrées. Nous montrons d'abord comment la mesure de la microstructure d'une suspension cisaillée permet d'affirmer l'existence de tels contacts. Nous décrivons ensuite l'influence de ces contacts, en particulier lorsqu'ils sont frictionnels, sur la valeur de la viscosité de suspensions concentrées et proposons une méthode expérimentale basée sur des expériences d'inversion du cisaillement pour évaluer la part de la contribution des forces de contact dans la viscosité. Nous discutons ensuite de la rhéofluidification observée dans la plupart des suspensions et montrons qu'une friction variable, dépendant de la contrainte subie par la suspension, permet de rendre compte des mesures expérimentales. Enfin, nous abordons le cas de suspensions plus complexes, formées de particules anguleuses dispersées dans un liquide newtonien, et nous montrons qu'une fois encore la prise en compte de la contribution des contacts à la viscosité globale permet de mieux comprendre leur comportement.

Mots-clé : Suspensions non-browniennes concentrées, Friction, Rhéofluidification, Inversion de cisaillement.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

L'étude des suspensions concentrées non-browniennes a connu ces dix dernières années un renouveau remarquable, en particulier suite à la mise en évidence de l'importance du rôle joué par les forces de contact solide entre particules dans la rhéologie des suspensions [1]. Les suspensions concentrées interviennent dans des domaines nombreux et variés qui vont des écoulements naturels (glissements de terrains, laves torrentielles, circulation sanguine…) aux écoulements industriels (coulées de béton, moulage des propergols, mise en forme de composites…). Ces suspensions « réelles » ont souvent des comportements rhéologiques complexes (migration induite par un écoulement, thixotropie, rhéo-épaississement, rhéofluidification…) que l'on est tenté d'imputer à leur formulation, elle-même complexe. Cependant, la plupart de ces comportements se retrouvent dans des suspensions modèles de laboratoire où le fluide suspendant est newtonien et les particules sphériques quasi-monodisperses et iso-denses.

Pendant longtemps, l'étude de la rhéologie des suspensions s'est focalisée sur l'effet des forces hydrodynamiques à courte (lubrification) et longue portée sur les propriétés d'écoulement. Ainsi, Batchelor [2] étendit les travaux d'Einstein pour prendre en compte la contribution des interactions hydrodynamiques à deux particules, puis des travaux numériques s'intéressèrent à des régimes plus concentrés dans lesquels les interactions de paires n'étaient pas suffisantes pour décrire la rhéologie [3, 4]. Les simulations numériques ont ainsi permis de retrouver une caractéristique importante de la viscosité des suspensions : son augmentation quand la fraction volumique de particules augmente et sa divergence pour une fraction volumique particulière appelée fraction de blocage. Cependant, ces simulations prévoient une viscosité indépendante du taux (ou de la contrainte) de cisaillement et une loi universelle de la variation de la viscosité avec la fraction volumique de particules. Or, les mesures expérimentales montrent que la plupart des suspensions concentrées sont rhéofluidifiantes [5, 6] et que, d'un système expérimental à l'autre, la fraction de blocage peut varier dans un large intervalle, typiquement entre 0,53 et 0,64. Ce n'est que récemment [7, 8] que les simulations ont introduit explicitement les lois de contact direct (solide) entre particules et montré une grande sensibilité de la rhéologie à ces contacts.

Dans la suite, nous aborderons quelques aspects récents de la physique des écoulements de suspensions non-browniennes en nous appuyant sur des expériences et des simulations. Nous montrerons comment des mesures directes de la microstructure induite par un écoulement confirment l'existence de contacts directs entre particules via les rugosités de surface. Nous discuterons ensuite, à travers des résultats de simulation numérique, de l'influence des

forces de contact, et en particulier de la friction, sur le comportement rhéologique des suspensions. Nous montrerons comment des expériences de renversement du sens de l'écoulement permettent d'estimer la contribution des forces de contact à la viscosité. Nous verrons ensuite que la rhéo-fluidification observée dans les suspensions non-browniennes concentrées peut être expliquée par un coefficient de friction entre particules qui décroît avec la contrainte de cisaillement. Enfin, nous terminerons en montrant que la prise en compte des forces de contact solide permet de mieux comprendre le comportement de suspensions de particules facettées.

2. Contacts solides entre particules.

2.1 Contexte

Pendant longtemps, on a pensé que les forces de lubrification, qui divergent quand la distance qui sépare les surfaces de deux particules tend vers zéro, interdisaient tout contact solide entre particules mais c'était sans compter avec les rugosités de surface des particules. Ces aspérités, présentes à la surface de n'importe quelles particules, permettent d'activer un contact tout en maintenant des forces de lubrification finies (Fig. 1).

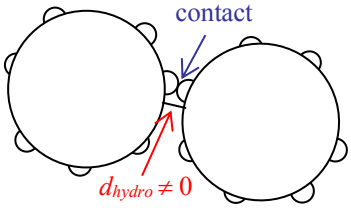


Figure 1. Dans une suspension, les rugosités de surface des particules autorisent le contact tout en maintenant des forces de lubrification finies.

La taille des rugosités peut varier d'un type de particules à un autre. Cependant, pour des particules usuelles comme le polystyrène ou le PMMA, la hauteur des rugosités est de l'ordre du millième du rayon des particules : $h_r \approx 10^{-3}\, a$. Ainsi, il est difficile de mettre directement en évidence la présence de contacts dans une suspension sous écoulement car cela nécessiterait de mesurer avec une résolution hors d'atteinte la position des particules. Cependant, nous allons voir qu'il est possible d'observer une signature claire des contacts quand on étudie la microstructure d'une suspension cisaillée.

2.2 Microstructure induite par l'écoulement

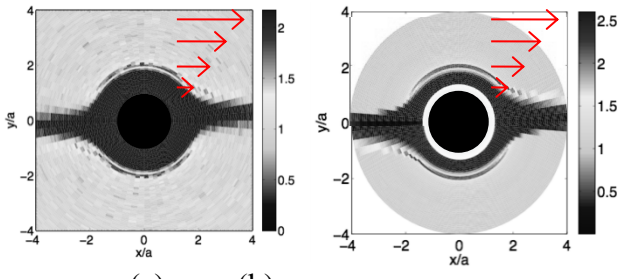
Pour étudier la microstructure sous cisaillement, nous avons utilisé une suspension transparente (adaptation des indices de réfraction des particules et du liquide) constituée de particules de PMMA (Arkema, BS510) d'un diamètre moyen de 180 µm, dispersées dans une huile minérale synthétisée à façon par la société Cargill pour qu'elle ait la même densité (1,18) et le même indice de réfraction (1,49) que les particules de PMMA. Un fluorochrome (Nile Blue A) est ajouté au liquide suspendant. La suspension est introduite dans un rhéomètre Mars II (ThermoFisher) équipé d'une géométrie de Couette cylindrique (rayon interne R_i = 19 mm, rayon externe R_e = 24 mm) fabriquée en PMMA. Elle est éclairée par une nappe laser de 30 µm d'épaisseur dans le plan de cisaillement ($\mathbf{V}$,∇v) et une caméra placée sous la cellule de Couette permet de recueillir les images de la suspension [9].

Ces images permettent de repérer la position des particules, desquelles on peut déduire la fonction de distribution de paire (pdf), $g(r, \theta)$:

$$g(r,\theta) = \frac{P(r,\theta|_{r=0})}{n} \qquad (1)$$

où $P(r,\theta_{|r=0})$ est la probabilité de trouver une particule dont le centre est à la position (r, θ) d'une autre particule (r = 0) et où n est le nombre de particules par unité de volume.

La Figure 2a montre la pdf obtenue pour une suspension de concentration 5%. On note en particulier que la pdf est asymétrique par rapport à la direction du gradient de vitesse.



(a) (b)

Figure 2. Fonction de distribution de paires expérimentale (a) et théorique (b) obtenue pour une suspension de concentration 5%.

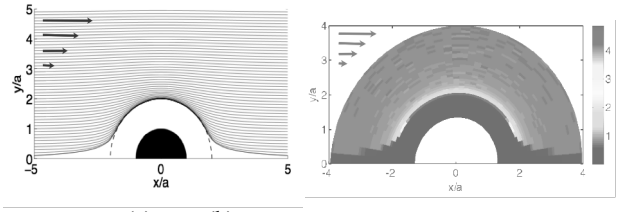
Cette asymétrie montre en outre qu'il existe des forces qui ne sont pas d'origine hydrodynamique. En effet, dans l'hypothèse où les seules forces d'interaction sont des forces hydrodynamiques, le mouvement des particules est régi par l'équation de Stokes :

$$\nabla \cdot \boldsymbol{v} = 0 \qquad (2)$$

Ceci implique que les trajectoires des particules doivent être symétriques par rapport à la direction du

gradient de vitesse (Fig. 3a) et, par conséquent, que la pdf doit être aussi symétrique (Fig. 3b).

Ainsi, l'asymétrie de la pdf (Fig. 2a) indique la présence de forces non-hydrodynamiques. Nous avons vérifié que les particules utilisées ne présentaient pas de forces colloïdales significatives et en avons déduit que les seules forces non-hydrodynamiques susceptibles d'être présentes dans la suspension étaient des forces de contact solide.



(a) (b)

Figure 3. (a) trajectoires de particules et (b) pdf attendues en présence d'interactions uniquement hydrodynamiques entre particules.

Pour aller plus loin dans la description des contacts entre particules, il est possible de calculer la trajectoire de particules ayant une rugosité non nulle lors d'une « collision » dans un écoulement de cisaillement simple. Nous avons pour cela utilisé un modèle proposé par Da Cunha et Hinch [10] et avons déduit des trajectoires la pdf théorique (Fig. 2b). Le seul paramètre libre du modèle de Da Cunha et Hinch est la hauteur des rugosités et le meilleur accord entre pdf théorique et pdf expérimentale a été obtenu pour une hauteur de rugosité de 255 nm, à comparer à l'évaluation de la hauteur moyenne des rugosités déterminée par microscopie à force atomique, 200 nm [6].

Ces mesures de pdf prouvent l'existence de contacts solides entre particules dans une suspension cisaillée. Ces mesures ont depuis été confirmées par la détermination directe de trajectoires de particules de rugosité contrôlée et variable [11].

3. Influence des contacts sur la rhéologie.

3.1 Influence de la friction sur la viscosité

L'existence de contacts solides entre particules autorise la friction et nous avons montré par des simulations numériques discrètes que la rhéologie des suspensions était très sensible à la friction [8]. Ces simulations considèrent les forces hydrodynamiques à courte et longue portée entre particules, ainsi que les composantes normales et tangentielles des forces de contact solide. La Figure 4a montre l'évolution de la viscosité avec la fraction volumique pour différents coefficients de friction microscopiques. On note en particulier que les simulations réalisées avec un coefficient de friction de 0,5 permettent de rendre compte des résultats expérimentaux, alors que les simulations réalisées sans frottement ($\mu = 0$) sous-estiment très largement les valeurs de viscosité. La Figure 4b montre que la friction ne modifie quasiment pas la contribution des forces hydrodynamiques à la viscosité totale, η^H. Ainsi, si l'on souhaite caractériser l'influence des contacts sur la viscosité d'une suspension, il sera intéressant de se focaliser sur la viscosité de contact, η^C.

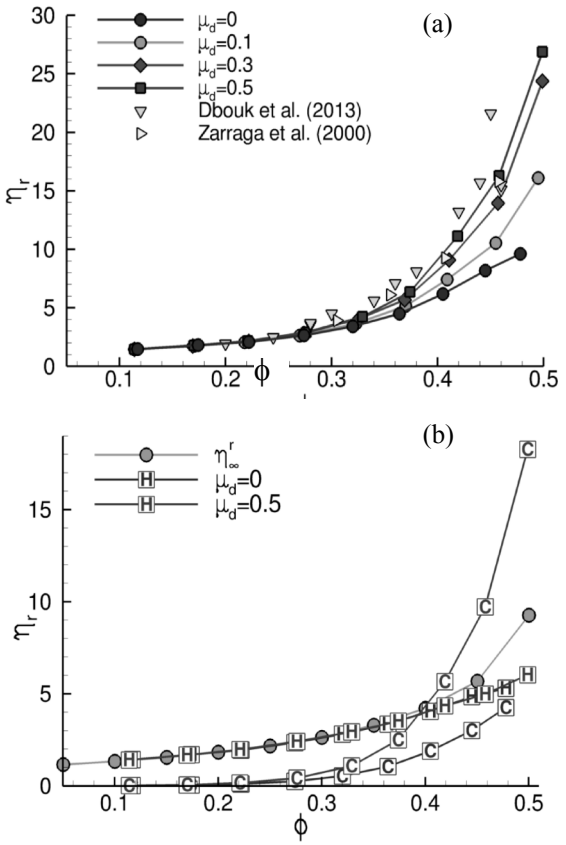


Figure 4. (a) Viscosité de cisaillement en fonction de la fraction volumique de particules pour plusieurs coefficients de friction. (b) Contributions des forces hydrodynamiques et des forces de contact à la viscosité pour μ = 0 et μ = 0,5.

3.2 Evaluation de la contribution des forces de contact.

Nous proposons ici une méthode pour tenter de distinguer expérimentalement la part de l'hydrodynamique et des contacts dans la viscosité. Il s'agit d'expériences d'inversion du sens de l'écoulement. La Figure 5 montre le résultat d'une telle expérience où l'on voit qu'au moment où l'écoulement change de sens, la viscosité chute brutalement, passe par un minimum pour croître à nouveau vers la valeur qu'elle avait avant l'inversion [12]. On comprend

alors qu'au moment de l'inversion, la microstructure asymétrique de la suspension est brisée pour se reformer selon la nouvelle direction de l'écoulement. Ainsi, en passant de la microstructure initiale à la microstructure miroir, la suspension transite par un état peu structuré où la probabilité de trouver des particules au contact est faible. On peut alors penser que la viscosité associée à cet état est essentiellement la viscosité hydrodynamique.

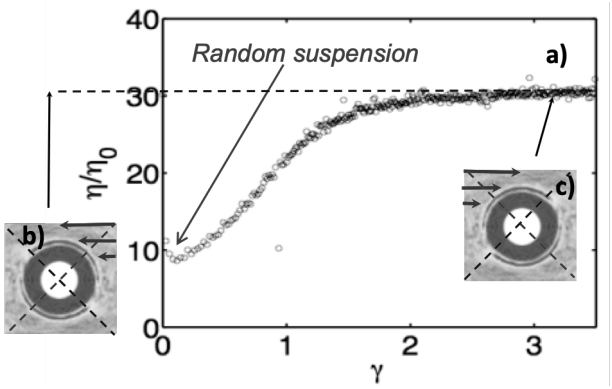


Figure 5. Viscosité relative en fonction de la déformation cumulée depuis l'inversion du sens de l'écoulement (expérience, $\phi = 0{,}444$). La réponse transitoire de la viscosité (a) s'interprète par la destruction de la microstructure qui existait avant l'inversion (b) et sa reconstruction suivant la nouvelle direction de l'écoulement (c).

Plus rigoureusement, nous avons fait des simulations d'inversion d'écoulement qui nous ont permis de montrer que la différence entre la viscosité stationnaire et la viscosité au minimum était égale à 85% de la viscosité de contact, quelles que soient la fraction volumique de particules, la friction et la taille des rugosités [13] (Fig. 6)

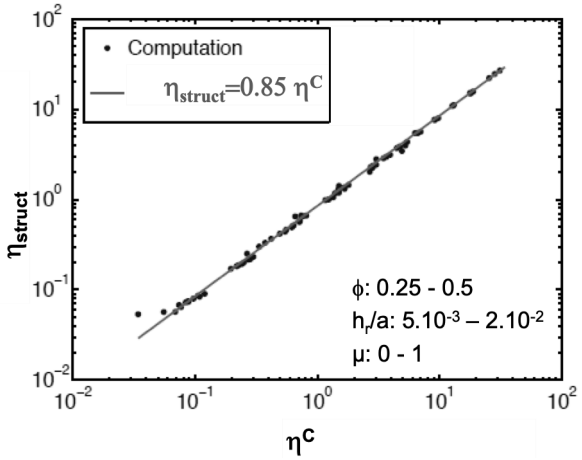


Figure 6. Résultats de simulations qui montrent que la différence entre la viscosité stationnaire et la viscosité au minimum est égale à 85% de la contribution des forces de contact à la viscosité. Ce résultat est indépendant de la fraction volumique, du coefficient de friction et de la hauteur des rugosités.

Ainsi, les expériences d'inversion de cisaillement permettent d'évaluer les contributions respectives des forces hydrodynamiques et de contact.

3.3 La rhéofluidification expliquée par une friction qui dépend de la contrainte

Comme annoncé dans l'introduction, la plupart des suspensions présentent un comportement rhéofluidifiant quand elles sont assez concentrées (typiquement pour des fractions volumiques supérieures à 40%). Or, nous avons vu que la viscosité d'une suspension concentrée dépendait fortement de la friction entre particules (Fig. 4a). Il est alors tentant de penser que la rhéofluidification pourrait trouver son origine dans une décroissance du coefficient de friction microscopique quand la contrainte de cisaillement augmente. Par ailleurs, au niveau microscopique, cette hypothèse est parfaitement justifiée. En effet, on sait que la friction de surfaces macroscopiques peut être décrite par un coefficient de friction constant, quelle que soit la force normale, car elle met en jeu un grand nombre d'aspérités. En revanche, quand on considère la friction qu'exercent les unes sur les autres les particules d'une suspension, on voit que, compte tenu des faibles valeurs des forces mises en jeu, la friction n'intervient qu'à travers une ou quelques aspérités. Dans ce cas, on s'attend à une décroissance du coefficient de friction au fur et à mesure que la force normale augmente.

Des simulations basées sur la méthode de couplage de forces (FCM) et incluant un coefficient de friction dépendant de la charge ont été effectuées pour diverses fractions volumiques de particules. La dépendance du coefficient de friction avec la force normale est inspirée d'un modèle de tribologie qui considère un contact élastoplastique entre une sphère et un plan parfaitement lisses [14]. Dans le régime élastique, l'aire de contact entre la sphère et le plan varie comme la force normale à la puissance 2/3. Il s'ensuit que le coefficient de friction varie comme $F_N^{-1/3}$:

$$\mu = \frac{F_t}{F_N} \approx \frac{F_N^{2/3}}{F_N} \tag{3}$$

En augmentant la force normale au-delà d'une valeur critique, on entre dans le régime plastique où l'aire de contact devient proportionnelle à la force normale, ce qui conduit à un coefficient de friction qui tend vers une constante (Fig. 7).

Les résultats des simulations numériques réalisées avec un coefficient de friction variable rendent correctement compte de mesures de viscosité effectuées sur des suspensions de particules de polystyrène (40 µm de diamètre) dispersées dans un liquide newtonien (Fig. 8) [15]. Par ailleurs, ce traitement de la rhéofluidification permet d'introduire une échelle de contrainte associée à la force normale pour laquelle le contact devient plastique. Cette dernière observation contraste avec les tentatives encore présentes de trouver un temps caractéristique dans les suspensions pour rendre compte de la rhéofluidification. D'un point vue pratique, l'existence d'une contrainte caractéristique (et non d'un temps) signifie que le comportement de suspensions constituées de particules identiques mais de fluides suspendants de viscosité différente auront le même comportement si la viscosité est tracée en fonction de la contrainte de cisaillement et non en fonction du taux de cisaillement.

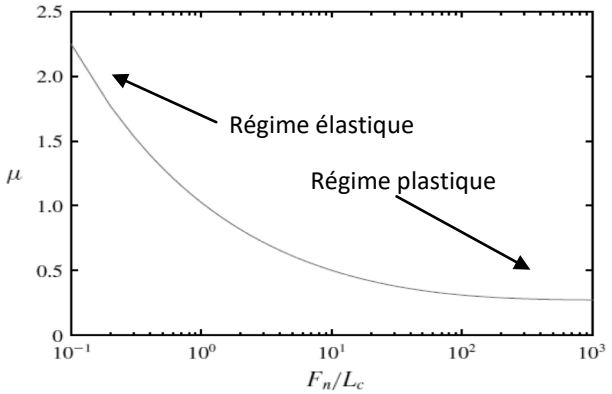


Figure 7. Variation du coefficient de friction avec la force normale adimensionnée par la force caractéristique d'entrée dans le régime plastique.

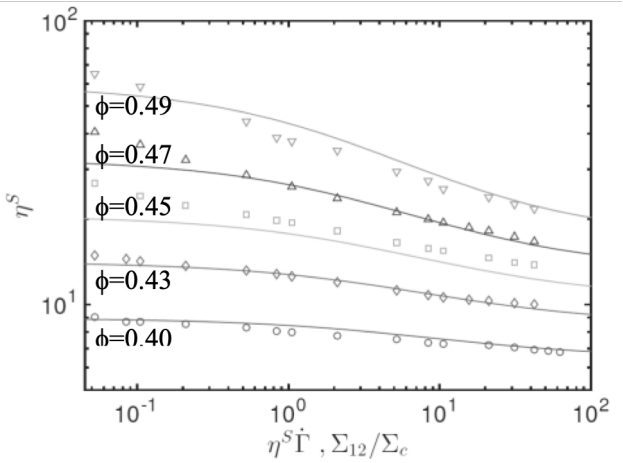
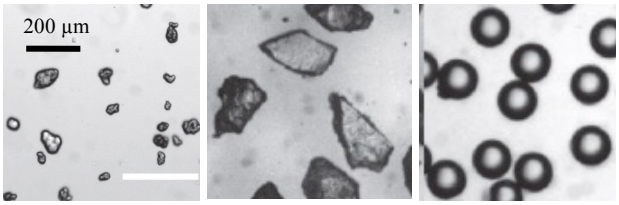


Figure 8. Viscosité relative en fonction de la contrainte de cisaillement normalisée par la contrainte caractéristique de plastification des contacts. Traits : simulations. Symboles : expériences réalisées avec des particules de polystyrène de 40 µm de diamètre suspendues dans de l'huile silicone de viscosité 1 Pa.s.

4. Rhéologie de suspensions de particules anguleuses

Nous avons effectué une étude comparative de suspensions de sphères (particules de polystyrène de 80 µm de diamètre, TS 80, Microbeads) (Fig. 9a) d'une part et de suspensions de particules facettées de sucre cristallisé (taille comprise entre 80 et 120 µm) (Fig. 9b) d'autre part. Les particules de sucre, comme celles de polystyrène, sont dispersées dans de l'huile silicone de viscosité 1,03 Pa.s [16].



(a) (b) (c)

Figure 9. Particules utilisées : (a) polystyrène, (b) sucre en poudre, (c) polyamide.

Les courbes d'écoulement des deux types de suspensions sont très différentes. En particulier, les suspensions de particules de sucre manifestent une rhéofluidification beaucoup plus prononcée que les suspensions de particules sphériques (Fig. 10).

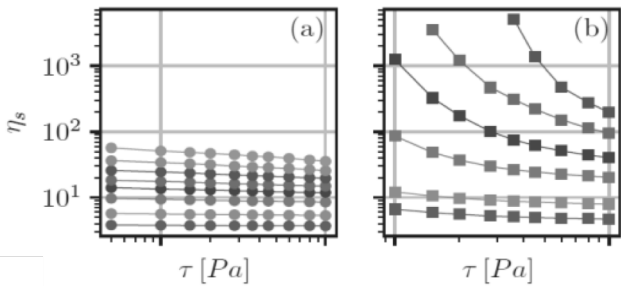


Figure 10. Viscosité en fonction de la contrainte pour les suspensions à base de particules de polystyrène (a) et de particules de sucre (b) pour différentes fractions volumiques : du bas vers le haut : $\phi = 0{,}3$. $\phi = 0{,}35$. $\phi = 0{,}40$. $\phi = 0{,}43$. $\phi = 0{,}45$. $\phi = 0{,}47$. $\phi = 0{,}49$. $\phi = 0{,}51$.

Comme nous l'avons vu, si l'on veut évaluer la variation de la viscosité avec la fraction volumique de particules, il est nécessaire de travailler à contrainte fixée. Quand on fait cela, on peut représenter avec un accord satisfaisant la variation de la viscosité avec ϕ en utilisant une loi de Maron-Pierce où la fraction volumique de blocage est une fonction de la contrainte de cisaillement :

$$\eta(\phi) = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m(\tau)}\right)^{-2} \qquad (4)$$

La Figure 11 montre la variation de ϕ_m avec τ. On observe que les suspensions de particules facettées

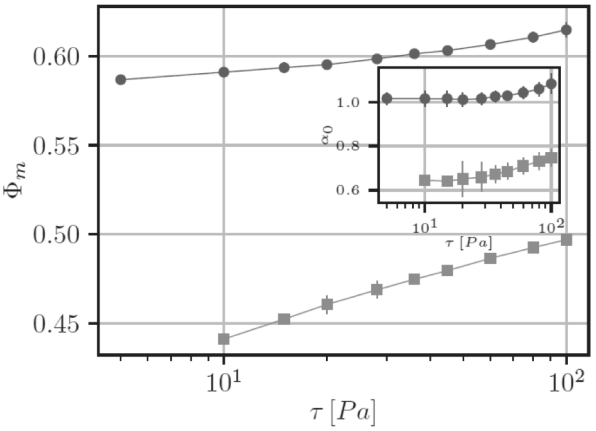


Figure 11. Fractions volumiques de blocage en fonction de la contrainte de cisaillement obtenues pour les suspensions à base de particules sphériques (●) ou de particules facettées (■).

ont une fraction de blocage beaucoup plus faible et plus rapidement variable avec τ que les suspensions de particules sphériques.

Malgré ces différences quantitatives et qualitatives, des expériences d'inversion du cisaillement permettent d'unifier le comportement de ces deux types de suspensions. En effet, nous obtenons une courbe unique en traçant la différence entre la viscosité stationnaire, η_S, et la viscosité au minimum, η_{min}, normalisée par la viscosité stationnaire en fonction de la fraction volumique divisée par la fraction de blocage [12] (Fig. 12) :

$$\frac{\eta_S - \eta_{min}}{\eta_S} = f\left(\frac{\phi}{\phi_m}\right) \quad (5)$$

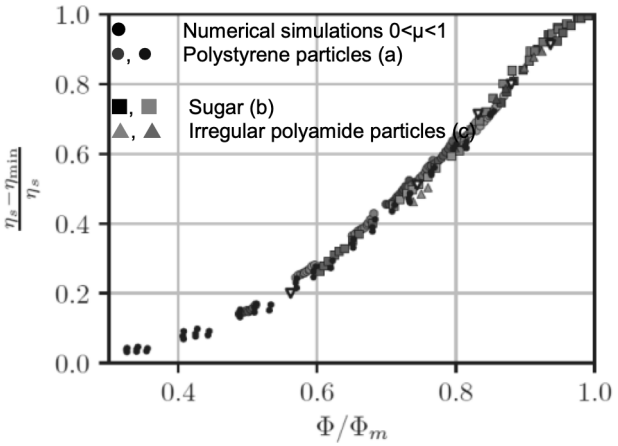


Figure 12. Courbe "universelle" obtenue quelles que soient les particules constituant la suspension.

Cet exemple illustre à nouveau l'importance du rôle joué par les contacts dans la rhéologie de suspensions concentrées. En effet, les simulations numériques ont montré que, pour des particules sphériques, la différence η_s-η_{min} était proportionnelle à la contribution des forces de contact à la viscosité (section 3.1). En toute rigueur, rien ne nous permet d'affirmer la même chose pour les suspensions de particules facettées. Cependant, des études récentes menées sur les milieux granulaires secs ont montré que des assemblées de grains anguleux se comportaient comme des milieux granulaires à base de particules sphériques empêchées de rouler les unes sur les autres [17]. Il est ainsi probable que l'on puisse obtenir une description universelle des suspensions, que les particules soient facettées ou sphériques, en ajoutant aux lois de contact un frottement de roulement.

5. Conclusion

L'émergence d'une nouvelle vision des suspensions où les contacts entre particules ont une importance primordiale ouvre de nombreuses perspectives. Sur le plan fondamental, il s'agira par la suite, comme cela a déjà été initié par Chatté et al. [18] de comprendre et de caractériser finement la physique du contact intervenant entre les particules dans un écoulement et d'en étudier les conséquences sur les écoulements de suspensions. Au niveau des applications, la prise en compte de l'intervention des forces de contact devra sans doute donner lieu à la mise en place de nouvelles stratégies pour contrôler la rhéologie de matériaux industriels.

Remerciements

Les auteurs remercient les doctorants qu'ils ont eu la joie d'encadrer sur ces sujets de rhéologie des suspensions : Dima Merhi, Talib Dbouk, Stany Gallier, Sihem Bounoua, Enzo D'Ambrosio, Ayoub Badia et Duncan Gilbert.

Références

[1] Boyer, F., Guazzelli, É., Pouliquen, O. Unifying suspension and granular rheology. *Phys. Rev. Lett.*, 107, 188301 (2011).

[2] Batchelor, G.K. The stress system in a suspension of force-free particles. *J. Fluid Mech.*, 41, 545-570 (1970).

[3] Brady, J.F., Bossis, G. Stokesian dynamics. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 20, 111-157 (1988).

[4] Yeo, K., Maxey, M.R. Simulation of concentrated suspensions using the force-coupling method. *J. Comput. Phys.*, 229, 2401-2421 (2010).

[5] Gadala-Maria, F., Acrivos, A. Shear‐induced structure in a concentrated suspension of solid spheres. *J. Rheol.*, 24, 799-814 (1980).

[6] Vázquez-Quesada, A., Tanner, R.I., Ellero, M. Shear thinning of noncolloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 117, 108001 (2016).

[7] Mari, R., Seto, R., Morris, J.F., Denn, M.M. Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-Brownian suspensions. *J. Rheol.*, 58, 1693-1724 (2014).

[8] Gallier, S., Lemaire, E., Peters, F., Lobry, L. Rheology of sheared suspensions of rough frictional particles. *J. Fluid Mech.*, 757, 514-549 (2014).

[9] Blanc, F., Peters, F., Lemaire, E. Experimental signature of the pair trajectories of rough spheres in the shear-induced microstructure in noncolloidal suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 107, 208302 (2011).

[10] Da Cunha, F.R., Hinch, E.J. Shear-induced dispersion in a dilute suspension of rough spheres. *J. Fluid Mech.*, 309, 211-223 (1996).

[11] Pham, P., Metzger, B., Butler, J.E. Particle dispersion in sheared suspensions: Crucial role of solid-solid contacts. *Phys. Fluids*, 27, 051701 (2015).

[12] Blanc, F., Peters, F., Lemaire, E. Local transient rheological behavior of concentrated suspensions. *J. Rheol.*, 55, 835-854 (2011).

[13] Peters, F., Ghigliotti, G., Gallier, S., Blanc, F., Lemaire, E., Lobry, L. Rheology of non-Brownian suspensions of rough frictional particles under shear reversal: a numerical study. *J. Rheol.*, 60, 715-732 (2016).

[14] Brizmer, V., Kligerman, Y., Etsion, I. Elastic–plastic spherical contact under combined normal and tangential loading in full stick. *Trib. Lett.*, 25, 61-70 (2007).

[15] Lobry, L., Lemaire, E., Blanc, F., Gallier, S., Peters, F. Shear thinning in non-Brownian suspensions explained by variable friction between particles. *J. Fluid Mech.*, 860, 682-710 (2019).

[16] Blanc, F., D'Ambrosio, E., Lobry, L., Peters, P., Lemaire, E., Universal scaling law in frictional non-Brownian suspensions, *Phys. Rev. Fluids*, 3, 114303 (2018).

[17] Azéma E., Estrada N., Radjai F., Nonlinear effects of particle shape angularity in sheared granular media. *Phys. Rev. E*, 86, 041301 (2012).

[18] Chatté, G., Comtet, J., Niguès, A., Bocquet, L., Siria, A., Ducouret, G., Colin, A., Shear thinning in non-Brownian suspensions. *Soft matter*, 14, 879-893 (2018).

[Abridged English version]

The rheology of concentrated non-Brownian suspensions: a story of contact

We illustrate with some examples from experiments or numerical simulations the role played by solid contact forces between particles in the rheology of concentrated suspensions. We first show how the measurement of the microstructure of a sheared suspension makes it possible to affirm that such contacts exist. We then describe the influence of these contacts, particularly when they are frictional, on the viscosity value of concentrated suspensions and propose an experimental method based on shear reversal experiments to evaluate the contribution of contact forces in the viscosity. We then discuss the shear-thinning observed in most concentrated non-Brownian suspensions and show that a variable friction, depending on the stress felt by the suspension, makes it possible to account for the experimental measurements. Finally, we consider the case of more complex suspensions formed of sharp-edged particles dispersed in a Newtonian liquid and we show that, again, taking into account the contribution of the contacts to the overall viscosity leads to a better understand of their behavior.

Etude rhéologique de suspensions non browniennes de biomasse – cas du bois de hêtre

I. Hénaut, B. Bétro, V. Henriot, J-Ph Heraud et R. Digne

IFP Energies nouvelles, 1 & 4, avenue de Bois Préau, Rueil-Malmaison

Reçu le 28 novembre 2018 - Version finale acceptée le 25 mars 2019

Résumé : L'étude rhéologique présentée a pour contexte la conversion de la biomasse par hydro-liquéfaction. Il s'agit d'une étude préliminaire, visant à caractériser les propriétés d'écoulement des suspensions lignocellulosiques avant leur conversion en biocarburants. Une recherche bibliographique a été menée sur les propriétés rhéologiques de tels matériaux, avec un examen des paramètres pouvant les influencer et les optimiser. La plupart des articles concerne des suspensions en base aqueuse, avec un pourcentage de biomasse s'élevant à 30% massique et des caractérisations à températures modérées (< 60°C). Bien que légèrement éloignées des conditions visées en hydro-liquéfaction (solvant organique et température supérieure à 100 °C), les recommandations faites sur les protocoles de mesures et les moyens de diminuer la viscosité de ces suspensions s'avèrent très utiles. Il est ainsi recommandé de travailler en géométrie particulière (de type vane) et de privilégier une taille de particules réduite. Le pourcentage massique doit être revu en tenant compte de l'absorption de la phase continue car le pourcentage volumique en résultant peut être très conséquent et augmenter le seuil d'écoulement et la viscosité. Les résultats expérimentaux obtenus sur des slurries de bois de hêtre brut ou torréfié à base de LCO (coupe pétrolière) et de tétraline ont confirmé ces tendances. La viscosité la plus faible est obtenue avec la biomasse torréfiée présentant une faible granulométrie (70 µm). La torréfaction permet en effet de détériorer la structure fibreuse et les plus petites particules voient leur porosité diminuer, ce qui réduit la fraction volumique de la phase dispersée et diminue la viscosité de la suspension.

Mots-clé : Suspension, Biomasse, Rhéologie

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

La biomasse lignocellulosique constitue une ressource durable qui présente l'avantage d'être sans concurrence d'usage avec le secteur agroalimentaire. Elle est très diversifiée : tiges de maïs, miscanthus, sciure de chênes rouges, etc.

Le procédé d'hydro-liquéfaction est un procédé de conversion thermochimique de la biomasse qui permet la transformation de la biomasse lignocellulosique en biocarburants en présence d'un catalyseur et d'hydrogène. Le procédé catalytique comprend principalement des réactions de craquage et de déoxygénation.

Pour gagner en rentabilité et réduire la taille des équipements, des concentrations très élevées de biomasse doivent être mises en œuvre [1], ce qui complexifie la situation.

Les suspensions à manier sont très hétérogènes et présentent en effet une rhéologie complexe (qui peut montrer un seuil d'écoulement, à l'origine de zones non cisaillées), parfois difficile à déterminer. Le transport de ces suspensions est un enjeu important pour l'acheminement de la charge dans le réacteur.

Cet article comporte une première partie bibliographique sur les suspensions lignocellulosiques non browniennes, communément appelées slurries lignocellulosiques. La plupart des travaux portant sur les propriétés rhéologiques de suspensions de fibres lignocellulosiques concerne des suspensions contenant moins de 20% en masse de solides avec des tailles de particules assez fines. Il s'agit de suspensions contenant des microfibrilles de cellulose (MFC) de longueur comprise entre 100 et 1000 nm et de diamètre entre 5 et 30 nm [2], voire des suspensions colloïdales à base de nanocristaux de cellulose [3]. L'article de Derakhshandeh et al. [4] traite du cas en question dans ce papier, c'est-à-dire celui des suspensions lignocellulosiques non browniennes avec des fibres de taille plus élevée : typiquement, une longueur de 1 à 3 mm et un diamètre de 15 à 30 µm. Il constitue une revue de ces travaux dont les principales applications

concernent le secteur agroalimentaire et l'industrie du papier. Les concentrations visées pour les biocarburants sont très élevées (elles se rapprochent de 30% en masse). Elles n'ont donné lieu qu'à peu de publications dont les principales sont rapportées ici. L'article se poursuit par une étude expérimentale sur des suspensions de bois de hêtre en vue d'évaluer de façon préliminaire leurs propriétés d'écoulement avant toute réaction catalytique. A noter que le bois de hêtre est choisi pour sa faible teneur en cendres par rapport à d'autres types de biomasse. Les constituants des cendres sont en effet d'éventuels poisons ou inhibiteurs pour les catalyseurs d'hydrotraitement.

2. Bibliographie

Les articles traitant de la rhéologie des slurries de biomasse cellulosique pour des applications biocarburants concernent exclusivement les procédés d'hydrolyse enzymatique [5], aucun n'a été trouvé sur les procédés catalytiques. Ils sont néanmoins porteurs d'information pour les écoulements communs précédant l'étape d'hydrolyse, dont l'optimisation peut aider à réduire les coûts de l'obtention de bioéthanol. Les principaux paramètres influant les propriétés rhéologiques de ces suspensions lignocellulosiques sont la concentration en biomasse, la forme et la taille des particules solides et les prétraitements qu'elles ont subis pour libérer la cellulose. Ces trois facteurs constituent les trois premiers paragraphes du point bibliographique de cet article. Ils sont suivis par un paragraphe décrivant comment la rhéologie de ces produits spécifiques impose des conditions de caractérisation particulières, à la fois au niveau de l'équipement et des protocoles. Enfin, nous verrons comment les bioréacteurs peuvent être modifiés pour améliorer le mélange des slurries concentrés pour leur meilleure conversion.

2.1 Influence de la concentration en biomasse lignocellulosique sur la rhéologie de la suspension

La rhéologie des suspensions lignocellulosiques se caractérise non seulement par une forte viscosité et un caractère rhéofluidifiant, mais aussi par un seuil d'écoulement τ_y pouvant être très élevé. Les études s'accordent pour montrer que ce seuil évolue fortement avec la concentration massique C, puisque une loi puissance est généralement trouvée, avec un exposant élevé [6] :

$$\tau_y = aC^b \quad (1)$$

avec b = 4-6.

Plusieurs explications sont avancées pour expliquer ce comportement rhéologique : la nature fibreuse des particules ainsi que les forces de friction liées aux fortes concentrations sont ainsi classiquement évoquées. Botto et al. [7] ont démontré expérimentalement que la porosité de la biomasse était également à prendre en compte. Ils ont ainsi observé que la porosité du miscanthus atteint 70% alors que celle des tiges de maïs (corn stover) est de 50%. Pour une même concentration massique de 20%, la concentration volumique de la suspension de miscanthus s'élève donc à 60%, alors que celle de tiges de maïs n'est que de 40%. Ces différentes fractions volumiques mises en jeu expliquent les plus fortes viscosités et seuils d'écoulement des suspensions de miscanthus.

Récemment, Chen et Liu [8] ont souligné l'effet négatif des fortes teneurs en biomasse (Figure 1). Ils montrent en effet que le fait d'avoir peu de fluide suspendant limite la diffusion des enzymes (water constraint). Ils préconisent alors de réaliser la bioconversion en chargements successifs.

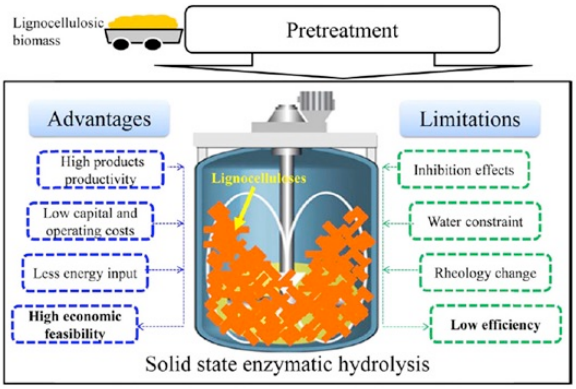


Figure 1. Avantages et limites de l'hydrolyse enzymatique de slurries (d'après [5]).

2.2 Influence de la taille et de la forme des particules lignocellulosiques sur la rhéologie de la suspension

Un autre paramètre important à considérer pour évaluer le comportement rhéologique de suspensions de biomasse est la taille des particules solides. Viamajala et al. [9] ont ainsi observé que la viscosité de suspensions de tiges de maïs tamisées à 80 mesh (177 µm, mesuré sur matière sèche) était moins élevée que celle de suspensions tamisées à 20 mesh (850 µm, mesuré sur matière sèche) (Figure 2). La même tendance a été montrée sur des slurries de sciure de chêne rouge (red oak sawdust) par Dasari et Berson [10] (Figure 3). D'après ces auteurs, les plus petites particules sont celles qui ont été le plus mécaniquement dégradées lors du prétraitement.

Leurs macropores s'en trouvent détruits et piègent moins de liquide suspendant. La fraction volumique est alors moins augmentée par la porosité et la viscosité est plus faible. A noter qu'une petite taille est également à privilégier car, à masse introduite égale, les petites particules offrent plus de surface d'échange aux réactifs d'hydrolyse que les plus grandes particules.

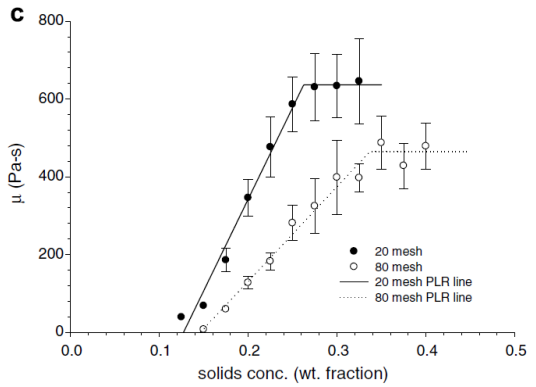


Figure 2. Viscosité à 20 °C et 5 s^{-1} de suspensions de tiges de maïs, influence de la taille des fibres de tiges de maïs prétraitées à 190°C (d'après [9]).

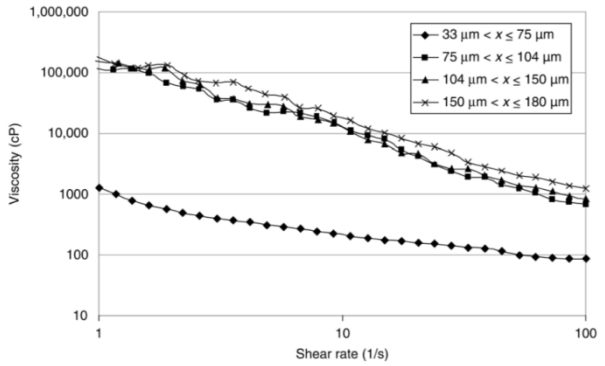


Figure 3. Viscosité à 55 °C de suspensions de sciure de chêne rouge, influence de la taille des particules avec une concentration massique de 13% (d'après [10]).

Une autre explication est donnée pour la plus grande viscosité des suspensions préparées avec de grandes particules. Les fibres les plus longues peuvent plus facilement s'entremêler et créer un réseau 3D, augmentant la viscosité du fluide [11].

En plus de la taille, la forme des fibres lignocellulosiques contenues dans les suspensions est à prendre en compte. Elle est considérée par le biais du facteur d'élancement, défini comme le rapport L/d, avec L longueur et d diamètre des fibres. D'après Derakhshandeh et al. [4], ce rapport est communément compris entre 40 et 100 pour les slurries lignocellulosiques. D'après Mason [12] et plus récemment Tapia et al. [13], plus ce rapport est élevé et plus la concentration critique au-delà de laquelle les fibres ne peuvent plus tourner est petite. Tatsumi et al. [14] ont ainsi constaté pour des suspensions aqueuses de différentes fibres de cellulose que la contrainte seuil est la plus élevée pour les fibres de plus grand rapport d'aspect. De la même façon, Tozzi et al. [15] ont pu corréler la contrainte seuil de slurries lignocellulosiques en intégrant l'évolution du rapport d'aspect des fibres lors de leur conversion.

Enfin, les fibres, suivant leur porosité et leur composition chimique, peuvent se montrer plus ou moins sensibles au gonflement sous l'action du solvant de la phase continue. Ce phénomène a été observé par Bayod et al. [16] en comparant des suspensions de fibres sèches de pomme de terre, de pomme et de cellulose et celles préparées avec pulpes (état gonflé). Ces dernières ont développé une viscosité plus élevée.

2.3 Influence du prétraitement sur la rhéologie de la suspension

Comme déjà mentionné en introduction, les ressources lignocellulosiques subissent un prétraitement afin de dégager la cellulose qu'elles contiennent et faciliter la conversion de la biomasse. Il existe cinq méthodes principales [17] :

- prétraitements chimiques (acide, basique, etc.) ;
- prétraitements mécaniques (broyage, écrasement, etc.) ;
- prétraitements thermiques (torréfaction sèche) ;
- prétraitements hydrothermiques (torréfaction) ;
- prétraitements biologiques (white rot fungi (pourriture blanche), mais procédé lent).

Ces prétraitements influencent le comportement des suspensions obtenues. Ils entrainent une diminution de viscosité plus ou moins importante suivant les conditions employées (teneur en acide, température etc.). Viamajala et al. [9] ont de cette façon étudié la variation de viscosité suite à différents prétraitements de tiges de maïs (Figure 4).

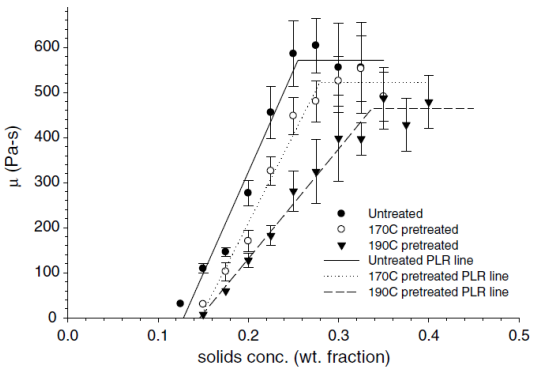


Figure 4. Viscosité à 20°C et 5 s^{-1} de suspensions de tiges de maïs, influence du prétraitement et de sa température (d'après [9]).

Ils montrent qu'une température de traitement plus élevée réduit plus la viscosité. Ceci a également été observé par Ehrhardt et al. [18] sur le seuil d'écoulement de slurries de tiges de maïs, avec la forte diminution du coefficient *a* (Eq. (1)) avec la température (Tableau 1).

Effective Temperature (°C)	a (10^6 Pa)	b
159	5.5±0.6	4.25±0.40
181	2.3±0.1	4.40±0.17
189	0.87±0.02	4.19±0.15
194	0.17±0.02	3.69±0.70

Tableau 1. Variation des coefficients *a* et *b* du seuil d'écoulement (Eq. (1)) suivant la température de prétraitement de tiges de maïs (d'après [18]).

L'explication apportée pour la diminution de viscosité par le prétraitement est la détérioration de la structure fibreuse de la biomasse. Les particules peuvent moins s'entremêler et la viscosité chute. D'après Samaniuk et al. [19], le prétraitement peut aussi entraîner la libération de substances solubles qui favoriseraient la lubrification des contacts entre particules. Cette libération de produits lors du prétraitement est également signalée par Chen et Liu [8], car ils risquent d'inhiber les réactions enzymatiques (et sûrement catalytiques) et d'inhiber l'activité des microorganismes dans l'étape de fermentation pour obtenir l'éthanol [20].

2.4 Influence de la température sur la rhéologie de la suspension

La viscosité et le seuil d'écoulement d'un fluide diminuent généralement avec la température. Cette tendance n'est que légèrement marquée avec les slurries lignocellulosiques étudiés dans la littérature (Figure 5) ou les solutions de cellulose [21]. Ils sont en effet formulés en phase aqueuse et la viscosité de l'eau n'est thermodépendante que de façon modérée (E_a = 16 kJ/mol).

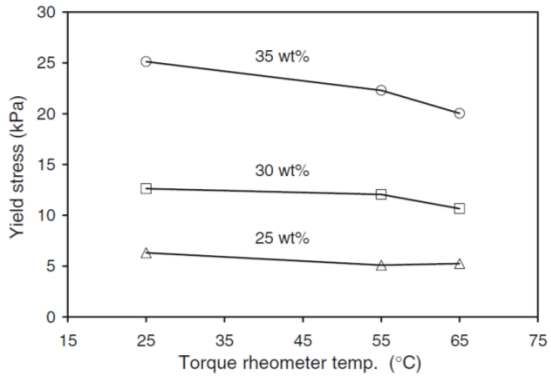


Figure 5. Seuils d'écoulement de suspensions de tiges de maïs, influence de la température (d'après [21]).

2.5 Equipement et procédure de caractérisation du comportement rhéologique des suspensions lignocellulosiques

Les mesures de rhéologie peuvent se faire dans différentes géométries. Pour les fluides homogènes, il est classique d'utiliser différentes géométries selon la gamme de viscosité ; ainsi, en allant vers des viscosités croissantes, les géométries utilisées seront cylindriques, puis des plans ou des cônes. Lorsque les produits sont très hétérogènes, d'autres géométries peuvent être préconisées comme celle du vane (scissomètre) ou d'une hélice. L'article de Stickel et al. [6] regroupe des mesures rhéologiques menées par quatre laboratoires sur la même suspension de tiges de maïs mais des géométries différentes : vane, plan et malaxeur Brabender (Figure 6).

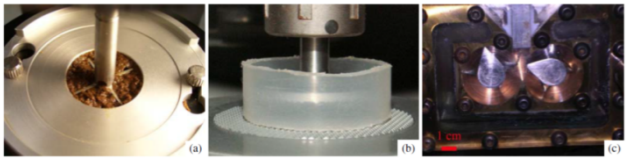


Figure 6. Géométries utilisées pour la caractérisation de suspensions de tiges de maïs, (a) vane, (b) plan, (c) malaxeur (d'après [6]).

Les seuils d'écoulement obtenus avec les différents équipements sont présentés à la Figure 7. Ils sont jugés par les auteurs très cohérents. Ces géométries sont donc exploitables, chacune avec leurs intérêts et leurs inconvénients respectifs.

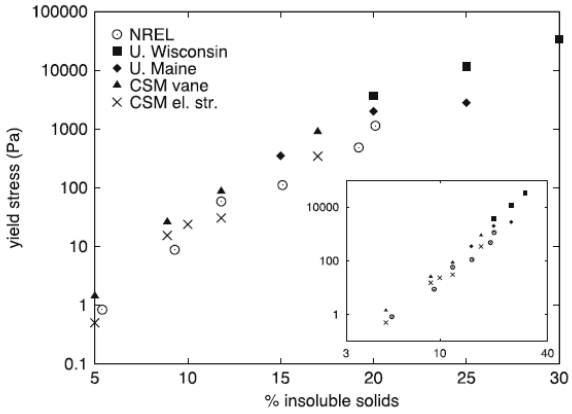


Figure 7. Seuils d'écoulement de suspensions de tiges de maïs obtenus avec vane (NREL et CSM), malaxeur (U. Wisconsin), plan (U. Maine et CSM el. Str.) (d'après [6]).

La géométrie plan/plan ne requiert que peu de volume mais peut donner lieu à de l'éjection de produit. Elle est sensible à la sédimentation car les particules ne peuvent pas être remises en suspension avec cette géométrie. Ceci peut donner lieu à des sous-estimations de la viscosité, étant donné que le rotor supérieur peut ne cisailler que le liquide

surnageant si la sédimentation est conséquente. De son côté, la géométrie vane est moins sensible à la sédimentation car elle se trouve plongée au cœur de l'échantillon, mais peut donner lieu à de la fracturation sur les bords du vane par le biais de développement de forces normales. En ce qui concerne le malaxeur, il requiert un plus gros volume d'échantillon mais le préserve de l'évaporation. En raison de leur faible troncature, les géométries cône/plan ne peuvent pas être utilisées sur les échantillons hétérogènes.

Récemment, Klingenberg et al. [22] ont développé un rhéomètre dédié aux slurries lignocellulosiques. Il s'agit du LCBR (Ligno Cellulosic Biomass Rheometer). Il est constitué d'un réacteur Parr de 2 L en hastelloy équipé d'un rotor de type multi-pales inclinées (Figure 8). Il permet de caractériser des suspensions à des températures élevées (T < 230°C), des fortes pressions (2,8 MPa) et des faibles pH (< 1).

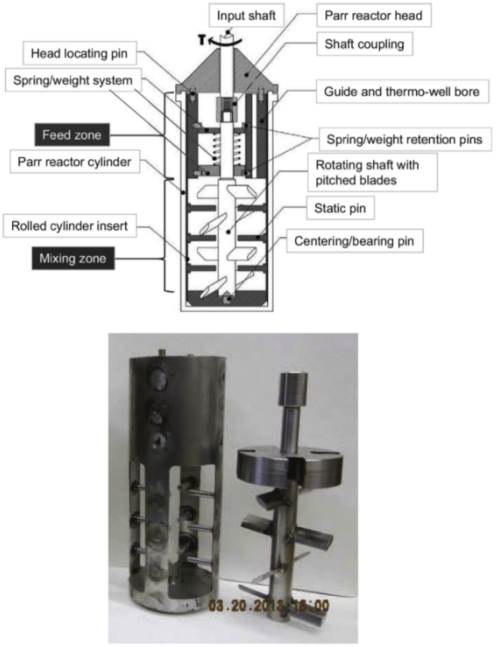


Figure 8. LCBR (Ligno Cellulosic Biomass Rheometer) (d'après [22]).

En ce qui concerne les protocoles utilisés, ils sont assez variés. Il peut s'agir de tests d'écoulement, de balayages en taux de cisaillement ou de fluages [7]. Des protocoles d'inversion de sens de contrainte de cisaillement ont été astucieusement appliqués pour identifier notamment la structure induite et les forces de contact pouvant s'établir entre les particules solides [23-25]. Des tests oscillatoires peuvent également être utilisés pour déterminer les seuils d'écoulement sans glissement. Un exemple sur des suspensions de tiges de maïs est donné à la Figure 9.

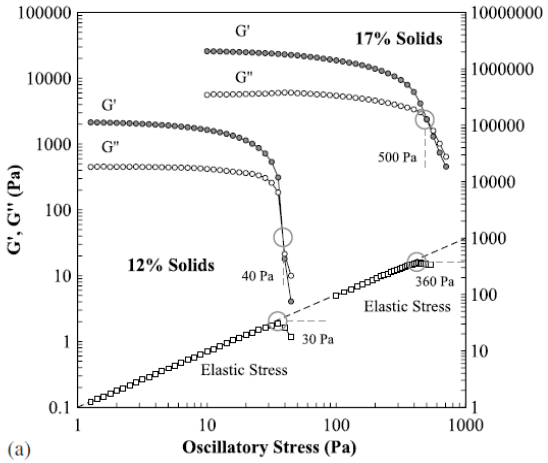


Figure 9. Résultats de tests oscillatoires menés sur des suspensions de tiges de maïs pour déterminer leur seuil d'écoulement (contrainte au croisement de *G'* et de *G''*) (d'après [6]).

Le design du bioréacteur et les conditions opératoires peuvent contribuer à l'efficacité du procédé de conversion de la biomasse. Récemment, Liguori et al. [26] ont répertorié l'ensemble des agitateurs dédiés à la conversion des biomasses (Figure 10). Parmi eux, l'agitateur hélicoïdal segmenté, la turbine roue en forme de S et la double hélice enrubannée sont les plus efficaces.

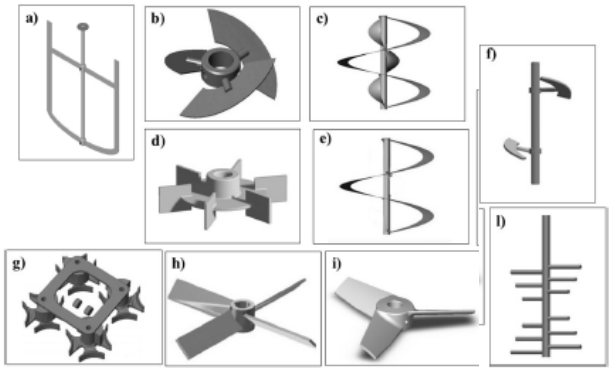
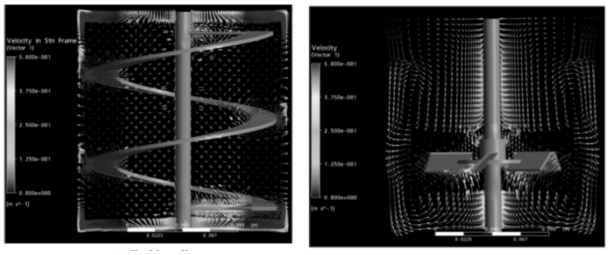


Figure 10. Ensemble des systèmes d'agitation répertoriés par Liguori et al. [25]. (a) ancre, (b) système à 3 ailettes, (c) double hélice, (d) Rushton, (e) simple hélice, (f) hélice segmentée, (g) roue en forme de S (S-shaped impeller), (h) 4 pales, 3 pales, (i) peg mixer.



(a) (b)

Figure 11. Comparaison par CFD des capacités de mélanges de bioréacteurs (a) à hélice, (b) Rushton (d'après [27]).

Les mélangeurs Rushton et hélice ont été expérimentalement comparés et ont confirmé la meilleure efficacité de l'hélice [27]. Les simulations CFD ont montré que les profils de vitesses sont mieux répartis avec l'hélice qu'avec l'agitateur Rushton (Figure 11).

Enfin, Cunha de Assis Castro et al. [28] ont montré que l'ajout de broyage à billes était très favorable à la conversion de la biomasse lignocellulosique (Figure 12). Les fibres se détériorent mécaniquement, ce qui favorise le contact entre les enzymes et le substrat.

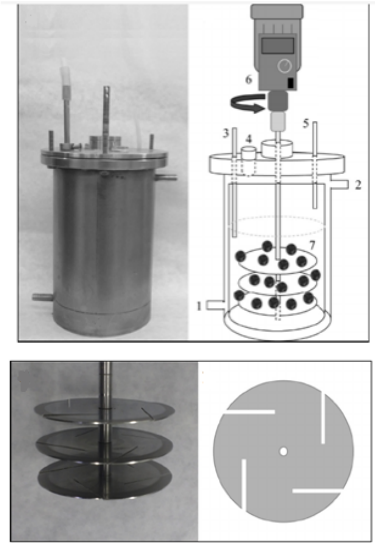


Figure 12 : Nouveau design d'un bioréacteur avec broyage à billes (d'après [27]).

La revue bibliographique réalisée montre que le comportement rhéologique des suspensions aqueuses de biomasse est très complexe. La prise en compte de la forme et de la porosité des particules est importante à considérer car la viscosité en dépend beaucoup. Elle semble dépendre du bois et du prétraitement mis en œuvre. Le développement de seuil d'écoulement semble très probable et peut entraîner la présence de zones non cisaillées dans les procédés de conversion. La rhéologie et le procédé doivent être conjointement considérés.

Pour établir les propriétés rhéologiques des slurries, la bibliographie semble préconiser l'emploi de géométries de type vane. En outre, les suspensions en solvant organique semblent être traitées à haute température et les systèmes visant à diminuer l'évaporation des échantillons sont à privilégier. C'est pourquoi les essais montrés dans la partie expérimentale qui suit ont été réalisés en système étanche.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Matériel et méthodes

Les suspensions lignocellulosiques étudiées dans la bibliographie sont en phase aqueuse et caractérisées à température modérée et à pression ambiante. Les slurries dont le comportement rhéologique a été étudié ont été préparés en solvant organique (LCO et tétraline). La tétraline est un solvant donneur d'hydrogène utilisé pour l'hydroconversion directe de la biomasse. La tétraline est utilisée comme solvant de démarrage. Le LCO est un solvant dont les propriétés sont considérées proches de celles de la fraction de liquide produit par l'hydroconversion qui sera recyclée dans le procédé en tant que solvant. La biomasse concernée est du bois de hêtre brut et du bois de hêtre torréfié. Pour chaque type de bois, deux tailles de particules ont été fournies (Figure 13). Les tailles indiquées à la Figure 13 servent de repère et correspondent au diamètre moyen en volume déterminé par granulométrie laser sur matière sèche.

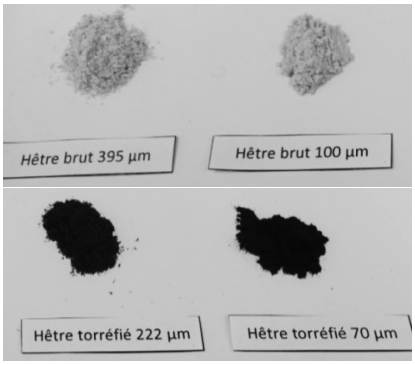
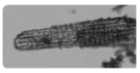
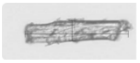


Figure 13. Echantillons de bois de hêtre brut et de bois de hêtre torréfié.

Des clichés de microscopie optique en lumière directe ont été effectués et ont permis d'indiquer des dimensions représentatives de chaque échantillon sec ainsi que les facteurs d'élancement. Les masses volumiques ont également été mesurées et ont permis de déterminer la porosité totale des fibres (Tableau 2).

Les mélanges de particules de bois et de solvant ont été préparés à la spatule, avec un volume d'environ 50 mL. Ils sont laissés en contact toute une nuit pour équilibrer l'absorption de la phase continue. Ils sont homogénéisés manuellement et dans le rhéomètre avant toute mesure. Des clichés de microscopie optique après une nuit ont été obtenus et sont présentés avec les dimensions représentatives des échantillons au Tableau 3 pour le solvant LCO et au Tableau 4 pour la tétraline.

Echantillons	Microscopie optique	Dimensions	Rapport d'aspect	Masse volumique ρ (g/cm3)	Porosité*
Hêtre brut « 395µm »		L=380 µm D=70 µm	5.4	0.31	0.78
Hêtre brut « 100µm »		L=102 µm D=20 µm	5.1	0.41	0.72
Hêtre torréfié « 222µm »		L=281 µm D=39 µm	7.2	0.33	0.77
Hêtre torréfié « 70µm »		L=115 µm D=26 µm	4.4	0.3	0.79

* porosité = 1-ρ/ρ_{ML} avec ρ_{ML} = masse volumique de la matière ligneuse (1.46 g/cm^3)

Tableau 2. Caractéristiques des fibres de bois de hêtre sèches utilisées.

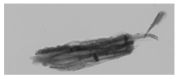
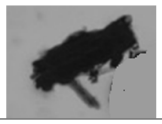
Echantillons	Microscopie optique dans LCO	Dimensions dans LCO	Rapport d'aspect
Hêtre brut « 395µm »		L= 507 µm D= 92 µm	5.5
Hêtre brut « 100µm »		L= 215 µm D=46 µm	4.7
Hêtre torréfié « 222µm »		L= 200 µm D= 46 µm	4.3
Hêtre torréfié « 70µm »		L= 153 µm D= 55 µm	2.7

Tableau 3. Caractéristiques des fibres de bois de hêtre en LCO.

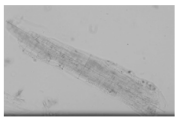
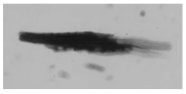
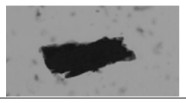
Echantillons	Microscopie optique dans tétraline	Dimensions dans tétraline	Rapport d'aspect
Hêtre brut « 395µm »		L=651 µm D=118 µm	5.5
Hêtre brut « 100µm »		L=154 µm D=48 µm	3.2
Hêtre torréfié « 222µm »		L= 246µm D=46 µm	5.3
Hêtre torréfié « 70µm »		L= 107µm D=46µm	2.3

Tableau 4. Caractéristiques des fibres de bois de hêtre en tétraline.

Les mesures de rhéologie ont été réalisées sur le rhéomètre rotatif DHR3 de TA Instruments. Des essais préliminaires ont été effectués en hélice et

Figure 14. Rhéomètre DHR3 avec sa géométrie vane en Couette à pression atmosphérique.

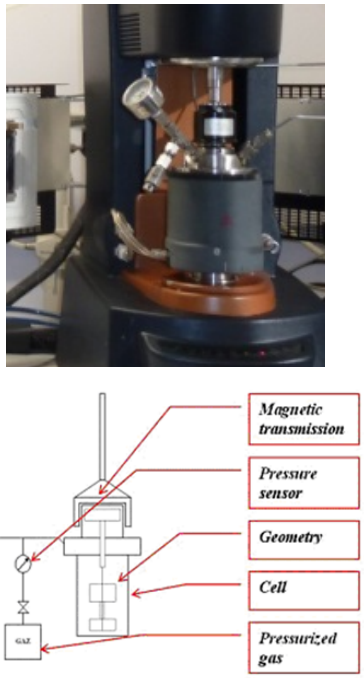


Figure 15. Rhéomètre DHR3 avec sa cellule sous pression et sa géométrie vane.

également en vane à pression atmosphérique mais ont été confrontés à des problèmes d'évaporation malgré l'utilisation d'une trappe (Figure 14). Le choix a alors été fait d'utiliser la cellule sous pression du rhéomètre pour son étanchéité avec une géométrie du type vane (Figure 15).

Les essais ont été néanmoins réalisés à pression atmosphérique mais en système fermé et étanche, avec une température maximum d'équipement à 140°C.

Le test consiste en une mise en température à 140°C pendant 30 minutes, puis un balayage logarithmique en taux de cisaillement de 1 à 500 s^{-1} en 2 minutes. Les résultats obtenus sont détaillés ci-dessous et sont regroupés par paramètre étudié.

3.2 Influence de la taille des particules

3.2.1 Cas des suspensions préparées avec le bois de hêtre brut

Des suspensions contenant 25% en masse de bois de hêtre brut ont été préparées dans de la tétraline. Deux tailles de particules ont été testées : 395 et 100 µm. Leurs réponses rhéologiques à 140°C ont été comparées sur la

Figure 16. Les résultats montrent que les suspensions sont plus visqueuses avec la taille la plus grande, les facteurs d'élancement étant du même ordre de grandeur. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la bibliographie sur les slurries de biomasse. Ils peuvent s'expliquer par la facilité avec laquelle des fibres longues s'entremêlent par rapport aux plus courtes. La seconde explication avancée est la moindre absorption de solvant dans les particules les plus petites car elles sont censées être rendues moins poreuses par la plus forte dégradation mécanique qu'elles ont subie (macropores écrasés). Les valeurs de porosité sont néanmoins uniquement légèrement inférieures pour les fibres de bois brut les plus fines.

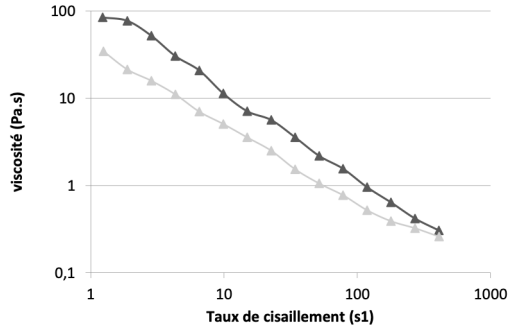


Figure 16. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre brut à 25% massique dans la tétraline (▲, 395 µm ; ▲, 100 µm).

Les essais précédents ont été réalisés à 25% de fraction massique. Ils ont été repris avec une fraction massique de 15%. Les courbes d'écoulements obtenues avec les deux tailles de 395 et 100 µm apparaissent plus proches qu'avec la fraction massique de 25% (Figure 17). Lorsque la fraction massique est plus faible, le volume de liquide continu est suffisant pour limiter l'effet de l'absorption qui ne se perçoit plus. Les deux courbes sont quasiment superposées.

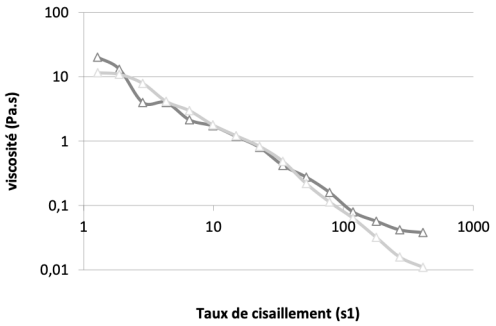


Figure 17. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre brut à 15% massique dans la tétraline (-Δ-, 395 µm ; -△-, 100 µm).

3.2.2 Cas des suspensions préparées avec le bois de hêtre torréfié

La comparaison du comportement rhéologique de suspensions de biomasse en fonction de la taille des particules avec du bois de hêtre brut a été reprise avec des particules de bois de hêtre torréfié. Les résultats ont abouti aux mêmes tendances, ils sont présentés ci-dessous (Figs. 18 et 19).

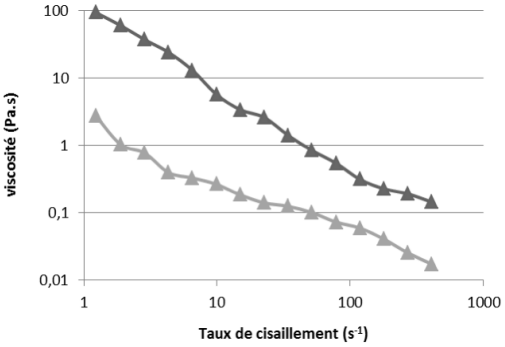


Figure 18. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre torréfié à 25% massique dans la tétraline (▲, 220 µm ; ▲, 70 µm).

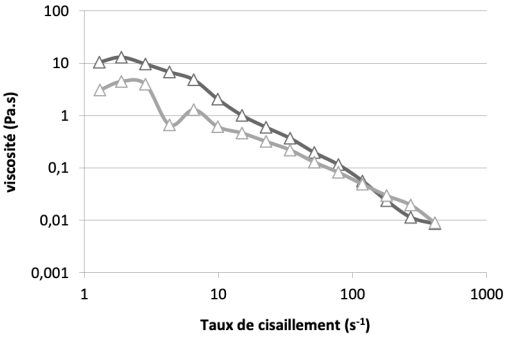


Figure 19. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre torréfié à 15% massique dans la tétraline (-Δ-, 220 µm ; -△-, 70 µm).

3.2.3 Cas particulier de la suspension du bois de hêtre torréfié à 70 µm dans la tétraline

Les deux séries d'essais de suspensions de bois de hêtre bruts et torréfiés introduits dans la tétraline à 25% ont montré que la viscosité était beaucoup plus faible avec une taille réduite des particules. La suspension la moins visqueuse est obtenue avec la catégorie du bois de hêtre torréfié et tamisé à 70 µm. Il a alors été décidé d'augmenter la concentration massique de cette biomasse jusqu'à ce qu'elle atteigne le niveau de viscosité des suspensions plus grossières. Il a fallu ainsi passer de 25 à 35 % en masse de solides (Figure 19)

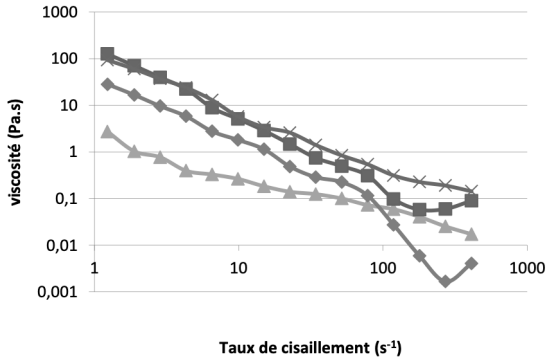


Figure 19. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre torréfié 70 µm introduit à différents pourcentages massiques dans la tétraline (▲, 70 µm, 25% ; ◆, 70 µm, 30% ; ■, 70 µm, 35% ; ×, 220 µm, 25%).

3.3 Influence de la torréfaction

La torréfaction (ici menée à 290°C) entraîne non seulement une modification chimique de la biomasse mais aussi la détérioration de la structure fibreuse et doit donner lieu à une diminution de viscosité. Pour le vérifier, les suspensions de particules de bois de hêtre brut et de particules de bois de hêtre torréfié ont été comparées pour des tailles de fibres proches (395 et 220 µm ; 100 et 70 µm), introduites à des concentrations identiques dans un même solvant. Les résultats sont montrés pour la tétraline ci-dessous.

La Figure 20 montre l'effet de la torréfaction sur la viscosité pour de petites tailles de particules. La Figure 21 montre l'effet de la torréfaction sur la viscosité pour de grosses tailles de particules. Les essais montrent que l'effet de la torréfaction en termes de diminution est plus marqué avec l'emploi des particules fines. Elles présentent en effet le facteur de forme le plus petit en solvant.

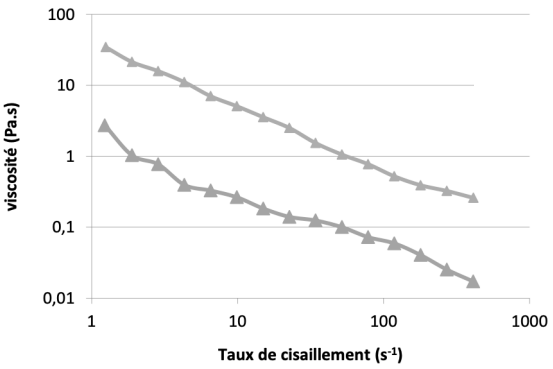


Figure 20. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre brut ou torréfié à 25% massique dans la tétraline – cas des particules fines

(▲, brut, 100 µm ▲, torréfié, 70 µm)

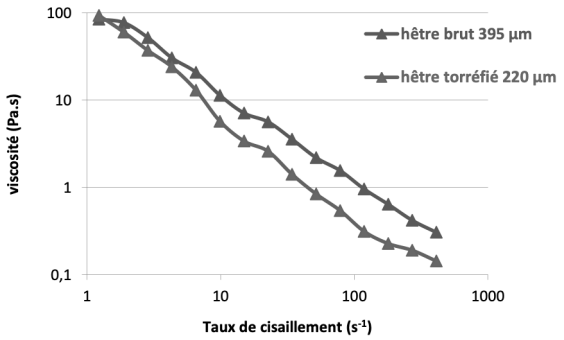


Figure 21. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre brut ou torréfié à 25% massique dans la tétraline – cas des grosses particules.

3.4 Influence du solvant

3.4.1 Caractérisation rhéologique du LCO et de la tétraline

Le comportement rhéologique des deux solvants a été déterminé en géométrie cylindrique de double entrefer à 20, 30 et 40°C (Tableau 5). Les résultats montrent que ce sont des fluides newtoniens et que la viscosité du LCO est plus élevée que celle de la tétraline.

Température (°C)	20	30	40
Viscosité de la tétraline (cP)	2	1,7	1,45
Viscosité du LCO (cP)	5,5	4,1	3,2

Tableau 5. Viscosité des solvants à différentes températures

Les valeurs de viscosité respectent la loi d'Arrhenius. Ces résultats permettent d'évaluer la viscosité à 140°C du LCO à 0,45 cP et celle de la

tétraline à 0,39 cP. Elles n'ont pas pu être mesurées avec la cellule sous pression dont l'inertie mécanique réduit la sensibilité dans le cas de fluides peu visqueux.

3.4.2 Influence du solvant sur la viscosité des slurries de biomasse

La comparaison des viscosités des slurries préparés en tétraline et en LCO a été réalisée pour chaque type de biomasse (Figs. 23 à 26).

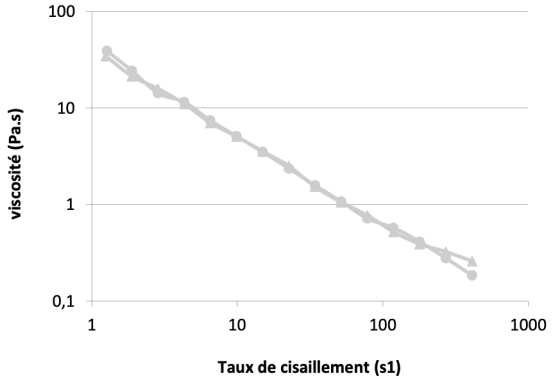


Figure 22. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre brut 100 µm à 25% massique dans le LCO et dans la tétraline (▲, tétraline ; ◆, LCO).

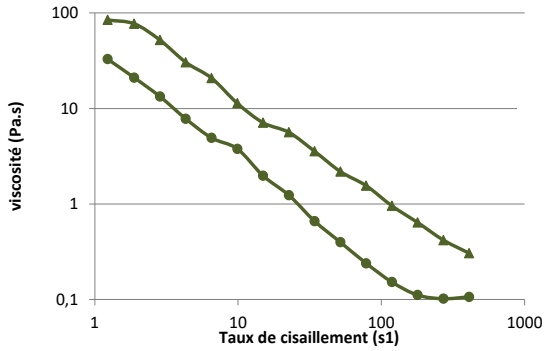


Figure 24. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre brut 395 µm à 25% massique dans le LCO et dans la tétraline (▲, tétraline ; ●, LCO).

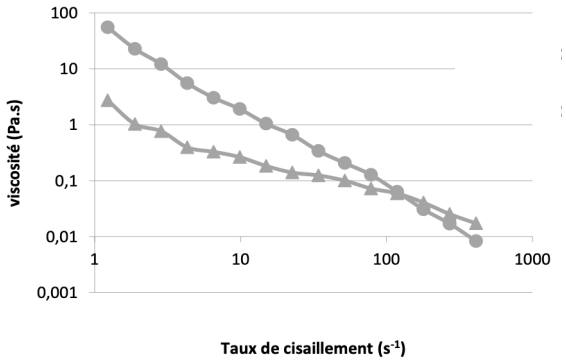


Figure 23. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre torréfié 70 µm à 25% massique dans le LCO et dans la tétraline (▲, tétraline ; ●, LCO).

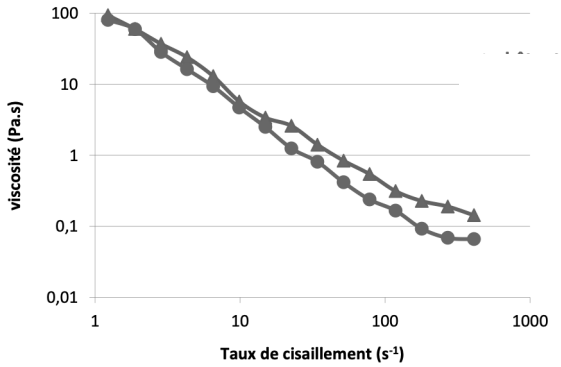


Figure 24. Courbes d'écoulements à 140°C de bois de hêtre torréfié 220 µm à 25% massique dans le LCO et dans la tétraline (▲, tétraline ; ●, LCO).

Les résultats montrent que, malgré la plus forte viscosité du LCO, les slurries préparés avec ce solvant ne sont pas forcément les plus visqueux. Les effets de moindre absorption du LCO peuvent abaisser la viscosité, notamment pour les plus grosses particules (Figure). A noter que le pouvoir lubrifiant du solvant peut aussi influencer la viscosité des suspensions, mais n'a pas été abordé dans cette première étude.

4. Conclusion

D'après la bibliographie, la rhéologie des slurries de biomasse fortement concentrés est complexe et dépend de nombreux paramètres tels que la taille des particules, le solvant, le prétraitement appliqué, etc. tLes essais réalisés sur les suspensions de bois de hêtre en solvant organique (LCO, tétraline) et à haute température (140°C) ont montré les mêmes tendances et ont confirmé que certains paramètres pouvaient être adaptés en vue de diminuer la viscosité, notamment la torréfaction et la diminution de la taille des particules (et donc leur pré-traitement). L'effet de la viscosité du solvant semble être de moindre ampleur, mise à part son incidence sur l'absorption de la phase continue dans la biomasse poreuse. Pour de telles mesures, l'utilisation de la cellule sous pression équipée d'un vane est recommandée pour éviter tout problème d'étanchéité et pour solliciter correctement le matériau sans glissement. Cette première étude de faisabilité s'est focalisée sur les mesures de viscosité mais pourrait également se centrer sur les seuils d'écoulement ainsi que le suivi des forces frictionnelles, notamment par le suivi du développement de forces normales.

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement Mme Laurence Podesta-Foley pour la réalisation et l'analyse des clichés de microscopie optique.

Références

[1] Jorgensen H., Vibe-Pedersen J., Larsen J., Felby C, Liquefaction of lignocellulose at high-solids concentrations, *Biotechnol. Bioeng*., 96, 862-870 (2007).

[2] ***Ankerfors M., Lindström T., Söderberg D.,*** The use of microfibrillated cellulose in fine paper manufacturing: results from a pilot scale papermaking trial, *Nordic Pulp Pap. Res. J*., 29, 476-483 (2014).

[3] Shafiei-Sabet S., Hamad W.Y., Hatzikiriakos S.G., Rheology of nanocrystalline cellulose aqueous suspensions, *Langmuir*, 28, 17124-17133 (2012).

[4] Derakhshandeh B., Kerekes R.J., Hatzikiriakos S.G., Bennington C.P.J., Rheology of pulp fibre suspensions: a review, *Chem. Eng. Sci*., 66, 3460-3470 (2011).

[5] Nguyen T.C., Anne-Archard D., Coma V., Cameleyre X., Lombard E., Binet C., Nouhen A., To K.A., Fillaudeau L., In situ rheometry of concentrated cellulose fibre suspensions and relationships with enzymatic hydrolysis, *Biores. Technol*., 133, 563-572 (2013).

[6] Stickel J.J., Knutsen J.S., Liberatore M.W., Douglas W.L., Bousfield W., Klingenberg D.J., Scott C.T., Root T.W., Ehrhardt M.R., Monz T.O., Rheology measurements of a biomass slurry: an inter-laboratory study, *Rheol. Acta*, 48, 1005-1015 (2009).

[7] Botto L., Preuss K., Robertson L.X., Xu X.Y., Physical characterization and yield stress of a concentrated miscanthus suspension, *Rheol. Acta*, 53, 805-815 (2014).

[8] Chen H-Z, Liu Z-H, Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass from low to high solids loading, *Eng. Life Sci*., 17, 489-499 (2017).

[9] Viamajala S, Mc Millan J.D., Schell D.J., Elander R.T., Rheology of corn stover slurries at high solids concentrations – effects of saccharification and particle size, Biores. Technol.y, 100, 925-934 (2009).

[10] Dasari R., Berson R.E., The effect of particle size on hydrolysis reaction rates and rheological properties in cellulosic slurries, *Appl. Biochem. Biotech*., 136-140, 289-299 (2007).

[11] Roh N.S., Shin D.H, Kim D.C., Kim J.D., Rheological behavior of coal water mixtures – 1. Effects of coal type, loading and particle size, *Fuel*, 74, 1220-1225 (1995).

[12] Mason S.G., The motion of fibres in flowing liquids, *Pulp Paper Mag. Can*., 93-100 (1950).

[13] Tapia F., Shaikh S., Butler J.E., Pouliquen O., Guazelli E., Rheology of concentrated suspensions of non-colloidal rigid fibres, *J. Fluid. Mech*., 827, 1-10 (2017).

[14] Tatsumi D., Ishioka S., Matsumoto T., Effect of fiber concentration and axial ratio on the rheological properties of cellulose fiber suspensions, *J. Soc. Rheo. Japan*, 30, 27-32 (2002).

[15] Tozzi E.J., McCarthy M.J., Lavenson D.M., Cardona M., Powell R.L., Karuna N., Jeoh T., Effect of fiber structure on yield stress during enzymatic conversion of cellulose, *A.I.Ch.E. J*., 60, 1582-1590 (2014).

[16] Bayod E., Bolmstedt U., Innings F., Tornberg E., Rheological characterization of fiber suspensions prepared from vegetable pulp and dried fibers – a comparative study, *Ann. Trans. Nordic Rheo. Soc*., 13, 249-253 (2005).

[17] Nhuchhen D.R., Basu P., Acharya B., A comprehensive review on biomass torrefaction, *Intern. J. Renew. Ener. Biofuels*, ID 506376 (2014).

[18] Ehrhardt M.R., Monz T.O., Root T.W., Connelly R.K, Scott C.T., Klingenberg D.J., Rheology of dilute acid hydrolyzed corn stover at high solids concentration, *Appl. Biochem. Biotech*. 160, 1102-1115 (2010).

[19] Samaniuk J.R., Scott C.T., Root T.W., Klingenberg D.J., The effect of high intensity mixing on the enzymatic hydrolysis of concentrated cellulose fiber suspensions, *Biores. Technol*., 102, 4489-4494 (2011).

[20] Palmqvist E., Hahn-Hägerdal B., Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I. Inhibition and detoxification, *Biores. Technol*., 74, 17-24 (2000).

[21] Budtova T., Navard P., Viscosity temperature dependence and activation energy of cellulose solutions, *Nordic Pulp Pap. Res. J*., 30, 99-104 (2015).

[22] Klingenberg D.J., Root T.W., Burlawaer S., Scott C.T., Bourne K.J., Gleisner R., Houtman C., Subramaniam V., Rheometry of coarse biomass at high temperature and pressure, *Biomass Bioener*., 99, 67-78 (2017).

[23] Gadala-Maria F., Acrivos A., Shear induced structure in a concentrated suspension of solid spheres, *J. Rheol*., 24, 799-814 (1980).

[24] Lemaire E., Blanc F., Gallier S., Lobry L., Peters F., Rheology of non-Brownian suspensions/the role of inter particle contact forces, *XXIV ICTAM*, 21-26 August 2016, Montreal, Canada.

[25] Peters F., Giovanni G., Gallier S., Blanc F., Lemaire E., Lobry L. Rheology of non-Brownian suspensions of rough frictional particles under shear reversal: a numerical study, *J. Rheol*., 60, 715-732 (2016).

[26] Liguori R., Ventorino V., Pepe G., Faraco V., Bioreactors for lignocellulose conversion into fermentable sugars for production of high added value products, *Appl. Biochem. Biotech*. 100, 597-611 (2016).

[27] Zhang J., Chu D., Huang J., Yu Z., Dai G., Bao J., Simultaneous saccharification and ethanol fermentation at high corn stover solids loading in a helical stirring bioreactor, *Biotech. Bioeng*., 105, 718-728 (2010).

[28] Cunha de Assis Castro R., Mussatto S.I., Conceicao Roberto I., A vertical ball mill as a new reactor design for biomass hydrolysis and fermentation process, *Renew. Energ*., 114, 775-780 (2017).

[Abridged English version]

Rheological study of biomass slurries – case of beech wood

This rheological experimental study deals with biomass slurries made with beech wood. Its chemical conversion to produce biofuels is of great interest. To optimize the economic return of the process, the solid loading of particles is quite high. This study aims at investigating the main parameters influencing the viscosity of such complex suspensions. The size of particles, their porosity, the nature of solvent and the pretreatment of biomass (roasting) have been reviewed. To do so, flow sweeps have been performed at high temperature using the pressure cell of a rotating rheometer. Main factors are addressed and compared to literature results.

FlowCyl: one-parameter cement paste rheology test developed at NTNU, Norway

R. Cepuritis *[a,b], E. L. Skare [a,c], S. Jacobsen [a], J. Spangenberg [d], S. Smeplass [e], and E. Mørtsell [a,c]

[a] *Department of Structural Engineering, Norwegian University of Science and Technology, NO-7491 Trondheim, Norway*

[b] *Norcem AS (HeidelbergCementGroup), R&D Department, Setreveien 2, Postboks 38, NO-3950 Brevik, Norway*

[c] *NorBetong AS (HeidelbergCementGroup), Heggstadmyra 6, NO-7080 Heimdal, Norway*

[d] *Department of Mechanical Engineering, Technical University of Denmark, 2800 Lyngby, Denmark*

[e] *Skanska Norge AS, Drammensveien 60, PO Box 1175, N-0107 Oslo, Norway*

Reçu le 7 mars 2019 - Version finale acceptée le 22 mai 2019

Abstract: The FlowCyl is a simple flow viscometer – a modification of the Marsh Cone test apparatus developed to characterize cement pastes and grouts. The FlowCyl gives a one-parameter characterisation of rheology called the flow resistance ratio or λ_Q for use in the Particle-Matrix concrete proportioning Model (PMM). The method has been popular in Norway and Sweden for cement paste characterisation at both academia and industry during the last three decades since its development in 1995, mainly due to its high repeatability and low cost. This paper revisits the main principles of this test method and briefly discusses recent work at the Norwegian University of Science and Technology to better understand how the FlowCyl measurements compare to the fundamental parameters of the cement paste rheology – yield stress and plastic viscosity.

Keywords: Rheology, Cement paste, FlowCyl, Yield stress, Plastic viscosity

1. Development and current applications of the FlowCyl

1.1. The Particle-Matrix Model (PMM)

To simplify the practical modelling of the effect of different concrete part materials on concrete workability, Ernst Mørtsell developed a material model called the Particle-Matrix Model (PMM) as a part of his doctoral thesis at the Norwegian University of Science and Technology (NTNU) in 1996 [1]. According to the PMM philosophy, the workability of concrete depends on the properties of two phases: the fluid matrix phase (≤ 0.125 mm) and the solid particle phase (> 0.125 mm), i.e. a liquid phase (matrix) and a friction material (particles):

The lubricating concrete matrix phase is defined as consisting of all fluids (water, admixtures, etc.) and particles (binder, filler, fines from the aggregate, etc.) less than 0.125 mm. This definition was chosen to acknowledge that under a given size, the behaviour of particles will depend much more on their surface properties than on gravity or shape. This is particularly true when the particles are dispersed in water. It is therefore natural to let the small particles and entrained air by definition belong to the matrix;

The particle phase dispersed in the lubricating matrix is defined as all the particles in concrete larger than 0.125 mm, which are in general the aggregate particles.

In practice, the PMM approach is based on a single-parameter characterisation of each phase, i.e. the flow resistance ratio of the matrix and the air voids modulus of the particles:

- The flow resistance ratio (λ_Q) is determined in the FlowCyl test, which is a simple flow viscometer – a modification of the Marsh Cone test apparatus (see [1, 2] for details);

- The air voids modulus (H_m) is based on the air voids space ratio of the fine (0.125-4 mm) and coarse (> 4 mm) portions of the particle system. Details on the determination of this parameter can be found in references [1, 2].

Mørtsell [1] demonstrated that, when the properties of the two phases are determined in this simple way,

the workability of the concrete depends on these properties and the volume ratio between them. The workability of the concrete as characterised by the slump and flow measure (or another rheological parameter) is then finally expressed as a function of the flow resistance ratio of the matrix, the air voids modulus of the particle phase, and the volume fraction of the matrix. Mørtsell [1] chose the hyperbolic tangent (tanh) function as a basis for his workability function, which then resembles an "S-shape" in matrix volume vs. slump (also slump-flow, yield stress or any other workability parameter) coordinates (Fig. 1). The syntax and use of these functions are described in detail references [1, 2].

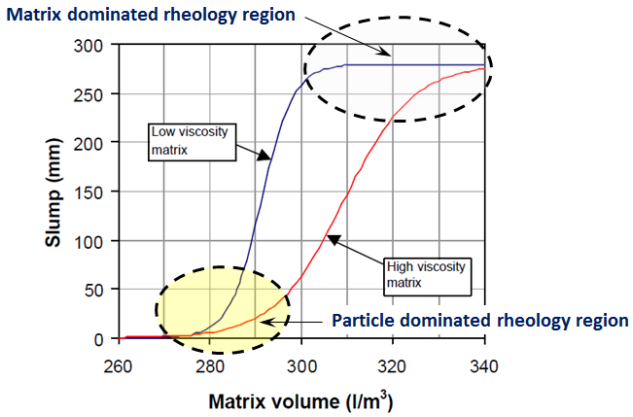


Figure 1. The slump (or possibly another rheological parameter) workability function for two concretes based on the same particle system, but different matrix compositions [3].

1.2. FlowCyl – test setup

The FlowCyl (Fig. 2b,c) is a modification of the Marsh cone test apparatus (Fig. 2a), which is a workability test equipment originally developed to characterise oil well cements [1], but also applied for the specification and quality control of other types of cement pastes and grouts [4, 5].

As shown in Figure 2, the original cone of the Marsh Cone (Fig. 2a) has been replaced in the FlowCyl by a cylinder ending in a V-funnel with a narrow nozzle outlet (Fig. 2b,c) During a measurement, the FlowCyl is placed vertically in a rack with a steel bowl on an electronic scale connected to a computer underneath. The FlowCyl is filled with the matrix up to the level of 15 mm below the top edge while the outlet is closed. Then the outlet is opened and the weight increase of the bowl is recorded continuously (sampling rate 2 sec) to characterise the flow (see Fig. 3 for an example of measurement results). Mørtsel [1] deduced a unit-less single parameter, the flow resistance ratio (λ_Q), from the flow measure-

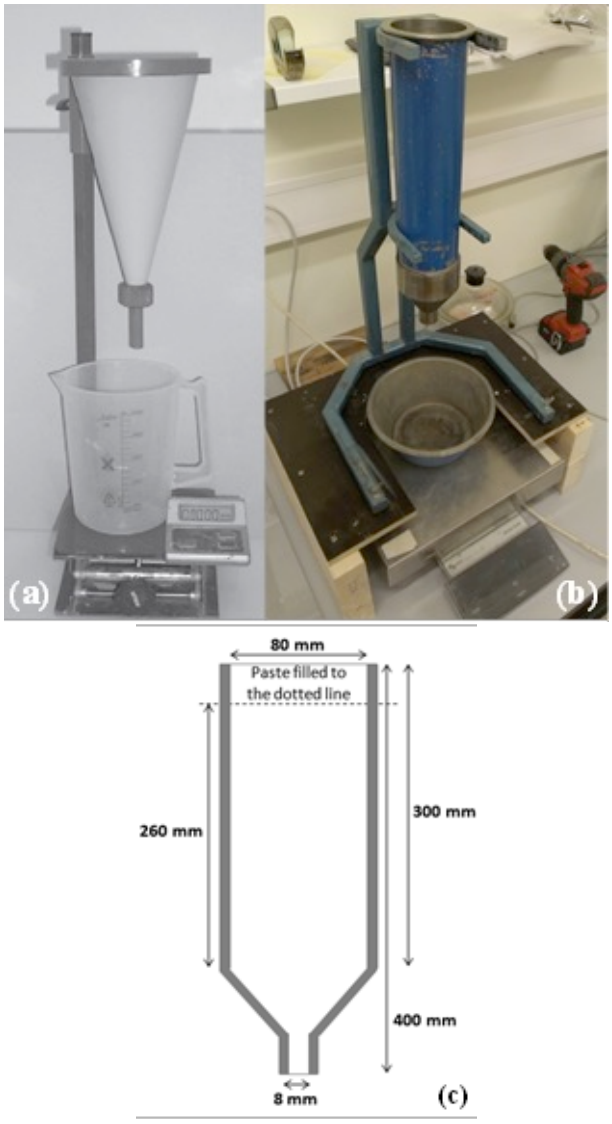


Figure 2. (a) the Marsh cone test apparatus; (b) the FlowCyl test apparatus; (c) the exact geometry of the FlowCyl test apparatus.

ments. This is defined as the difference in flow rate between the test material (matrix) and an "ideal" fluid with no internal flow resistance and no external cohesion or friction (see Fig. 4 for an example of results). It is given by the expression:

$$\lambda_Q = \frac{F_t}{F_i} \qquad (1)$$

where F_t is the average difference between the theoretical flow rate of an "ideal" fluid and the measured flow rate of the tested matrix, and F_i is the average flow rate of the "ideal" fluid

An ideal fluid is only affected by gravity; i.e. the fluid has no internal flow resistance and no external cohesion or friction. The flow rate of real fluids may therefore be characterised by the difference between the theoretical flow rate of an ideal fluid, Q_i, and the

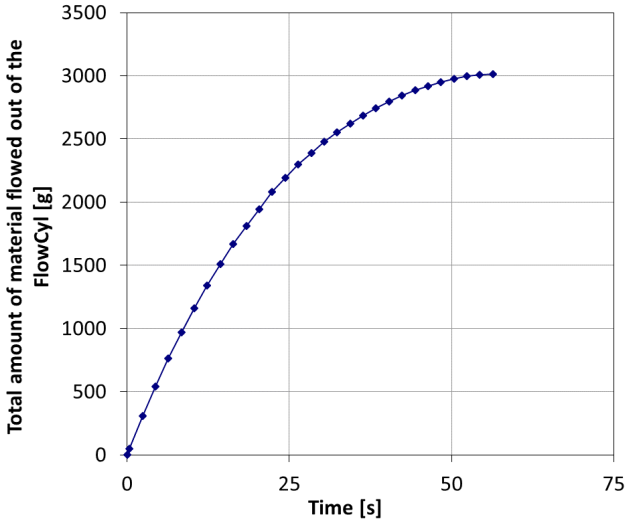


Figure 3. Example of the results registered in a FlowCyl experiment.

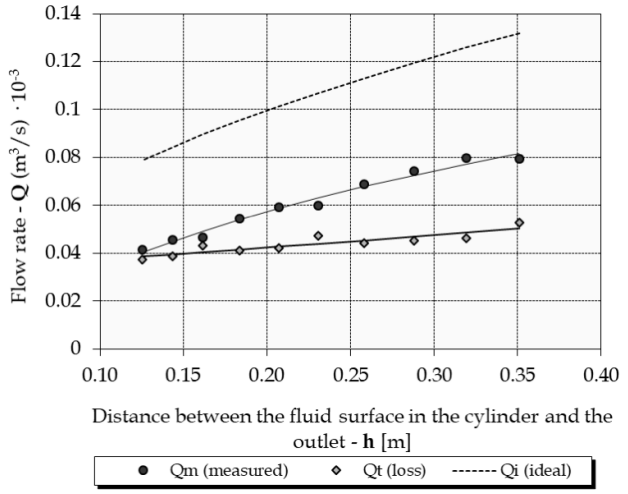


Figure 254. Flow rates of an example matrix material (Q_m), "ideal" fluid (Q_i) and the flow loss Q_t.

measured flow rate of a real fluid, Q_m. This difference, Q_t, then expresses the sum of the rheological properties of the fluid:

$$Q_t = Q_i - Q_m \tag{2}$$

The flow velocity of an ideal fluid depends only on the acceleration of gravity and geometry of the equipment:

$$v = \sqrt{\frac{2gh}{\left(\frac{d}{D}\right)^4 + 1}} \tag{3}$$

The flow rate of an ideal fluid, Q_i, then is given simply by multiplying the velocity by the cross section of the outlet:

$$Q_i = \frac{\pi d^2}{4}\sqrt{\frac{2gh}{\left(\frac{d}{D}\right)^4 + 1}} \tag{4}$$

The flow rate of the real fluid may be expressed by implementing Eq. (2) in Eq. (4) to:

$$Q_m = \frac{\pi d^2}{4}\sqrt{\frac{2gh}{\left(\frac{d}{D}\right)^4 + 1}} - Q_t \tag{5}$$

For practical purposes, Q_t may be expressed by a form function, Q_{tf}, which is adapted to the difference between the observed flow rate Q_m and the calculated flow rate of the ideal fluid Q_i by means of a regression analysis. A 2. degree polynomial, Eq. (6), has proven to give an adequate form:

$$Q_{tf} = ah + bh + c \tag{6}$$

Since the matrix material not necessarily is linear viscous, Q_t may relate differently to Q_i from mix to mix. Hence, in order to incorporate this variation, and still express the flow properties by one single parameter, it has been chosen to relate the difference Q_t between the average flow rate of the matrix material and the corresponding average flow rate of the ideal fluid, to the average flow rate of the ideal fluid Q_i between surface levels h_1 and h_2 in the FlowCyl [1]. Then, the flow resistance ratio maybe be defined as:

$$\lambda_Q = \frac{\bar{Q}_t}{\bar{Q}_l} \tag{7}$$

The average flow rates may be calculated according to Eqs. (8) and (9):

$$\bar{Q}_t = \frac{\int_{h_1}^{h_2} Q_{tf}\, dh}{h_2 - h_1} \tag{8}$$

$$\bar{Q}_l = \frac{\int_{h_1}^{h_2} Q_i\, dh}{h_2 - h_1} \tag{9}$$

If the integrals of Eqs. (8) and (9) are denoted F_t and F_i respectively, these can then be used in Eq. (1) in order to determine the measured λ_Q.

By definition, the "ideal" fluid has a λ_Q value of 0.0, while the theoretical upper limit of the λ_Q value for a viscous fluid is 1.0 [1]. Further details on the FlowCyl test method and the mathematical derivation of λ_Q can be found in references [1, 2, 6].

The FlowCyl has been popular for characterisation of the cement paste rheology among both academia and the industry in Norway and Sweden, mainly because of the low investment costs compared to a rheometer. Another reason pointed out by Cepuritis [3] is that the FlowCyl measurements actually have a higher repeatability than the typical rheometer measurements that is attributable to much higher sample volume, greatly reducing the sampling errors and errors attributable to the water evaporation from the sample during the measurements. Cepuritis reported a coefficient of variation (CoV) in the order of only 2.0 % for the λ_Q measurements while the CoV was 9.7 % and 5.7 % for the yield stress and plastic viscosity measurement results for the same cement pastes in a bob-in-a cup geometry rheometer.

2. Limitations of the FlowCyl

Several previous studies have shown that the flow resistance ratio correlates well to the plastic viscosity of the tested material [7], and the FlowCyl method has been successfully used to predict the workability of both conventional concrete and lightweight aggregate concrete mixes [1, 8]. However, more recent studies have shown that when applied to self-compacting concrete mixes, and mixes with high amounts of crushed sand, the FlowCyl does not predict concrete flow as well as in previous experiences [6, 7, 8, 9]. Therefore, a series of new studies on finding the reason(s) for this have been performed at NTNU and Technical University of Denmark (DTU) as part of developing the concrete micro-proportioning mix design method [10]. The studies have included developing a computation fluid dynamics (CFD) model of the FlowCyl, and an extensive study on the cement paste rheology (so far over 70 mixes) where different mix composition parameters have been varied and the rheology measured with both the FlowCyl and by a Physica MCR 300 rheometer (Anton Paar) equipped with a bob-in-a-cup geometry. Figute 5 shows an example from these studies that have shown that an important limitation of the FlowCyl is that λ_Q mainly depends on the plastic viscosity of the filler modified cement paste (or matrix) [7]. During an experiment, the shear rate in the FlowCyl outlet is very high, on the order of 200 s^{-1} and higher. On the other hand, the cement paste (matrix) materials are known to be two parameter fluids (i.e. yield stress and viscosity). Thus, when the dosage of the water reducing admixture is close to the saturation level and constant, the FlowCyl is able to provide a single parameter, the flow resistance ratio, that works well as a good relative parameter characterizing the flow

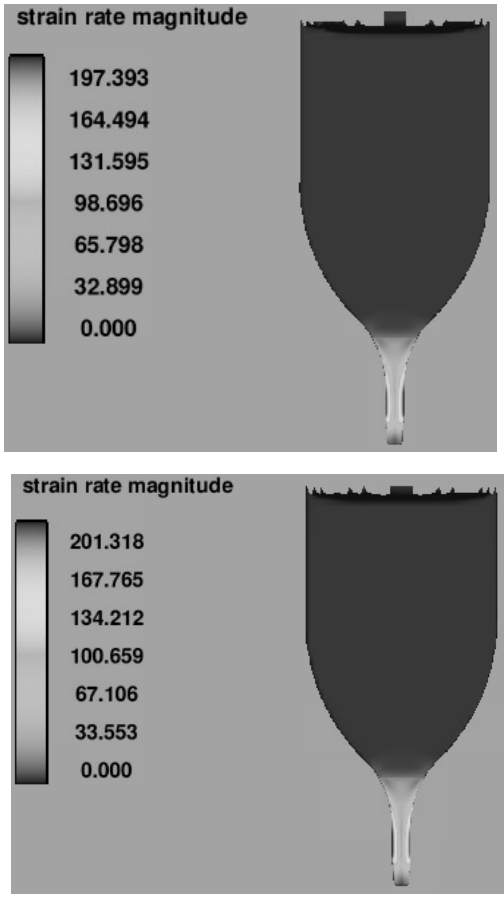


Figure 5. The shear rate magnitude in the cross section of the FlowCyl for a typical cement paste mix after 25 seconds: (a) Bingham material model; (b) Herschel-Bulkley material model [11]. The rheological model parameters used in the simulations have been mathematically calculated from the rheometer results on the same cement paste mix.

of the different cementitious matrices and as an input to the PMM. However, once the water reducer dosage is varied and/or when the yield stress is dominating the flow or has a pronounced effect on it, λ_Q is less representative for the Bingham fluid.

3. Further developments of the FlowCyl and concluding remarks

Based on the above results, new research on further development of the FlowCyl measurement has been initiated. The possibilities that are explored at the moment at NTNU include supplementing the current FlowCyl equipment with a mini-cone measurement, in order to provide an additional simplified yield-stress parameter, and then also incorporate that in the PMM concept. The other option has included modifying the FlowCyl geometry or test procedure in order to reduce the shear rates at the outlet and thus reducing the relative effect of the plastic viscosity of the mixes.

Acknowledgements

This work is based on work performed within the MiKS project – Mikroproporsjonering med Knust Sand (Norwegian for Micro-proportioning with Crushed Sand), which is a KPN (Competence Project for the Industry) funded by the Research Council of Norway (RCN) contract No. 247619 and industrial partners. The authors would like to thank the RCN and the industrial partners (Norcem AS, Skanska Norge AS and Feiring Bruk AS) for their financial support and for facilitating the interaction between research and industry.

References

[1] E. Mørtsell, *Modelling the effect of concrete part materials on concrete consistency*, PhD dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (1996).

[2] S. Smeplass, BE96-3942/R12 Applicability of the particle-matrix model to LWAC, *EuroLight Conference*, Brussels (2000).

[3] R. Cepuritis, *Development of crushed sand for concrete production with micro-proportioning*, PhD dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (2016).

[4] N. Roussel, R. Le Roy, The Marsh cone: a test or a rheological appartus?, *Cement Concr. Res*., 35, 823-830 (2005).

[5] R. Le Roy, N. Roussel, The Marsh Cone as a viscometer: theoretical analysis and practical limits, *Mat. Struct.*, 38, 25-30 (2005).

[6] S. Smeplass, E. Mørtsell, The applicability of the particle matrix model to self compacting concrete, *Nordic Concr. Res*., 26 (2001).

[7] R. Cepuritis, E. Ramenskiy, E. Mørtsell, S. Smeplass, H.S. Kjos-Hanssen, S. Li, S. Jacobsen, J. Spangenberg, FlowCyl: one-parameter characterisation of matrix rheology, *Proc. Second Concrete Innovation Conf*., Tromsø (2017).

[8] R. Cepuritis, S. Jacobsen, J. Spangenberg, The Particle-Matrix model: limitations and further improvements needed, *Nordic Concr. Fed*. No 23 Paper 13 (2017).

[9] T. Hammer, J. Wallevik, On the correlation between rheology of paste, mortar and concrete, *Proc. Second North American Conference on the design and Use of Self-Consolidating Concrete (SCC) and the Fourth International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, Chicago (2005).

[10] R. Cepuritis, S. Jacobsen, T. Onnela, Sand production with VSI crushing and air classification: Optimising fines grading for concrete production with micro-proportioning, *Minerals Eng.*, 78, 1-14 (2015).

[11] R. Cepuritis, E. Skare, E. Ramenskiy, E. Mørtsell, S. Smeplass, S. Li, S. Jacobsen, J. Spangenberg, Filler modified cement paste flow in the one-point FlowCyl test, Manuscript in preparation.

BOURSE DE CONGRES

GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

Le Groupe Français de Rhéologie offre des bourses destinées à faciliter la participation de jeunes chercheurs, souhaitant présenter une communication à des congrès internationaux dans le domaine de la Rhéologie. Dans la limite des frais réels, cette bourse pourra être de

750 €

CANDIDATURE

La bourse sera attribuée à un jeune chercheur, membre du GFR, doctorant ou post-doctorant dans une université ou un centre de recherches public, en France ou dans un pays en émergence.

La candidature devra être accompagnée d'un CV, du résumé soumis au congrès et d'une lettre de motivation soulignant la pertinence du congrès vis-à-vis des recherches du demandeur. Le candidat pourra joindre toute lettre de recommandation utile à l'appui de son dossier.

La candidature sera transmise avant le 1er mars, le 1er mai ou le 1er novembre, la commission d'examen se réunissant pour étudier les demandes en cours trois fois par an, en mars, mai et novembre.
Les dossiers de candidature devront être adressés à :

Secrétaire général du GFR – Frédéric Bossard
Laboratoire Rhéologie et Procédés, Domaine universitaire, BP 53
1301, rue de la Piscine, 38041 Grenoble

VERSEMENT de la BOURSE

Les lauréats recevront leur bourse dès que leur participation au congrès sera assurée et sous réserve que les engagements pris aient été tenus. Notamment, et au plus tard trois mois après la clôture du congrès, les lauréats devront avoir soumis un article dans la revue *Rhéologie* et un compte rendu d'une page sur ce que le congrès leur a apporté sur le plan scientifique, professionnel, humain… Ce témoignage pourra être publié dans la revue *Rhéologie* ainsi que sur le site web du GFR.

Plus d'infos : www.legfr.fr

PRIX DE THESE

GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

Le Groupe Français de Rhéologie décerne annuellement un prix destiné à récompenser des travaux de recherche effectués dans le cadre d'une thèse de doctorat

Montant du Prix : 1 500 Euros

REGLEMENT :

Le prix sera attribué à un candidat ayant soutenu une thèse en France ou en co-tutelle avec la France, soit spécifiquement dans le domaine de la Rhéologie, soit dans un domaine où les outils théoriques et/ou expérimentaux de rhéologie auront été largement utilisés.

Les candidats doivent avoir soutenu leur thèse entre le 1er janvier et le 31 décembre de l'année précédente. Ils devront faire acte de candidature avant le 15 mars de l'année en cours.

Le dossier de candidature sera constitué d'un résumé de trois pages rédigé selon les consignes aux auteurs de la revue Rhéologie, de la copie des rapports de thèse et de soutenance, d'un curriculum vitae et de deux exemplaires de la thèse. Tous ces documents seront envoyés par voie électronique sauf les deux exemplaires de thèse qui seront transmis par voie postale.

REMISE DU PRIX :

Le lauréat s'engage à faire une communication orale lors du colloque annuel du GFR durant lequel il recevra son prix de thèse. Le jury est composé de spécialistes du secteur de la recherche académique ou industrielle.

Les dossiers de candidatures devront être adressés à :

Alain Ponton – Matière et Systèmes Complexes
alain.ponton@univ-paris-diderot.fr
UMR CNRS et Université Paris Diderot-Paris 7
Bâtiment Condorcet – Case 7056
75205 Paris Cedex 13

Consignes aux auteurs de *Rhéologie* (18 pts, après: 10)

P. Coussot et J.L. Grossiord (12 pts, après : 6)

Groupe Français de Rhéologie (10 pts Italiques, après : 30)

Résumé : Les auteurs sont invités à respecter les consignes décrites ci-après qui, compte tenu du mode d'édition actuel de la revue *Rhéologie*, faciliteront le processus éditorial. (10 pts, après : 10)

Mots-clé : Rhéologie, consignes, auteurs (10 pts, après : 10)

[Abridged English version on last page]
(mention à conserver, Arial Narrow, 12 pts)

1. Introduction (12 points, après : 8)

Les auteurs sont encouragés à limiter la longueur de leurs articles à une dizaine de pages de texte, figures incluses, selon le format détaillé ci-dessous. Cependant la longueur des articles de synthèse n'est pas limitée. Le texte comprend un résumé court en français (500 caractères maximum) suivi du texte principal, la dernière page étant constituée d'une version abrégée en anglais. Les articles en anglais sont organisés de la même manière, avec une version abrégée en français en dernière page.(après : 6)

2. Organisation (avant : 10 ; après : 8)

Le texte principal comporte une introduction, plusieurs paragraphes et une conclusion, suivie éventuellement de remerciements, puis la liste des références bibliographiques. La version abrégée (anglais ou français) en fin de texte comporte au moins un titre, un résumé et fait référence à l'ensemble des figures et références bibliographiques du texte principal, dans un format analogue. Les paragraphes, introduction incluse, ainsi que les sous-parties éventuelles, sont numérotées dans l'ordre, sous la forme 1., 1.1, 1.2, etc. Les équations sont numérotées et alignées à gauche :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \dot{\lambda} + \frac{\partial h}{\partial x}\dot{\gamma}^2 \text{(après : 6)} \quad (1)$$

Les légendes des figures sont en Times New Roman 10. Pour une bonne qualité de reproduction les photos ou dessins doivent être fournis sous forme papier aux dimensions prévues pour une intégration directe dans le texte (l'espace correspondant doit être laissé libre). Les références sont numérotées et citées (entre crochets) dans le texte par ordre d'apparition. Le format des principaux types de références est le suivant :

[1] John, P. Rheology for the rich. *J. Rheol.*, 12, 153-189 (2002).

[2] John, P.K. *Rheology for the poor*. (EDP Sciences, Paris, 2003).

[3] Jean, J. *Rhéologie pour tous les autres*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, Bordeaux, France (2004).

3. Style (avant : 10 ; après : 8)

3.1 Divers (12 points, après : 6)

L'ensemble du document est contenu dans un espace de 17 cm de large sur 25,7 cm (retraits de 2 cm de chaque coté). Le début de l'article (titre, auteurs, résumés) est contenu dans une colonne de 17 cm de large. Le reste du texte (sauf la version abrégée) est affiché sur deux colonnes de 8,25 cm de large séparées de 0,5 cm. Mis à part le titre ainsi que les noms et adresses des auteurs qui sont centrés, l'ensemble du texte est justifié. Seuls les titres des paragraphes principaux sont en gras.

3.2 Autres (avant : 6 ; après : 6)

Les figures ou photos sont insérées dans le texte sous forme d'images, impérativement avec une définition de 300 dpi, et de préférence supérieure.

Sauf mention spéciale (entre parenthèses) pour certains titres et paragraphes spéciaux, les caractères du texte sont en Times New Roman 11 points. Les lignes de texte au sein d'un paragraphe sont séparées par un interligne simple. L'espacement "avant" les paragraphes est de zéro sauf mention spéciale. Les espacements "après" sont mentionnés entre parenthèses dans ce modèle.

Une feuille de style sera à terme disponible sur le site web du GFR. Après acceptation par le comité éditorial, il est demandé à l'auteur de fournir le texte final de préférence sous forme électronique. Aucune épreuve ni tiré-à-part ne seront envoyés aux auteurs.