

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE Tizi-Ouzou  
FACULTE DU GENIE DE LA CONSTRUCTION  
DEPARTEMENT DU GENIE MECANIQUE



# Mémoire de fin d'étude de master académique

Option : Génie des matériaux

Thème :

Etude rhéologique d'un gel utiliser dans les produit  
cosmétique

Présenté par :

ACHICHE Ghiles

Soutenu devant le jury composé de :

Mr. ALMANSBA Madjid	UMMTO	Président
Mme MEGHLAOUI Bahia	UMMTO	Examineur
Mr. BOURAS Rachid	UMMTO	Promoteur
Mme MOHELLEBI Fadila	UMMTO	Co-promoteur

Promotion : 2024/2025

# Dédicace

Je dédie ce travail en premier lieu à mes  
très

Chers parents qui m'ont soutenu depuis tant  
D'années que dieu les protège, mais aussi à

Ma sœur, ainsi qu'à toute ma

Famille.

Je dédie aussi ce travail à tous mes amis  
proches

Sans oublier tous mes camarades et  
collègues.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions tout d'abord Allah de nous avoir donné la force, la volonté et le courage pour l'élaboration de ce modeste travail.

Nos sincères remerciements vont aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en examinant ce mémoire.

Notre profonde gratitude s'adresse à M. BOURAS Rachid, notre promoteur et superviseur, ainsi qu'à Mme MOHALLEBI Fadhila, notre Co-promoteur, pour leurs conseils précieux, leur disponibilité et leur accompagnement constant.

Nous exprimons également toute notre reconnaissance à Mme OUAMROUCHE Amel, enseignante de chimie à l'UMMTO, pour son aide précieuse, ses orientations scientifiques et son soutien bienveillant tout au long de ce travail.

Nos remerciements vont aussi à l'ensemble de nos enseignants, en particulier ceux du département de Génie Mécanique, ainsi qu'à tous les responsables et personnels de la Faculté du Génie de la Construction. Nous n'oublions pas le personnel du laboratoire de Mécanique, du laboratoire de Chimie et du laboratoire Sciences des Matériaux, pour leur accueil, leur aide et leur disponibilité.

## Liste des figures

Figure I- 1:Illustration des monomères formant un polymère [2].....	3
Figure I- 2:Homopolymères et Copolymères .....	4
Figure I- 3: Représentation des structures polymériques .....	4
Figure I- 4 : Diagramme de transition thermique des polymères.....	6
Figure I- 5: Texture d'un gel .....	8
Figure I- 6 : schémas du fonctionnement de la gélification .....	11
Figure I- 7 : Représentation visuelle d'un gel de Carbopol avant et après neutralisation.....	14
Figure I- 8 : Aspect du Carbopol 940 .....	16
Figure I- 9 : La bentonite sous forme de poudre .....	18
Figure I- 10: La structure de la montmorillonite (la bentonite). .....	19
Figure I- 11 : Domaines industriels d'utilisation des bentonites [29] .....	21
Figure II- 1: Des hommes qui ont marqués la Rhéologie [33].....	24
Figure II- 2 : Certain paramètres rhéologiques pris en considération lors de la production d'un aliment. [34] .....	24
Figure II- 3: Produits conditionnés par la rhéologie lors de leurs productions .....	26
Figure II- 4: Illustration visuelle de la viscosité [37]. .....	27
Figure II- 5: Force s'exerçant sur une lame liquide [36].....	28
Figure II- 6: Écoulement laminaire sous la forme de couches de fluide [39] .....	29
Figure II- 7: Expérience de la plaque [40]. .....	29
Figure II- 8: Rhéogramme représentant différents comportements rhéologiques.....	31
Figure II- 9: Classification des comportements rhéologiques.....	32
Figure II- 10: Diagrammes caractéristiques des fluides newtoniens [46].....	33
Figure II- 11 : Contrainte de cisaillement et viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour un fluide rhéofluidifiant [48]. .....	35
Figure II- 12 : Comportement d'un fluide épaississant.....	36
Figure II- 13: Comportement d'un fluide Bingham. ....	36
Figure II- 14 : Comportement d'un fluide de cassis. ....	37
Figure II- 15: Rhéogramme d'un fluide de Herchel-Bulkley.....	38
Figure II- 16 : Rhéogramme d'un fluide non newtonien dépendant du temps.....	39

Figure II- 17: Données expérimentales typiques montrant un comportement thixotropique dans une suspension de boues rouges [53] .....	39
Figure II- 18 : Comportement d'un fluide anti-thixotrope :.....	40
Figure II- 19 : Relaxation d'un corps viscoélastique [52].....	40
Figure II- 20: Les différentes géométries utilisées dans des rhéomètres rotatifs .....	42
Figure II- 21: Rhéomètre type cône-plan [60]. .....	43
Figure II- 22: Schéma de la géométrie plan-plan [62] .....	44
Figure II- 23: Rhéomètre de type Couette [62]. .....	45
Figure III- 1: Matériaux d'étude, formulés à base de Carbopol 940.....	47
Figure III- 2: Présentation matériau 1 sur un porte-échantillon .....	48
Figure III- 3: Distillateur d'eau de labo de chimie (UMMTO).....	49
Figure III- 4: La bentonite utilisée .....	49
Figure III- 5: Présentation matériau 2 sur un porte-échantillon du Rhéomètre.....	50
Figure III- 6: Huile de paraffine utilisée dans la préparation du matériau 3 .....	50
Figure III- 7: Présentation matériau 3 sur un porte-échantillon .....	51
Figure III- 8: Microscope Optique de laboratoire SDM de l'UMMTO .....	51
Figure III- 9: Spectromètre FTIR de laboratoire de chimie (UMMTO) .....	52
Figure III- 10 : Analyse Rhéologique.....	53
Figure III- 11 : Schémas du Protocole expérimental.....	54
Figure III- 12: Etape 1 Phase de pré-cisaillement (logiciel RheoWin) .....	54
Figure III- 13: Etape 2, Phase de repos à vitesse de cisaillement nulle .....	55
Figure III- 14: Etape 3, Montée progressive de la vitesse de cisaillement.....	55
Figure III- 15: Etape 4, Descente progressive de la vitesse de cisaillement .....	56
Figure III- 16: Courbe d'écoulement, résultat du protocole expérimental obtenu sur le rhéomètre .....	56
Figure III- 17 Protocole expérimental choisi pour l'étude rhéologique à des vitesses : .....	57
Figure III- 18: Programme du test LVR dans le logiciel RheoWin.....	58
Figure III- 19: Capture du programme de balayage en fréquence dans le logiciel RheoWin .....	59
Figure III- 20: Programme du balayage en température .....	60
Figure IV- 1: Observations au Microscope Optique des trois Matériaux d'étude.....	63
Figure IV- 2: Spectre FTIR du matériau 1 (Carbopol) .....	65

Figure IV- 3: Spectre FTIR du matériau 2 (Carbopol+ Bentonite) .....	67
Figure IV- 4: Spectre FTIR du matériau 3 (Carbopol+ Bentonite+ Huile) .....	69
Figure IV- 5: Superposition des spectres FTIR des trois matériaux.....	71
Figure IV- 6: Courbe d'écoulement avec un taux de cisaillement à $20 \text{ s}^{-1}$ .....	72
Figure IV- 7: Courbe d'écoulement avec un taux de cisaillement à $100 \text{ s}^{-1}$ .....	73
Figure IV- 8 : Courbe de vitesse de cisaillement avec un taux de cisaillement à $300 \text{ s}^{-1}$ .....	73
Figure IV- 9 : Courbe de vitesse de cisaillement à $500 \text{ s}^{-1}$ .....	74
Figure IV- 10: Courbe d'écoulement de gel carbopol montre le protocole de travail .....	74
Figure IV- 11 : Courbe d'écoulement Matériau 1 .....	75
Figure IV- 12: Courbe d'écoulement Matériau 2 .....	76
Figure IV- 13 : Courbe d'écoulement Matériau 3 .....	77
Figure IV- 14: Courbe d'écoulement du gel carbopol 940 rapprochée avec les modèles rhéologiques .....	78
Figure IV- 15: Courbe d'écoulement du matériau 1 essai 1 rapproche avec le modèle de Herschel–Bulkley .....	79
Figure IV- 16 : Courbe d'écoulement matériau 1 essai 1 rapproche avec le modèle de Ostwald .....	80
Figure IV- 17: Courbe d'écoulement matériau 1 essai 2 rapproche avec le modèle de Herschel– Bulkley .....	81
Figure IV- 18 : Courbe d'écoulement matériau 1 essai 2 rapproche avec le modèle de Ostwald .....	82
Figure IV- 19: Courbe d'écoulement matériau 1 essai 3 rapproché avec le modèle de Herschel– Bulkley .....	83
Figure IV- 20: Courbe d'écoulement matériau 1 essai 3 rapproche avec le modèle de Ostwald	83
Figure IV- 21: Courbe d'écoulement matériau 2 essai 1 rapproche avec le modèle de Herschel– Bulkley .....	85
Figure IV- 22 : Courbe d'écoulement du matériau 2, essai 1 rapproché par le modèle d'Ostwald .....	85
Figure IV- 23: Courbe d'écoulement matériau 2 essai 2 rapproche avec le modèle de Herschel– Bulkley .....	86
Figure IV- 24 : Courbe d'écoulement matériau 2 essai 2 rapproché avec le modèle d'Ostwald	87

Figure IV- 25: Courbe d'écoulement matériau 2 essai 3 rapproche avec le modèle de Herschel–Bulkley .....	87
Figure IV- 26: Courbe d'écoulement matériau 2 essai 3 rapproche avec le modèle d'Ostwald .....	88
Figure IV- 27: Courbe d'écoulement matériau 3 essai 1 rapproche avec le modèle de Herschel–Bulkley .....	89
Figure IV- 28 : Courbe d'écoulement matériau 3 essai 1 rapproche avec le modèle d'Ostwald .....	90
Figure IV- 29: Courbe d'écoulement matériau 3 essai 2 rapproche avec le modèle de Herschel–Bulkley .....	91
Figure IV- 30: Courbe d'écoulement matériau 3 essai 2 rapproche avec le modèle d'Ostwald .....	91
Figure IV- 31: Courbe d'écoulement matériau 3 essai 3 rapproche avec le modèle de Herschel–Bulkley .....	92
Figure IV- 32 : Courbe d'écoulement matériau 3 essai 3 rapproche avec le modèle d'Ostwald .....	93
Figure IV- 33: Courbe de viscosité du matériau carbopol 940.....	95
Figure IV- 34: Courbe de viscosité du matériau carbopol 940+bentonite.....	95
Figure IV- 35 : Courbe de viscosité du matériau carbopol 940+bentonite+huile .....	96
Figure IV- 36: Courbe de viscosité des trois matériaux .....	96
Figure IV- 37: Courbe LVR du matériau1 à 1Hz. ....	98
Figure IV- 38: Courbe LVR matériau 1, mesuré à 10 Hz.....	98
Figure IV- 39: Courbe LVR du matériau 2, mesuré à 1 Hz.....	99
Figure IV- 40: Courbe LVR pour le matériau 2, mesuré à 10 Hz.....	101
Figure IV- 41: Courbe LVR pour matériau 3, mesuré à 1 Hz .....	102
Figure IV- 42: Courbe LVR pour matériau 3, mesuré à 10 Hz .....	103
Figure IV- 43: Balayage en fréquence matériau 1 .....	104
Figure IV- 44: Balayage en fréquence du matériau 2.....	105
Figure IV- 45: Balayage en fréquence du matériau 3.....	105
Figure IV- 46: Balayage en température du matériau 1 ( $G'$ et $G''$ et $\delta$ en fonction de T).....	106
Figure IV- 47: Balayage en température du matériau 2 ( $G'$ et $G''$ et $\delta$ en fonction de T).....	107
Figure IV- 48: Balayage en température du matériau 3 ( $G'$ et $G''$ $\delta$ en fonction de T). ....	108
Figure IV- 49: Comparaison des trois matériaux : évolution de $G'$ .....	108

## Liste des tableaux

Tableau I- 1: Exemples d'applications industrielles des principales familles de polymères .....	7
Tableau I- 2: Classification des Gels. [16] .....	9
Tableau I- 3 : Agents gélifiants usuellement utilisés. [18] .....	12
Tableau I- 4 : Caractéristiques et applications des principaux types de Carbopols .....	15
Tableau II- 1 : Quelques valeurs de la viscosité de substances .....	30
Tableau III- 1 : Présentation des matériaux d'étude.....	48
Tableau IV- 1: Principales bandes observées dans le gel carbopol 940 et leurs assignations .....	66
Tableau IV- 2 : Principales bandes observées dans le gel carbopol 940 plus bentonite.....	68
Tableau IV- 3 : Principales bandes observées dans le gel carbopol 940 plus bentonite plus huile .....	70
Tableau IV- 4 : Paramètres du modèle de Herschel–Bulkley – Matériau 1 .....	84
Tableau IV- 5: Paramètres du modèle d'Ostwald – Matériau 1 .....	84
Tableau IV- 6: Paramètres du modèle de Herschel–Bulkley – Matériau2 .....	88
Tableau IV- 7 : Paramètres du modèle d'Ostwald – Matériau 2 .....	89
Tableau IV- 8 : Paramètres du modèle de Herschel–Bulkley – Matériau 3 .....	93
Tableau IV- 9 : Paramètres du modèle d'Ostwald – Matériau 3 .....	93
Tableau IV- 10 : Récapitulatif des paramètres Herschel-Bulkley et Ostwald pour les trois matériaux .....	94
Tableau IV- 11: Récapitule les principaux paramètres du LVR .....	103
Tableau IV- 12: Modules viscoélastiques au cours du balayage en température .....	109

# Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

## CHAPITRE I : Polymères, Gels et Bentonite

Introduction .....1

Introduction : .....3

I.1. Généralités sur les polymères .....3

I.1.1. Définition d'un polymère .....3

I.1. 2.Classification des polymères .....3

a) Classification selon l'origine : .....3

b) Classification selon la structure chimique : .....4

c) Classification selon l'architecture : .....4

d) Classification selon le comportement thermique : .....5

I.1.3. Propriétés des polymères.....5

a) Propriétés physiques des polymères .....5

b) Propriétés thermiques .....6

I.1.4. Applications des polymères : .....7

I.2. Présentation des gels .....7

I.2.1. Définition d'un gel .....7

I.2.2. Classification des gels .....8

I.2.3. Composition des gels .....10

I.2.4. Les Gélifiants .....10

a) Définition de la gélification .....10

b) Classification des gélifiants .....11

c) Exemples de gels .....12

I.2.5. Le Gel Carbopol .....	13
a) Origine et historique des carbomères.....	14
c). Spécificités du Carbopol 940 par rapport aux autres Carbopols .....	16
d) Domaine d'utilisation du gel Carbopol 940 .....	17
I.3. La Bentonite Purifiée .....	18
I.3.1. Définition et origine de la bentonite.....	18
I.3.2. Formule chimique et structure de la montmorillonite.....	19
I.3.3. Types de bentonite .....	20
I.3.3. Applications générales de la bentonite.....	21
Conclusion.....	22

## **CHAPITRE II : Introduction à la rhéologie**

Introduction .....	23
II.1. Définition de la rhéologie .....	23
II.1.1. Historique de la rhéologie :.....	23
II.1.2. Domaine d'application de la rhéologie .....	24
a) Rhéologie et aliments : .....	24
b) Stockage des produits : .....	25
c) Rhéologie des produits cosmétiques et pharmaceutiques :.....	25
II.2. Notions de base de la rhéologie :.....	26
II.2.1. Élasticité des matériaux .....	26
II.2.2. Plasticité des matériaux.....	27
II.2.3. Viscosité é des matériaux.....	27
a). Contraintes de cisaillement.....	27
b) La déformation et la vitesse de cisaillement :.....	28
c) Viscosité dynamique- Loi de Newton : .....	29
d) Viscosité cinématique.....	30

e) Paramètres influençant la viscosité.....	30
II.3. Le comportement rhéologique des fluides.....	31
II.3.1. Fluides Newtoniens.....	33
II.3.2. Les fluides non newtoniens.....	34
II.3.3. Fluides non newtoniens indépendants du temps (sans hystérésis) : .....	34
II.3.4. Fluides non newtoniens dépendants du temps (avec hystérésis) : .....	38
On distingue deux catégories dans ce type de fluide : .....	39
a) Fluide thixotropique .....	39
b) Fluides anti- thixotropiques.....	40
II.3.5. Les fluides viscoélastiques : .....	40
II. 4. Grandeurs caractéristiques en viscoélasticité .....	41
II.4.1. La Région de Viscoélasticité Linéaire (LVR) .....	41
II. 5. Description des principaux Rhéomètres .....	41
II.5.1. Les différentes géométries des rhéomètres rotatifs.....	42
II.5.2. Deux grandes familles de rhéomètres .....	42
b) Les rhéomètres à vitesse ou déformation imposée .....	42
II.6. Géométrie des rhéomètres.....	43
II.6.1. Géométrie cône-plan :.....	43
II.6.2. Géométrie plan-plan : .....	44
II.6.3. Géométrie de Couette : .....	45
Conclusion.....	46

### **CHAPITRE III : Matériaux d'étude et Technique expérimentales**

Introduction .....	47
III.1. Matériaux d'études .....	47
III.1.1. Présentation des matériaux d'étude .....	47
III.1.2. Préparation des matériaux .....	48

a)	Préparation du matériau 1 (Gel Carbopol 940) .....	48
b)	Préparation du matériau 2 (Gel Carbopol 940 plus bentonite).....	49
c)	Préparation du matériau 3 (Gel Carbopol 940 plus bentonite plus huile).....	50
III.2.	Techniques de caractérisation utilisées.....	51
III.2.1.	Microscopie Optique .....	51
<b>III.2.2.</b>	<b>Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier IFTR.....</b>	<b>51</b>
III.2.3.	Analyse Rhéologique.....	52
III.3.	Protocoles expérimentaux .....	53
III.3.1.	Protocol expérimental pour le choix des paramètres d'étude Rhéologique .....	53
	Plusieurs essais ont été effectués pour la détermination de la valeur de $\dot{\gamma}_{\max}$ (qu'on va détailler dans la partie III.3.2, Choix de la vitesse de cisaillement). .....	56
III.3.2.	Choix de la vitesse de cisaillement.....	57
III.3.3.	Détermination du domaine viscoélastique linéaire (LVR).....	58
III.3.4.	Balayage en fréquence.....	59
III.3.5.	Balayage en température .....	60
Conclusion.....		61

## **CHAPITRE IV : Résultats et discussion**

Introduction .....	62
IV.1. Résultats des observations au Microscope Optique .....	62
IV.2. Analyse des résultats FTIR.....	64
IV.2.1. Spectre IFTR du matériau 1 .....	64
IV.2.2. Spectre IFTR du matériau 2 .....	67
IV.2.3. Spectre IFTR du matériau 3 .....	68
IV.2.4. Superposition des spectres FTIR des trois matériaux .....	70
IV.3. Analyse et résultat de l'étude rhéologique.....	71
IV.3.1. Choix de taux de cisaillement .....	72

a)	Premier essai : vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$ .....	72
b)	Deuxième essai : vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ .....	72
c)	Essai 3 à $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$ .....	73
d)	Essai 4 à $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$ .....	73
IV.3.2.	Courbes d'écoulement des gels étudiés.....	74
a)	Courbe d'écoulement du matériau 01 .....	75
b)	Courbe d'écoulement du matériau 2 .....	76
c)	Courbe d'écoulement du matériau 3 .....	76
IV.3.3.	Modélisation de la courbe d'écoulement avec des Modèles Rhéologiques .....	77
a)	Matériau 1 : Gel Carbopol 940.....	79
b)	Matériau 2 – Carbopol 940 + Bentonite.....	84
c)	Matériau 3 – Carbopol 940 + Bentonite + Huile.....	89
IV.3.4.	Détermination de la viscosité des matériaux d'étude .....	94
a)	Courbe de viscosité du matériaux 1 (carbopol 940).....	95
b)	Courbe de viscosité du matériau 2 (carbopol 940 plus bentonite) .....	95
c)	Courbe de viscosité du matériau 3 (carbopol 940 plus bentonite plus huile) .....	96
d)	Superposition des Courbes de viscosité des trois matériaux .....	96
IV.3.5.	Détermination de la LVR .....	97
a)	Détermination de la LVR du matériau 1 .....	97
b)	Détermination de la LVR du Matériau 2 à la fréquence de 1 Hz.....	99
c)	Détermination de la LVR Matériau 3 à la fréquence de 1 Hz.....	101
IV.3.6.	Balayage en fréquence.....	104
a)	Balayage en fréquence du matériau 1 de 0.1Hz jusque a 100Hz .....	104
b)	Balayage en fréquence du matériau 2 de 0.1Hz jusque a 100Hz .....	104
c)	Balayage en fréquence du matériau 3 de 0.1Hz jusque a 100Hz .....	105
IV.3.7.	Balayage en température .....	106

a) Balayage en température matériau 1 .....	106
b) Balayage en température matériau 2 .....	107
c) Balayage en température matériau 3 .....	107
d) Balayage en température Superposition des courbes des trois matériaux.....	108
Conclusion.....	109
Conclusion.....	112
Références bibliographiques	
Résumé	

# **Introduction Générale**

## **Introduction**

Au cours des dernières décennies, l'étude des matériaux polymériques a connu un essor considérable en raison de leur rôle déterminant dans de nombreux secteurs, allant de la pharmacie et la cosmétique jusqu'aux sciences des matériaux. Parmi ces matériaux, les gels occupent une place particulière du fait de leurs propriétés intermédiaires entre un liquide et un solide, qui leur confèrent des applications variées, notamment dans les formulations pharmaceutiques. Leur structuration repose généralement sur des polymères gélifiants capables d'assurer à la fois la consistance, la stabilité et la fonctionnalité du produit final.

Dans ce contexte, les carbomères, et en particulier le Carbopol 940, se distinguent comme des agents gélifiants de référence. Ce polymère acrylique présente un pouvoir épaississant élevé, une grande transparence, ainsi qu'une compatibilité étendue avec divers ingrédients, ce qui en fait un excipient de choix dans la conception de gels. Toutefois, malgré ses qualités, certaines limitations persistent, notamment une sensibilité marquée aux électrolytes et un comportement rhéologique pouvant être modifié en présence d'autres composants. L'association du Carbopol avec des argiles naturelles comme la bentonite, ainsi qu'avec des phases huileuses, constitue une voie prometteuse pour améliorer les propriétés mécaniques, la stabilité et la performance de ces formulations.

L'intégration de la bentonite purifiée dans les formulations à base de Carbopol 940 présente un intérêt considérable. En effet, la combinaison de ces deux agents permet d'obtenir des gels aux performances supérieures, tant sur le plan rhéologique que fonctionnel.

L'analyse du comportement mécanique de ces gels requiert un outil scientifique adapté : la *Rhéologie*, science de la déformation et de l'écoulement des matériaux. Située à l'interface entre la mécanique des fluides et la physique des matériaux solides, la rhéologie permet de caractériser la réponse mécanique des gels soumis à diverses sollicitations, de comprendre leurs comportements viscoélastiques et de prédire leur performance dans des conditions réelles d'utilisation. Elle constitue donc un levier essentiel pour l'optimisation des formulations.

Le présent mémoire s'inscrit dans cette perspective. Il a pour objectif général d'étudier et de caractériser le comportement rhéologique de gels formulés à base de Carbopol 940.

Pour ce fait, trois formulations ont été élaborées :

- Matériau 1, Carbopol 940 ;
- Matériau 2, Carbopol plus Bentonite ;

- Matériau 3, Carbopol 940 plus Bentonite plus huile paraffinée.

Nous voulons mettre en évidence, dans ce travail, l'effet de l'incorporation de la bentonite et d'une phase huileuse sur le comportement rhéologique du carbopol 940.

Nous cherchons à :

- Analyser les propriétés physico-chimiques des différentes formulations (Carbopol seul, Carbopol + bentonite, Carbopol + bentonite + huile) ;
- Identifier les interactions structurales par spectroscopie infrarouge (FTIR) et microscopie optique ;
- Evaluer le comportement viscoélastique des gels à l'aide de tests rhéologiques (domaine linéaire viscoélastique, balayages en fréquence et en température, thixotropie).

Pour la rédaction de notre manuscrit, nous avons opté pour l'organisation suivante :

- *Le Chapitre I* présente les informations relatives aux polymères, aux gels et à la bentonite, avec un accent particulier sur les propriétés et applications du Carbopol 940.

- *Le Chapitre II* est consacré aux principes de la rhéologie, à son historique, ainsi qu'à ses domaines d'application et ses notions fondamentales.

- *Le Chapitre III* expose les matériaux et méthodes expérimentales mis en œuvre pour caractériser nos matériaux. Une caractérisation physico- chimique est menée, consistant en l'observation au microscope optique de l'aspect surfacique de nos gels, et une analyse en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IFTR pour la détermination des fonctions chimiques existant dans nos matériaux et observer l'interaction entre ces fonctions chimiques dû à l'incorporation de la bentonite ou de l'huile. Les différents protocoles choisis pour l'étude rhéologique sont aussi détaillés dans cette partie du mémoire.

- Dans le *chapitre IV*, nous regroupons l'essentiel de nos résultats, avec des discussions et commentaires nécessaires pour expliquer le comportement rhéologique de nos gels ainsi élaborés et mettons en évidence les interactions et influences qui se créent entre les composants de nos matériaux.

Ainsi conçu, ce travail ambitionne à contribuer à une meilleure compréhension des interactions entre polymères et charges minérales dans les systèmes gélifiés, et d'apporter des éléments utiles à l'optimisation des formulations pharmaceutiques et cosmétiques.

# **CHAPITRE I**

## **Polymères, Gels et Bentonite**

## Introduction :

Les polymères jouent un rôle central dans les domaines pharmaceutique et cosmétique, grâce à leurs propriétés fonctionnelles variées. Parmi leurs formes, les gels suscitent un grand intérêt pour leurs propriétés uniques. Ce chapitre introduit les notions fondamentales relatives aux polymères en général et aux gels en particulier, avant d'aborder en détail les caractéristiques du gel Carbopol 940, qui est la base d'étude rhéologique.

### I.1. Généralités sur les polymères

#### I.1.1. Définition d'un polymère

Le mot polymère vient du grec *polus* (« plusieurs ») et *meros* (« partie ») [1]. Un polymère est une macromolécule constituée d'un grand nombre d'unités répétitives, appelées motifs ou monomères, liés entre eux par des liaisons covalentes [2]. Voir figure I-1.

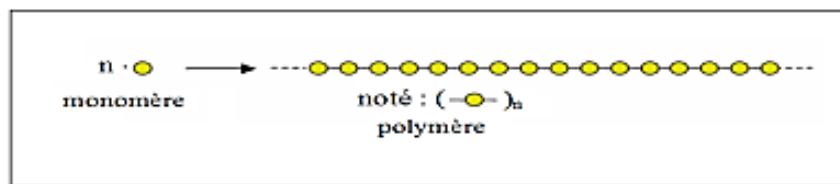


Figure I- 1:Illustration des monomères formant un polymère [2].

#### I.1. 2.Classification des polymères

On peut classer les polymères selon plusieurs critères :

##### a) Classification selon l'origine :

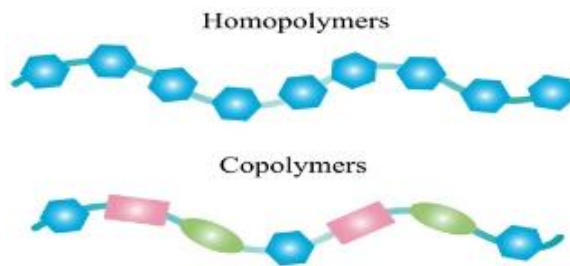
Les polymères peuvent être classés selon leur origine en trois grandes catégories [3] :

- **Des polymères naturels** : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- **Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel**, exemple méthylcellulose.
- **Des polymères synthétiques** : ce sont les matières plastiques obtenus au laboratoire (industrie), le polypropylène (PP), le polyéthylène haute densité (PEHD), le polystyrène et le polyester... [3]

**b) Classification selon la structure chimique :**

La structure des motifs répétés permet de distinguer deux grands types de polymères [4] :

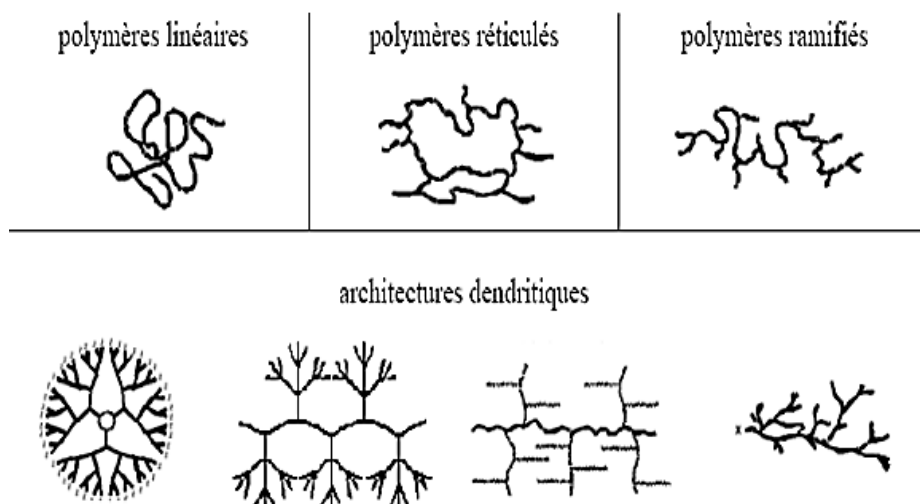
- **Homopolymères** : constitués d'un seul type de monomère. Ils peuvent être linéaires, branchés ou étoilés, selon l'agencement des chaînes.
- **Copolymères** : formés à partir de deux monomères ou plus. On distingue plusieurs types de copolymères : statistiques, alternés, séquencés ou greffés, en fonction de la manière dont les monomères sont distribués le long des chaînes. La figure ci-dessous montre la différence entre les deux polymères.



**Figure I- 2:**Homopolymères et Copolymères

**c) Classification selon l'architecture :**

L'architecture du polymère influe fortement sur ses propriétés physiques. Ces différentes structures sont représentées à la Figure I.3



**Figure I- 3:** Représentation des structures polymériques

- **Polymères linéaires** : formés de chaînes longues et droites, obtenus par polymérisation en chaîne ou par polycondensation.

Exemples : le Polyéthylène, le Polypropylène, le Nylon, le Plexiglas...

- **Polymères ramifiés** : issus de réactions de greffage ou de transfert de chaîne.  
Exemple : Polyéthylène basse densité (PEBD).
- **Polymères réticulés** : comportent des liaisons covalentes entre chaînes, formant un réseau tridimensionnel.  
Exemples : Résines époxy, Caoutchouc vulcanisé.
- **Polymères dendritiques** : structure arborescente très ramifiée, développée notamment par Vögtle, Tomalia et Newkome dans les années 1970 [5,6,7].

#### d) Classification selon le comportement thermique :

Les polymères se répartissent également en fonction de leur réponse à la chaleur [8] :

- **Thermoplastiques** : fondent à la chaleur, puis se solidifient en refroidissant. Ils sont malléables, recyclables, et constitués de chaînes linéaires ou légèrement ramifiées.  
Exemple : polypropylène.
- **Thermodurcissables** : forment un réseau rigide et irréversible lors du chauffage. Ils ne fondent pas et ne peuvent être remodelés. Exemples : résines phénoliques, bakélite.
- **Élastomères** : présentent une grande élasticité. Constitués de longues chaînes souples capables de s'allonger sous contrainte puis de reprendre leur forme. Exemple : caoutchouc naturel [10].

### I.1.3. Propriétés des polymères

#### a) Propriétés physiques des polymères

Les polymères présentent une faible densité, ce qui leur confère une grande légèreté. Cette caractéristique est liée à la structure chimique de leurs chaînes, principalement composées d'atomes légers comme le carbone et l'hydrogène. Certains polymères offrent un excellent rapport résistance mécanique/densité, parfois supérieur à celui de certains alliages métalliques, ce qui en fait des matériaux recherchés dans l'aéronautique ou l'automobile [11].

## b) Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des polymères sont principalement régies par plusieurs températures clés, illustrées par la Figure I-4 ci-dessous :

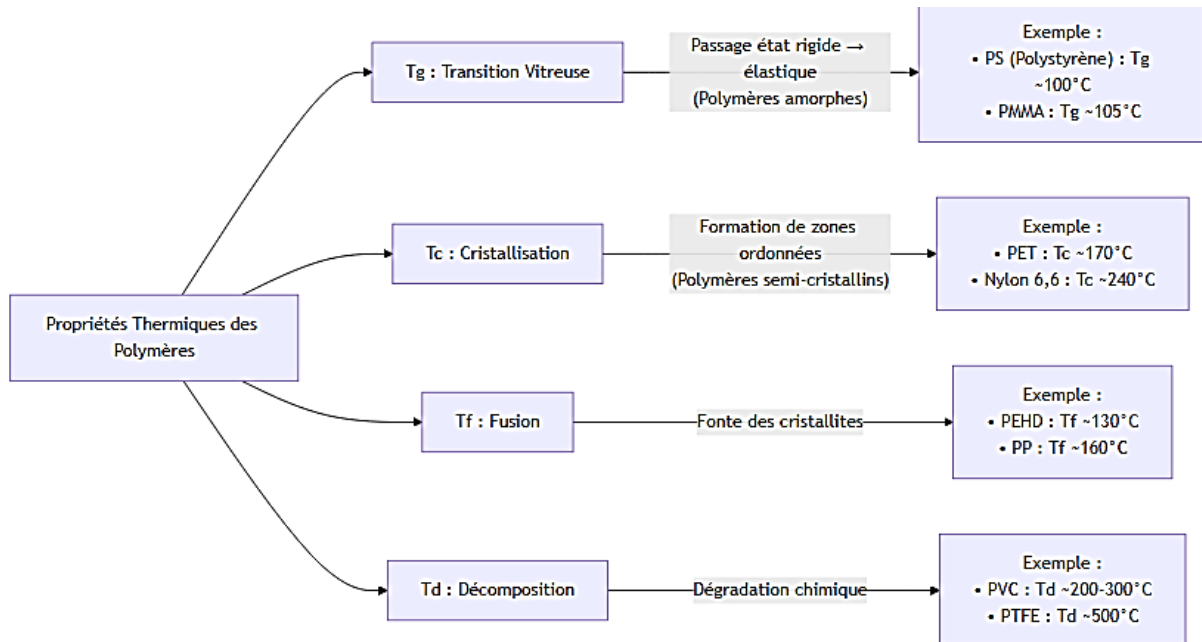


Figure I- 4 : Diagramme de transition thermique des polymères

Les propriétés thermiques des polymères sont principalement régies par plusieurs températures clés :

- **Tg** : Température de transition vitreuse, où un polymère amorphe passe d'un état rigide à un état caoutchouteux.
- **Tf** : Température de fusion des zones cristallines pour les polymères semi-cristallins.
- **Tc** : Température de cristallisation, liée à la réorganisation structurale.
- **Td** : Température de décomposition thermique.

L'ordre général est :

$$Tg < Tc < Tf < Td$$

La réponse mécanique d'un polymère varie fortement selon sa température d'utilisation, en particulier pour les thermoplastiques semi-cristallins [12][13].

### I.1.4. Applications des polymères :

Les polymères sont aujourd'hui omniprésents dans les objets du quotidien. Grâce à leur légèreté, leur résistance mécanique, leur résistance chimique et leur facilité de mise en forme, ils ont souvent remplacé les matériaux naturels dans de nombreux domaines. Les principales familles de polymères industriels et leurs applications typiques sont présentées dans le tableau ci-dessous [13].

**Tableau I- 1:** Exemples d'applications industrielles des principales familles de polymères

Famille de polymères	Applications principales
PVC (Polychlorure de vinyle)	Tuyaux, pièces rigides, films d'étanchéité, revêtements de sol
PE (Polyéthylène)	Emballages souples, sacs plastiques, pièces moulées
PP / PS (Polypropylène / Polystyrène)	Fibres textiles, emballages alimentaires, boîtiers, éléments rigides
Polyesters saturés	Cosmétiques, peintures, vernis, revêtements
Polyesters insaturés	Fibres textiles, films plastiques, composites
PU (Polyuréthanes)	Mousses, isolants thermiques, adhésifs, revêtements souples
Élastomères (dont caoutchouc naturel)	Pneumatiques, joints, gaines isolantes, semelles de chaussures

## I.2. Présentation des gels

Les gels sont formés essentiellement de polymères dissous dans des solvants.

### I.2.1. Définition d'un gel

Le gel est un état particulier de la matière, situé entre le liquide et le solide. Il s'agit d'une solution ou d'une suspension colloïdale ayant subi une transformation physique ou chimique, conduisant à un état semi-solide tout en retenant une grande quantité de solvant dans sa structure [14]. Les gels présentent un aspect doux et humide, et bien qu'ils ressemblent à des solides, ils peuvent subir de grandes déformations sans rupture. Ils sont constitués d'au moins deux composants [15] :

- Le gélifiant : c'est la substance solide qui forme le squelette du gel. Il crée une sorte de filet ou réseau qui maintient le gel en place.

- Le solvant : c'est le liquide (souvent de l'eau) qui est retenu à l'intérieur du réseau formé par le gélifiant. Il donne au gel sa texture douce et humide. Une illustration d'un gel typique est présentée ci-dessous dans la (Figure I.5)



**Figure I- 5:** Texture d'un gel

### **I.2.2. Classification des gels**

Les gels peuvent être classés selon différents critères, liés à la nature du solvant, au type de polymère de constitution, au mécanisme de réticulation ou encore à la taille des pores. Cette diversité de classification reflète la grande variété de gels rencontrés en recherche et en industrie. Le Tableau I. 2 présente les principales catégories de gels.

Tableau I- 2: Classification des Gels. [16]

Classification générale	Milieu de gonflement	Liquide	Hydrogel (eau), Organogel (solvant organique) ; Lyogel (solvant huileux) ; Alcoogel (alcool)
		Gaz	Xerogel ; Aérogel (air)
		Solide	Polymère - Gel polymère
	Polymère de constitution	Gel naturel	Gel de protéine ; Gel de polysaccharide
		Gel synthétique	Gel de polymère organique Gel de polymère inorganique
		Gel hybride	Polysaccharide, et polymère synthétique Polymère de protéine, et gel synthétique
Réticulation	Liaison covalente	-----	
	Interaction moléculaire	Interaction Coulombienne Liaison hydrogène Liaison de coordination	
Gels physiques et gels chimiques	Gels physiques	Tout processus physique qui favorise une association entre certains points des différentes chaînes d'un polymère peut conduire à un gel. Les connexions, appelées nœuds de réticulation ne sont pas permanentes.	
	Gels chimiques	Ils sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs.	
Microgels et macrogels	Microgels	Constitués de particules de gel qui gonflent dans le bon solvant.	
	Macrogels	Gels avec des tailles de pores plus grandes que celles des gels de polymère gonflés d'une manière homogène mais plus petites que la taille des pores dans une mousse de polymère	

Comme le montre ce tableau ci-dessus, plusieurs approches permettent de distinguer les gels :

- Selon le milieu de gonflement : on distingue les hydrogels (milieu aqueux), les organogels (milieu organique), les lyogels (milieu huileux), les alcogels (milieu alcoolique), les aérogels et xérogels (milieu gazeux ou solide).
- Selon le polymère constitutif : les gels naturels (protéines, polysaccharides), les gels synthétiques (polymères organiques ou inorganiques) et les gels hybrides (association de polymères naturels et synthétiques).
- Selon le mécanisme de réticulation : ils peuvent être formés par des liaisons covalentes (gels chimiques, irréversibles) ou par des interactions physiques (liaisons hydrogène, forces de Van der Waals, interactions électrostatiques), conduisant alors à des gels physiques réversibles.
- Selon la taille des particules et des pores : les microgels sont constitués de petites particules de gel gonflant dans le solvant, tandis que les macrogels possèdent des pores plus larges, mais inférieurs à ceux observés dans les mousses polymériques.

### I.2.3. Composition des gels

Les gels sont des systèmes dispersés formés d'un liquide structuré par un agent gélifiant. La concentration de ce gélifiant dépend de l'usage prévu du gel : par exemple, un gel lubrifiant contient généralement moins de polymère qu'un gel à usage dermatologique [19]. Outre l'agent gélifiant, les gels peuvent intégrer un ou plusieurs principes actifs, dissous ou dispersés dans la phase liquide. D'autres composants sont souvent ajoutés pour améliorer la stabilité, la texture ou la conservation du produit. Parmi eux, on retrouve :

- Des agents humectants (glycérol, propylène glycol, sorbitol),
- Des agents tampon pour ajuster le pH,
- Des conservateurs,
- Des agents chélatants,
- Ainsi que des parfums ou colorants [20].

On distingue deux grandes familles de gels selon la nature de leur phase liquide :

- **Les gels lipophiles (oléogels)** : constitués de paraffine liquide ou d'huiles végétales, ils sont gélifiés à l'aide de silice colloïdale ou de savons métalliques (zinc, aluminium).
- **Les gels hydrophiles (hydrogels)** : composés principalement d'eau, de glycérol ou de propylène glycol, ils utilisent comme agents gélifiants des polymères hydrosolubles tels que l'amidon, les dérivés cellulosiques, les carbomères (comme le Carbopol 940) ou encore les silicates d'aluminium et de magnésium [19].

### I.2.4. Les Gélifiants

En formulation pharmaceutique ou cosmétique, les agents gélifiants doivent être sûrs, inertes et compatibles avec les autres composants. Leur rôle est de donner au produit sa consistance gélifiée tout en maintenant la stabilité de la formulation [17].

#### a) Définition de la gélification

La gélification est un processus qui fait apparaître, au sein d'une solution, une phase solide qui s'organise pour constituer un réseau continu tridimensionnel qui emprisonnera le solvant. Cette phase solide peut être issue, par exemple, de réactions chimiques entre solutés, mais aussi de la déstabilisation d'un solvant ou de la précipitation d'un polymère en présence de non solvant. Ces deux dernières méthodes constituent en fait un cas particulier de la première pour laquelle les

étapes de formation et d'organisation des entités de fortes masses moléculaires (colloïde, macromolécule) sont distinctes. Comme la montre la figure suivante [21].

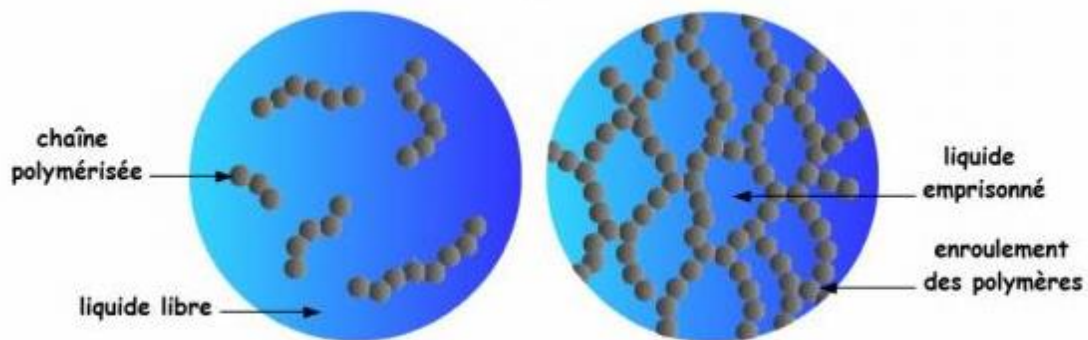


Figure I- 6 : schémas du fonctionnement de la gélification

### b) Classification des gélifiants

Les gélifiants peuvent être classés en trois grandes familles :

**Anioniques** : comme les carbomères, l'alginate ou la carboxyméthylcellulose.

**Cationiques** : comme le chitosane.

**Non ioniques** : comme la gomme xanthane, l'agar-agar ou l'hydroxyéthylcellulose.

Le tableau ci-dessous (Tableau I-3) résume les gélifiants les plus couramment utilisés.

Tableau I- 3 : Agents gélifiants usuellement utilisés. [18]

Agent gélifiant	Caractéristiques	Type
<b>Carbopols</b>	- Poudre blanche - Odeur acétique - Insoluble dans l'eau - Forme colloïdal après dispersion dans l'eau - Hygroscopique - Stabilisant	<b>Dérivés anioniques</b>
<b>Alginate (de Sodium, de Calcium)</b>	- Poudre blanche - Inodore et sans saveur - Très soluble dans l'eau - Synthétisé à partir de l'acide alginique - Extrait d'algues brunes	<b>Dérivé anionique</b>
<b>Cellulose (carboxyméthylcellulose sodique)</b>	- Poudre blanche - Soluble dans l'eau	<b>Dérivés anioniques</b>
<b>Chitosane</b>	- Extrait de la coquille des crustacés	<b>Dérivé cationique</b>
<b>Gomme Agar gar</b>	- Très puissant gélifiant - propriétés laxatives - N'est pas digéré dans l'estomac et les intestins	<b>Dérivés non ioniques</b>
<b>Gomme Xanthane</b>	- Poudre blanchâtre inodore et insipide - Polyoside ramifié - Stable en milieu acide - Soluble dans l'eau - Insoluble dans l'alcool	<b>Dérivés non ioniques</b>
<b>Celluloses (hydroxyéthylcellulose)</b>	- Substance colloïdal - Possibilité d'être combiné à un autre polymère hydrosoluble non ionique - Emprisonnement de l'eau - Mauvaise dispersion	

### c) Exemples de gels

Les gels sont présents dans une grande diversité d'environnements et de secteurs d'application. On peut les regrouper selon leur origine : biologique, industrielle ou environnementale.

#### - Gels d'origine biologique

Certains organismes vivants produisent naturellement des gels pour se protéger ou interagir avec leur environnement :

- La bactérie *Xanthomonas campestris* sécrète un exopolymère, le xanthane, utilisé comme gélifiant industriel.

- Le phytoplancton produit des polymères à la surface des océans, formant un gel fragile jouant un rôle écologique dans la capture du CO<sub>2</sub>.
- Chez les animaux, les muqueuses sécrètent du mucus (gel à base de mucines) pour piéger poussières et microbes.
- Les hagfish (myxines) libèrent un gel fibreux comme moyen de défense.
- Certains aliments comme les yaourts, gelées ou confitures sont des gels alimentaires qui libèrent leur contenu sous contrainte [17].

#### - Gels d'origine industrielle

Les gels industriels sont conçus pour :

- Retenir des ingrédients actifs
- Résister à de faibles contraintes (gravité)
- Céder sous l'action mécanique (application, étalement)

Exemples :

- Gel pharmaceutique ou cosmétique : crème ou gel dermique à base de Carbopol 940.
- Peinture : gel fluide contenant pigments et épaississants, s'étalant sous l'effet du pinceau.
- Graisses lubrifiantes : gels huileux utilisés pour les mécanismes mobiles.
- Boues de forage : argiles dans l'eau/huile, qui se fluidifient sous contrainte mécanique. [17].

#### - Gels d'origine environnementale

Les stations d'épuration génèrent des gels en grande quantité sous forme de boues activées. Ces boues sont riches en bactéries entourées d'exopolymères. Lors du traitement, des ions métalliques favorisent la formation de floccs. Ces floccs retiennent fortement l'eau, formant des boues contenant jusqu'à 90 % de liquide, difficile à séparer de la matière sèche. Cette rétention excessive d'eau représente un défi majeur pour leur traitement et leur élimination [17].

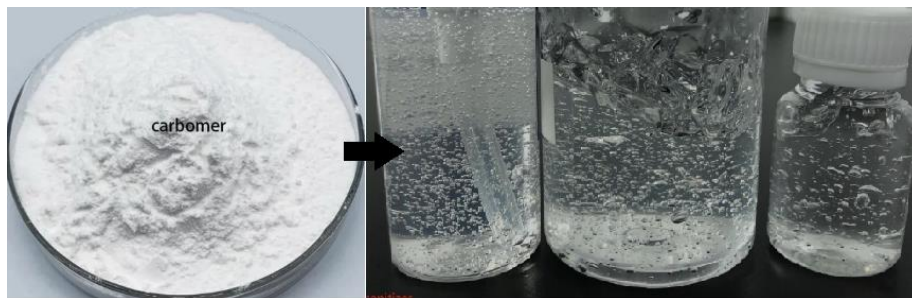
### I.2.5. Le Gel Carbopol

Les **carbomères**, connus sous le nom commercial de **Carbopol**, sont une famille de polymères synthétiques dérivés de l'acide acrylique. Ils sont obtenus par polymérisation de l'acide acrylique et réticulation à l'aide de composés tels que l'allyl éther de pentaérythritol ou l'allyl saccharose [18].

Ces polymères se présentent sous forme de poudres blanches, légères et hydrophiles, capables de se disperser dans l'eau et de former, après neutralisation, des gels transparents et stables. Leur particularité repose sur leur fort pouvoir gélifiant, qui leur permet de générer une viscosité élevée même à très faible concentration (0,1–1 % m/m) [19].

Les carbomères sont largement utilisés comme agents épaississants, stabilisants, émulsifiants et gélifiants

La figure ci-dessous montre un gel de Carbopol avant et après neutralisation



**Figure I- 7** : Représentation visuelle d'un gel de Carbopol avant et après neutralisation.

#### a) Origine et historique des carbomères

Les carbomères, commercialisés sous le nom de Carbopol, ont été mis au point pour la première fois dans les années 1950 par la société américaine BF Goodrich Company, pionnière dans le développement des polymères synthétiques. Leur création répondait au besoin de disposer de nouveaux agents épaississants et gélifiants capables de stabiliser les formulations aqueuses, d'améliorer leur viscosité et de garantir une bonne compatibilité avec divers composants, tels que les alcools, huiles [20].

Au fil des années, différents grades de carbomères ont été développés afin d'adapter leurs propriétés rhéologiques à des applications spécifiques : par exemple, le Carbopol 934 pour des gels opaques et fermes, le **Carbopol 940** pour des gels transparents et très visqueux, ou encore le Carbopol 1342 offrant une meilleure tolérance aux électrolytes [18].

Depuis les années 2000, la technologie et la production des carbomères ont été reprises par la société Lubrizol Advanced Materials, qui en assure aujourd'hui la fabrication et la commercialisation à l'échelle mondiale [18]. Grâce à leurs propriétés exceptionnelles (fort pouvoir gélifiant, transparence, stabilité), les carbomères se sont imposés comme des excipients de référence dans les domaines pharmaceutique, cosmétique et industriel.

**b). Classification des Carbopols**

Les Carbopol regroupent une large famille de polymères dérivés de l'acide acrylique, réticulés avec différents agents, et caractérisés par des viscosités variables après neutralisation.

Ils se distinguent principalement par :

- Leur type chimique : homopolymères, copolymères ou interpolymères ;
- Le solvant de polymérisation (éthylacétate, cosolvants, etc.) ;
- Leur viscosité intrinsèque à 0,5 % et pH 7,5 ;
- Leur tolérance aux électrolytes ;
- Leurs applications spécifiques (gels, crèmes, émulsions, formulations orales, etc.).

Le Carbopol 940 est l'un des polymères les plus utilisés grâce à sa viscosité élevée, qui permet la formulation de gels épais et clairs. [19]. Le tableau ci-dessous présente Caractéristiques et applications des principaux types de Carbopols.

**Tableau I- 4** : Caractéristiques et applications des principaux types de Carbopols

Nom	Type	Solvant de polymérisation	Viscosité (0,5 % à pH 7,5)	Tolérance électrolytes	Applications principales
Carbopo 1940	Homopolymère	Cosolvant (éthylacétate)	40 000 – 60 000 cP	Faible	Gels clairs, gels hydroalcooliques, crèmes
Carbopo 1980	Homopolymère	Cosolvant	40 000 – 60 000 cP	Faible	Gels cosmétiques, gels hydroalcooliques
Carbopo 1974P	Homopolymère	Éthylacétate	29 400 – 39 400 cP	Faible	Formulations orales, comprimés
Carbopo 11342	Copolymère	Cosolvant	3 000 – 7 000 cP	Élevée	Émulsions, lotions, systèmes contenant des électrolytes
Carbopo 171G NF	Homopolymère	Éthylacétate	4 000 – 11 000 cP	Faible	Comprimés à compression directe
Carbopo 1ETD 2020	Interpolymère	Cosolvant	47 000 – 77 000 cP	Moyenne à élevée	Formulations avec électrolytes, gels
Carbopo 1Ultraz 10	Homopolymère	Cosolvant	45 000 – 75 000 cP	Faible	Gels cosmétiques, dispersibilité améliorée

Le Carbopol 940 se présente généralement sous forme d'une poudre blanche légère, Comme illustré à la figure I-8, le Carbopol 940 se présente initialement comme une poudre blanche, puis forme après neutralisation un gel clair et stable.

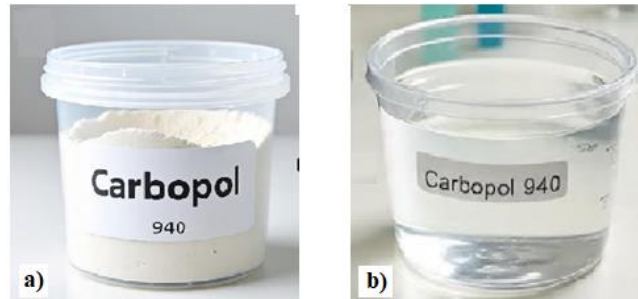


Figure I- 8 : Aspect du Carbopol 940

a) Sous forme de poudre et b) après dispersion/neutralisation formant un gel clair.

### c). Spécificités du Carbopol 940 par rapport aux autres Carbopols

Parmi les différents Carbopols disponibles, le Carbopol 940 se distingue par sa viscosité particulièrement élevée et sa capacité à former des gels clairs, épais et stables à faible concentration (0,1–1 % en masse). Ces caractéristiques en font l'un des polymères les plus utilisés en formulation pharmaceutique et cosmétique [19].

Comparativement :

- Le Carbopol 934 produit des gels fermes mais opaques, ce qui limite son usage dans les formulations nécessitant une transparence.
- Le Carbopol 941 génère des gels plus souples et fluides, adaptés aux lotions mais offrant une viscosité inférieure.
- Le Carbopol 1342, copolymère modifié, présente une meilleure tolérance aux électrolytes, ce qui permet son utilisation dans des émulsions ou formulations contenant des sels, mais sa viscosité reste beaucoup plus faible (3 000–7 000 cP à 0,5 %)
- Les grades modernes comme le Carbopol Ultrez 10 ou le Carbopol ETD 2020 sont conçus pour une facilité de dispersion et une meilleure stabilité en présence d'électrolytes, mais n'atteignent pas la même consistance que le Carbopol 940 [19].

En résumé, le Carbopol 940 combine deux avantages majeurs :

- Un fort pouvoir gélifiant à faible concentration, assurant la production de gels épais et stables.

- Une grande transparence, recherchée pour les gels cosmétiques et pharmaceutiques.

Ces spécificités expliquent son adoption massive dans la formulation des gels hydroalcooliques, des gels dermatologiques, ainsi que dans les crèmes et suspensions pharmaceutiques.

#### d) Domaine d'utilisation du gel Carbopol 940

Grâce à ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles (fort pouvoir gélifiant, transparence, biocompatibilité et bioadhésivité), le Carbopol 940 est largement utilisé dans divers domaines, principalement en cosmétique, en pharmaceutique et dans certaines applications biomédicales.

##### ➤ Applications en cosmétique et soins personnels

Le Carbopol 940 est utilisé comme **épaississant, gélifiant** et stabilisant dans de nombreuses formulations : lotions, crèmes, gels capillaires et gels hydroalcooliques [22]. Il améliore la texture, la viscosité et la stabilité des émulsions, tout en permettant la préparation de gels clairs et esthétiques, très recherchés dans le secteur cosmétique. Depuis la pandémie de COVID-19, son usage dans les **gels hydroalcooliques** s'est fortement accru, en raison de sa capacité à former des gels homogènes et agréables à l'application.

##### ➤ Applications pharmaceutiques

En pharmacie, le Carbopol 940 est utilisé pour ses propriétés **bioadhésives** et **contrôle de libération**. On le retrouve dans :

- Les **gels ophtalmiques** (collyres viscoélastiques),
- Les **gels transdermiques et dermatologiques**,
- Les **formes mucoadhésives** (orale, nasale, vaginale),
- Ainsi que dans les **suspensions orales** où il stabilise la distribution des particules actives [23].

Sa **non-toxicité** et sa bonne tolérance cutanée en font un excipient de choix dans des formulations sensibles, y compris pour les produits destinés aux enfants.

##### ➤ Applications biomédicales

Outre ses usages traditionnels, le Carbopol 940 est étudié dans le domaine biomédical comme système de délivrance de médicaments et de biomolécules. Ses propriétés de mucoadhésion et de formation de gels stables permettent d'améliorer la rétention des principes actifs au site

d'administration et d'en prolonger la libération. Des recherches portent également sur son utilisation dans les vaccins, les formulations d'ADN/ARN et les implants bios adhésifs [24].

### I.3. La Bentonite Purifiée

La bentonite est une argile naturelle reconnue pour ses propriétés de gonflement, d'adsorption et de stabilisation. Ces caractéristiques en font un matériau d'un grand intérêt dans de nombreux domaines, notamment en pharmacie et en cosmétique.

#### I.3.1. Définition et origine de la bentonite

Le terme *bentonite* provient du gisement de Fort Benton (Wyoming, États-Unis), où ce matériau a été identifié pour la première fois [25]. La bentonite renferme généralement plus de 75 % de montmorillonite, minéral découvert en 1847 près de Montmorillon (Vienne, France).

En Algérie, les principaux gisements économiquement exploitables se situent dans l'**Oranie** (ouest du pays), notamment la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à près d'un million de tonnes, et celle de Mostaganem (M'zila) avec environ deux millions de tonnes [25].

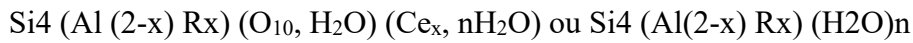
La bentonite est une argile d'origine volcanique, constituée principalement de montmorillonite, appartenant au groupe des smectites. Elle résulte de l'altération et de la transformation hydrothermale de cendres volcaniques riches en verre, processus conduisant à la néoformation de minéraux argileux. Sous sa forme brute, elle se présente comme une roche tendre et friable, de consistance proche du kaolin, douce et onctueuse au toucher. Sa couleur varie du blanc au gris, avec parfois une teinte jaunâtre. La figure I.9 est une image de la bentonite sous forme de poudre.



**Figure I-9** : La bentonite sous forme de poudre

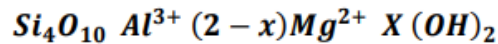
### I.3.2. Formule chimique et structure de la montmorillonite

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut s'écrire [26] :



Avec : • R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni • Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg

Sa composition chimique :



#### La structure de la montmorillonite :

La montmorillonite est constituée d'empilement régulier de feuillets cristallins, dont la distance de séparation est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques. De manière imagée, chaque feuillet peut être considéré comme composé d'une couche de composition voisine de l'alumine pris en sandwich entre deux couches de composition proche de la silice. L'épaisseur de chaque feuillet est de l'ordre de 1 nm, et les dimensions latérales peuvent varier de 300 Å à plusieurs microns.

Les feuillets sont liés entre eux par des forces de Van der Waals, régulées par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par les surfaces des feuillets [27].

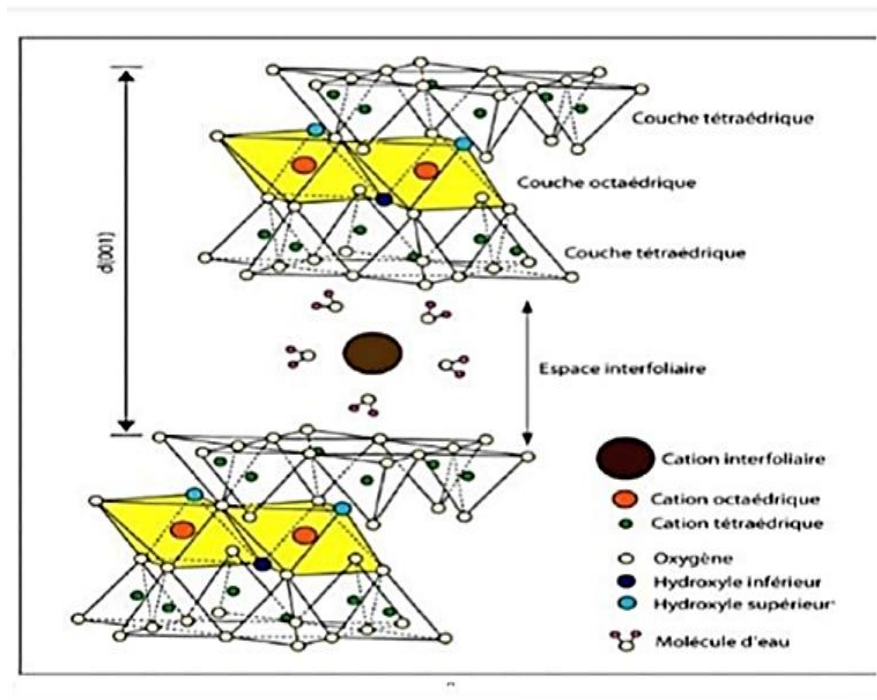


Figure I- 10: La structure de la montmorillonite (la bentonite).

### I.3.3. Types de bentonite

Une caractéristique fondamentale de la **montmorillonite**, constituant principal de la bentonite, est sa capacité à échanger ses cations interfoliaires avec ceux du milieu environnant. Dans la nature, les cations les plus couramment rencontrés sont le sodium ( $\text{Na}^+$ ) et le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), ce qui conduit à distinguer deux grandes catégories de bentonite [27] :

#### a) La bentonite sodique

Également appelée bentonite de Wyoming ou bentonite de l'Ouest, elle se caractérise par une teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  généralement supérieure à 2 %. Cette composition lui confère un fort pouvoir de gonflement, avec un indice compris entre 15 et 20. Grâce à cette propriété, elle est particulièrement utilisée dans la formulation de mastics pour l'enfouissement des déchets polluants dans les sols et dans la préparation des boues de forage pétrolier.

#### b) La bentonite calcique

Aussi appelée bentonite du Sud, elle est la plus répandue. Contrairement à la bentonite sodique, elle présente une faible capacité de gonflement. Cependant, sa richesse en cations échangeables, notamment  $\text{Mg}^{2+}$ , lui confère une forte capacité d'adsorption, ce qui justifie son emploi dans la fabrication de terres décolorantes destinées à la purification de diverses huiles.

#### c) La bentonite purifiée

La bentonite purifiée est obtenue à partir de bentonite brute (sodique ou calcique) par des procédés physiques et/ou chimiques visant à éliminer les impuretés minérales (quartz, feldspaths, calcite) et à enrichir la fraction en montmorillonite. Cette purification permet d'améliorer ses propriétés physico-chimiques, notamment :

- Une surface spécifique plus élevée,
- Une capacité de gonflement renforcée,
- Une stabilité accrue dans les suspensions colloïdales.

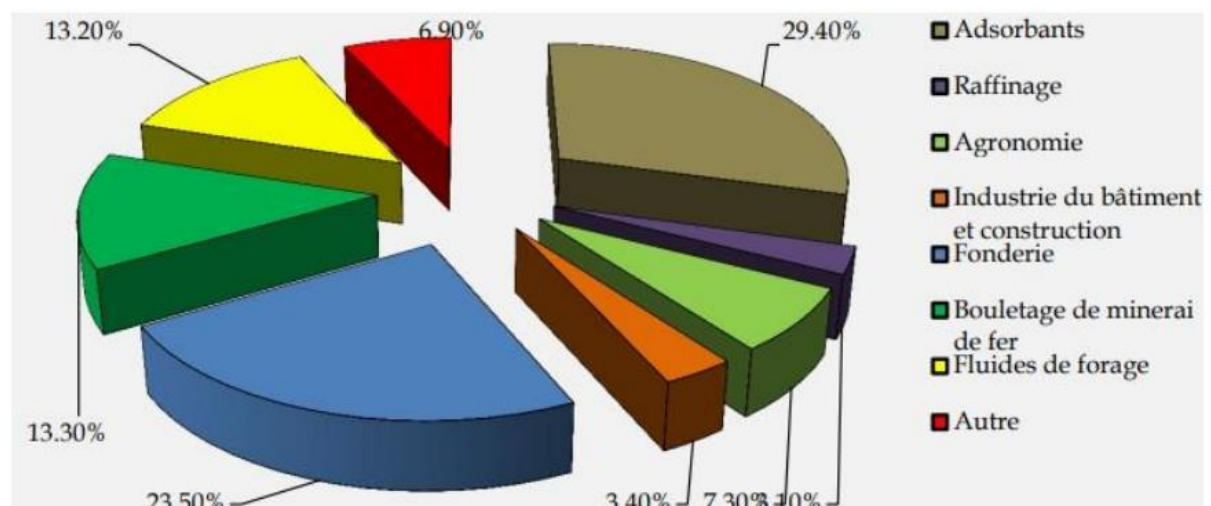
Grâce à ces caractéristiques, la bentonite purifiée trouve des applications privilégiées dans les domaines pharmaceutique et cosmétique (agents stabilisants et épaississants dans les gels et crèmes), ainsi que dans le traitement des eaux et la formulation de matériaux à usage spécifique [27].

### I.3.3. Applications générales de la bentonite

Les propriétés physicochimiques de la bentonite sont exploitées dans de nombreux domaines d'application [28] :

- Protection de l'environnement : barrière d'étanchéité pour les déchets et agents adsorbants de polluants.
- Forage pétrolier et minier : composant principal des boues de forage grâce à sa viscosité et sa thixotropie.
- Industrie céramique : liant et agent plastifiant dans la fabrication de pièces réfractaires et céramiques.
- Peintures et revêtements : agent de suspension et stabilisant.
- Agroalimentaire : additif utilisé comme agent clarifiant et stabilisant.
- Décoloration des huiles et graisses : par adsorption des pigments et impuretés.
- Raffinage du pétrole : comme catalyseur ou support de catalyse.
- Industrie papetière et du ciment : additif améliorant la cohésion et la plasticité.
- Traitement des eaux usées : adsorption des métaux lourds et des polluants organiques.

La figure I.11 présente un secteur d'utilisation de la bentonite en industrie.



**Figure I- 11** : Domaines industriels d'utilisation des bentonites [29]

**Conclusion**

Le Carbopol 940 est un polymère synthétique reconnu pour ses excellentes propriétés gélifiantes, même à faible concentration. Grâce à sa viscosité élevée, sa stabilité et sa compatibilité avec divers actifs, il est largement utilisé dans les domaines pharmaceutique, cosmétique, biomédical et industriel. Sa polyvalence en fait un ingrédient de référence pour la formulation de gels performants et stables.

La bentonite purifiée constitue un matériau d'une grande importance scientifique et technologique, en raison de ses propriétés exceptionnelles de gonflement, d'adsorption et de stabilisation. Dans ce travail, son intégration aux formulations gélifiées à base de Carbopol 940 se justifie pleinement, car elle permet d'améliorer la viscosité, de renforcer la stabilité des systèmes et d'introduire des propriétés thixotropiques recherchées dans les applications pharmaceutiques et cosmétiques.

# **CHAPITRE II**

## **Introduction à la rhéologie**

**Introduction**

La rhéologie est la science qui étudie la déformation et l'écoulement des matériaux sous l'effet de forces. Elle concerne aussi bien les liquides que les solides mous. Très utilisée dans l'industrie, elle permet d'améliorer la fabrication, le transport et la qualité des produits. Ce chapitre a pour objectif de présenter les fondements de la rhéologie et d'explorer ses principales applications industrielles.

**II.1. Définition de la rhéologie**

La rhéologie est une science qui se situe à l'interface entre la mécanique des fluides et la résistance des matériaux, en s'intéressant aux systèmes dont le comportement est intermédiaire entre un solide élastique (hookéen) et un fluide visqueux (newtonien) [30].

Ces matériaux dits matière molle (soft matter) incluent des substances comme les gels, suspensions, polymères, mousses, ou cristaux liquides, qui présentent une structure facilement déformable. La rhéologie permet ainsi de caractériser leurs propriétés mécaniques complexes et de modéliser leur réponse aux sollicitations [31].

**II.1.1. Historique de la rhéologie :**

Le terme « rhéologie », dérivé du grec (ῥεῖν), signifiant « s'écouler », a été proposé en 1928 par Eugene C. Bingham, qui la définit comme « la science qui analyse les déformations et l'écoulement de la matière » [30].

La rhéologie s'est développée pour combler les limites des théories classiques de l'élasticité et de la mécanique des fluides, inadaptées à la description de nombreux matériaux aux comportements intermédiaires, comme les suspensions, émulsions, pâtes, polymères ou boues [32].

Face à ces besoins scientifiques, la rhéologie s'est constituée en discipline structurée dès la fin des années 1920. En 1929, la Society of Rheology a été fondée pour encourager les recherches dans ce domaine émergent.

En 1948, cette société a créé la Médaille Bingham, en hommage à Eugene C. Bingham, afin de récompenser les contributions majeures à la discipline. Cette distinction, aujourd'hui prestigieuse, témoigne de l'importance croissante de la rhéologie dans les sciences physiques et industrielles. La Figure II.1 présente Eugene C. Bingham (à gauche) et Markus Reiner (à droite),

Figures pionnières de la rhéologie moderne. Reiner aussi a largement contribué au développement théorique de la discipline [33].



**Figure II- 1:** Des hommes qui ont marqués la Rhéologie [33]  
Eugene C. BINGHAM (à gauche) et Markus REINER (à droite)

**II.1.2. Domaine d’application de la rhéologie**

La rhéologie trouve de nombreuses applications dans divers domaines

**a) Rhéologie et aliments :**

Dans le domaine agroalimentaire, la rhéologie permet d’ajuster la texture des produits en fonction des attentes des consommateurs. Elle influence des propriétés telles que le moelleux, la fluidité, la fermeté ou le croquant, essentielles pour l’expérience en bouche. (Figure II.2) [34].



**Figure II- 2 :** Certain paramètres rhéologiques pris en considération lors de la production d’un aliment. [34]

**b) Stockage des produits :**

La rhéologie joue un rôle clé dans la préservation de la qualité des produits pendant le stockage. Elle permet d'anticiper les évolutions de texture, d'assurer la stabilité des formulations et de prolonger leur durée de vie [34]. Par exemple elle permet d'éviter le dépôt des particules solides au fond, comme dans certains jus de fruits non homogénéisés, ou la séparation de phases dans une crème cosmétique laissée à température ambiante.

**c) Rhéologie des produits cosmétiques et pharmaceutiques :**

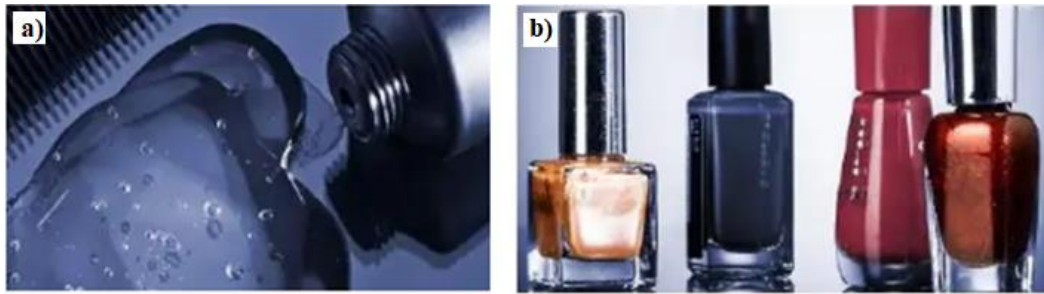
Les propriétés rhéologiques des produits cosmétiques et pharmaceutiques sont essentielles à chaque étape de leur cycle de vie : formulation, fabrication, conditionnement, remplissage, stockage, mais aussi utilisation finale. Elles influencent directement le comportement à l'application (étalement, adhérence), la stabilité au repos, et même la perception sensorielle par l'utilisateur. Par exemple [34] :

- La facilité d'étalement d'une crème sur la peau dépend de sa viscosité et de son comportement sous cisaillement ;
- L'adhérence du dentifrice à la brosse après extrusion est contrôlée par ses propriétés viscoélastiques ;
- La conservation d'un sirop ou d'un gel médicamenteux repose sur sa stabilité rhéologique.

Dans l'industrie cosmétique, la formulation repose souvent sur l'ajustement fin de la rhéologie. Deux exemples illustrent ce principe :

- Un gel coiffant efficace doit offrir une bonne tenue, résister à l'humidité et rester agréable au toucher, sans effet collant.
- Un vernis à ongles combine une viscosité suffisante pour éviter les coulures, tout en restant assez fluide pour bien se répartir et lisser les traces de pinceau.

La Figure II.3 montre deux produits cosmétiques (gel coiffant et vernis) dont la rhéologie conditionne les performances d'application [34].



**Figure II- 3:** Produits conditionnés par la rhéologie lors de leurs productions

a) Gel coiffant et b) vernis à ongles [34].

Outre les domaines alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques, la rhéologie intervient dans de nombreux autres secteurs industriels et scientifiques :

- Le génie civil, pour le contrôle de la consistance des bétons frais et la mise en forme du verre fondu.
- La transformation des matériaux, dans des procédés comme l'injection, l'extrusion, le laminage ou le forgeage des polymères et des métaux.
- La géophysique, pour étudier les phénomènes d'écoulement de la lave, du magma ou les glissements de terrain.
- La géomécanique, pour comprendre le comportement des fondations soumises à des sollicitations mécaniques dans le sol.
- L'agronomie, pour analyser la résistance des fruits et légumes à l'écrasement.
- La médecine, pour modéliser le comportement du sang et l'hémodynamique dans les vaisseaux [34].

## II.2. Notions de base de la rhéologie :

Avant d'aborder en détail les lois et modèles de la rhéologie, il est essentiel de définir quelques notions fondamentales qui permettent de décrire le comportement des matériaux soumis à des contraintes mécaniques. Ces notions fondamentales, telles que l'élasticité, la plasticité et la viscosité, constituent les piliers de l'analyse rhéologique [35].

### II.2.1. Élasticité des matériaux

Un matériau est dit élastique s'il retrouve sa forme initiale après suppression de la contrainte appliquée. Ce comportement est typique des solides comme les métaux ou les polymères dans leur domaine élastique. En revanche, un fluide ne possède pas cette propriété : lorsqu'une contrainte est appliquée, il s'écoule et ne reprend pas sa forme initiale une fois la contrainte levée.

### II.2.2. Plasticité des matériaux

Certains matériaux ne commencent à s'écouler qu'à partir d'une contrainte seuil. En dessous de cette valeur, ils se comportent comme des solides (élastiques ou rigides) ; au-dessus, ils s'écoulent comme un fluide. Ce comportement est observé par exemple dans les pâtes ou les gels dits « plastiques ».

### II.2.3. Viscosité des matériaux

La viscosité mesure la résistance à l'écoulement d'un fluide. Elle correspond à la contrainte nécessaire pour produire un certain taux de déformation ou de glissement entre couches de fluide. Une viscosité élevée signifie un fluide plus "épais" (comme le miel), alors qu'une viscosité faible indique un fluide plus liquide (comme l'eau). La viscosité dynamique est la forme la plus courante utilisée en rhéologie [35].

Lorsqu'un fluide s'écoule, les couches adjacentes glissent les unes par rapport aux autres, mais à des vitesses différentes en raison des forces d'interaction moléculaires. Cela crée un profil de vitesse : la vitesse du fluide varie selon la distance  $z$  par rapport au plan fixe [37].

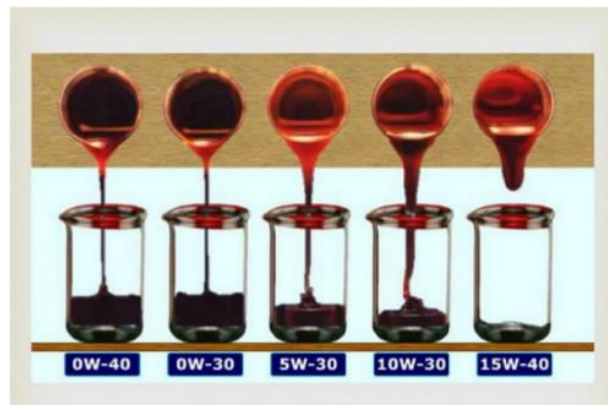


Figure II- 4: Illustration visuelle de la viscosité [37].

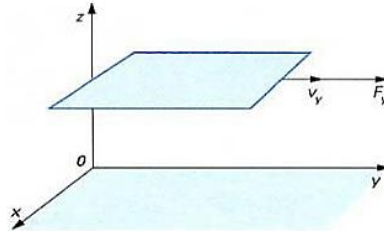
#### a). Contraintes de cisaillement

Lorsqu'un fluide est soumis à une force tangentielle, il peut être modélisé comme un empilement de couches parallèles glissant les unes sur les autres. Comme illustré dans la Figure II.5). Cette interaction génère des forces internes de friction, responsables de la résistance à l'écoulement.

La contrainte de cisaillement, notée  $\tau$ , est une grandeur fondamentale de la rhéologie. Elle se définit comme le rapport entre la force tangentielle appliquée ( $F$ ) et la surface de contact ( $A$ ) sur laquelle elle agit :

$$\tau = F/A. \quad (\text{II.1})$$

Elle s'exprime en Pascals (Pa) et permet de quantifier l'intensité de l'effort nécessaire pour faire glisser les couches de fluide [36].



**Figure II- 5:** Force s'exerçant sur une lame liquide [36].

### b) La déformation et la vitesse de cisaillement :

Lorsqu'un fluide est soumis à une force tangentielle, sa déformation peut être représentée par le glissement de couches fluides parallèles. Ce cas simple correspond à un cisaillement plan entre deux plaques : l'une fixe, l'autre en mouvement à une vitesse  $v$ . Comme illustre sur la (Figure II.6).

Le gradient de vitesse, ou vitesse de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ), mesure la variation de vitesse entre les couches de fluide divisée par leur distance verticale  $z$ . Il s'exprime en  $s^{-1}$  :

$$\dot{\gamma} = v/z \quad (\text{II.2})$$

Cette valeur dépend à la fois de la vitesse de déplacement de la plaque mobile et de l'épaisseur du fluide cisailé. Ainsi, une fine couche ( $z$  faible) permet d'atteindre des taux de cisaillement élevés, même pour une vitesse modérée.

Dans le cas d'un écoulement laminaire, la contrainte de cisaillement  $\tau$  est proportionnelle au gradient de vitesse, selon la loi de Newton

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \quad (\text{II.3})$$

Où  $\eta$  est la viscosité dynamique du fluide. Cette relation constitue la base du comportement des fluides newtoniens [38].

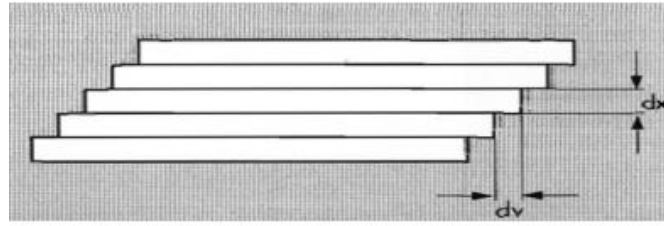


Figure II- 6: Écoulement laminaire sous la forme de couches de fluide [39]

**c) Viscosité dynamique- Loi de Newton :**

C'est la résistance d'un fluide à l'écoulement lorsqu'il est soumis à une contrainte. Elle mesure la force nécessaire pour faire glisser une couche de fluide par rapport à une autre.

Considérons deux couches contiguës distantes de dz. (Figure II-7)

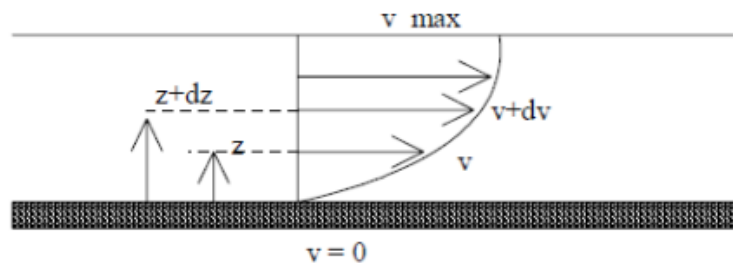


Figure II- 7: Expérience de la plaque [40].

La force de friction, qui agit à la surface de contact entre ces deux strates, résiste au déplacement d'une couche par rapport à l'autre. Elle est en rapport proportionnel à la variation de vitesse des couches, soit dv, et à leur surface S, et inversement proportionnelle à dz :

$$F = \eta S \frac{dv}{dz} \tag{II.4}$$

Le coefficient de viscosité dynamique du fluide est représenté par le facteur de proportionnalité  $\eta$  [41].

Tableau II-1 illustre les valeurs de viscosité de diverses substances [40].

Tableau II- 1 : Quelques valeurs de la viscosité de substances

Matériaux	Viscosité (Pa.S)
Air	$10^{-5}$
Eau	$10^{-3}$
Huile d'olive	$10^{-1}$
Glycérine	1
Polymères fondus	$10^3$
Bitume	$10^8$

#### d) Viscosité cinématique

La viscosité cinématique ( $\nu$ ) est le rapport entre la viscosité dynamique  $\eta$  et la masse volumique  $\rho$  du fluide :

Ce coefficient est défini par la relation :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{II. 5})$$

Où  $\rho$  est la masse volumique du matériau.

Elle caractérise la facilité d'un fluide à s'écouler, en tenant compte de sa densité, indépendamment des contraintes extérieures. Son unité est le  $\text{cm}^2/\text{s}$  encore appelée stokes (St) dans le système CGS, et le  $\text{m}^2/\text{s}$  dans le système SI.[42].

#### e) Paramètres influençant la viscosité

La viscosité d'un fluide dépend principalement de deux paramètres physiques : la pression et la température [43].

##### ➤ Effet de la pression

- Pour les liquides, l'effet de la pression est généralement faible voire négligeable, sauf à très haute pression.

- Pour les gaz, une augmentation de la pression entraîne une légère augmentation de la viscosité, en raison d'une plus grande fréquence des collisions moléculaires.

##### ➤ Effet de la température

La température a un effet opposé selon qu'il s'agisse d'un liquide ou d'un gaz :

- Pour les gaz, la viscosité augmente légèrement avec la température, car les molécules acquièrent plus d'énergie cinétique, ce qui augmente la friction interne.

- Pour les liquides, la viscosité diminue fortement lorsque la température augmente. Ce comportement suit généralement une loi exponentielle décroissante [43].

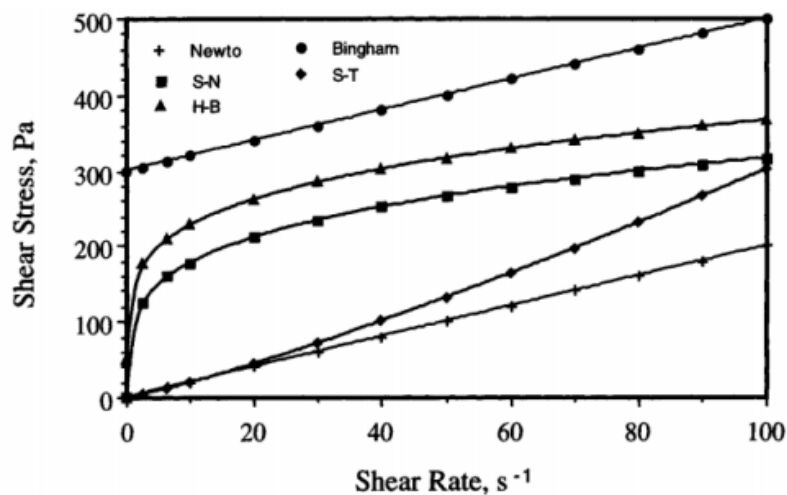
### II.3. Le comportement rhéologique des fluides

Les fluides ne réagissent pas tous de la même manière lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement. La relation entre la contrainte de cisaillement  $\tau$ , le taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$  et la viscosité  $\mu$  permet de caractériser leur comportement rhéologique.

Ces relations peuvent être représentées graphiquement sous forme de rhéogrammes, qui tracent généralement :

- $\tau = f(\dot{\gamma})$  : contrainte en fonction du taux de cisaillement, où
- $\mu = f(\dot{\gamma})$  : viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Les rhéogrammes sont obtenues à l'aide de rhéomètres et permettent d'identifier la nature du fluide (Newtonien, non-Newtonien, plastique, etc.), on présente un rhéogramme sur la figure ci-dessous [44].

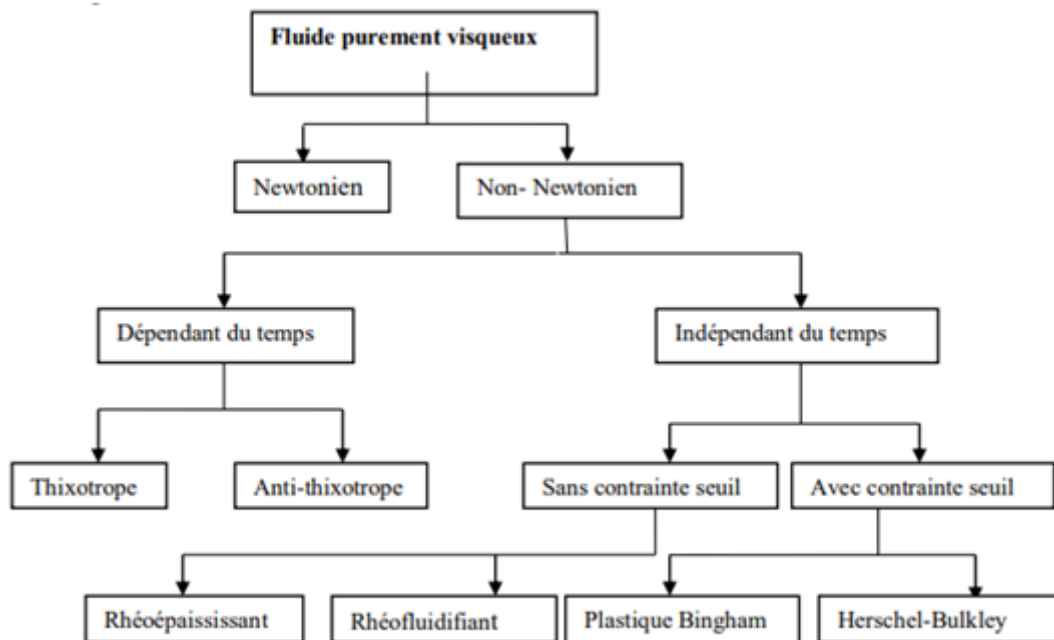


**Figure II- 8:** Rhéogramme représentant différents comportements rhéologiques. Newtonien (Newto), rhéofluidifiant (SN) et rhéoépaississant (S-T).

Certains aliments ont une limite d'élasticité qui doit être dépassée pour que l'écoulement se produise : Bingham et Herschel-Bulkley (H-B) [45].

La classification des fluides visqueux permet de distinguer les comportements rhéologiques selon leur dépendance au taux de cisaillement et au temps.

L'organigramme de la figure II.9 résume les principales familles : fluides newtoniens, non-newtoniens indépendants du temps et non-newtoniens dépendants du temps.



**Figure II- 9:** Classification des comportements rhéologiques

Les fluides se répartissent en :

- **Newtoniens** : viscosité constante, indépendante du taux de cisaillement.
- **Non-newtoniens dépendants du temps** : la viscosité évolue avec la durée d'application de la

contrainte (thixotropes : viscosité diminue ; anti-thixotropes ou rhéopexiques : viscosité augmente)

– **Non-newtoniens indépendants du temps** : la viscosité dépend du taux de cisaillement mais pas du temps. On distingue :

- fluides sans contrainte seuil : rhéofluidifiants (shear-thinning) et rhéoépaississants (shear-thickening) ;
- fluides avec contrainte seuil : modèles de Bingham et Herschel–Bulkley.

**II.3.1. Fluides Newtoniens**

Les fluides newtoniens ont un comportement simple : la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) augmente proportionnellement au taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ). Leur viscosité  $\eta$  reste constante, quelle que soit la vitesse d'écoulement :

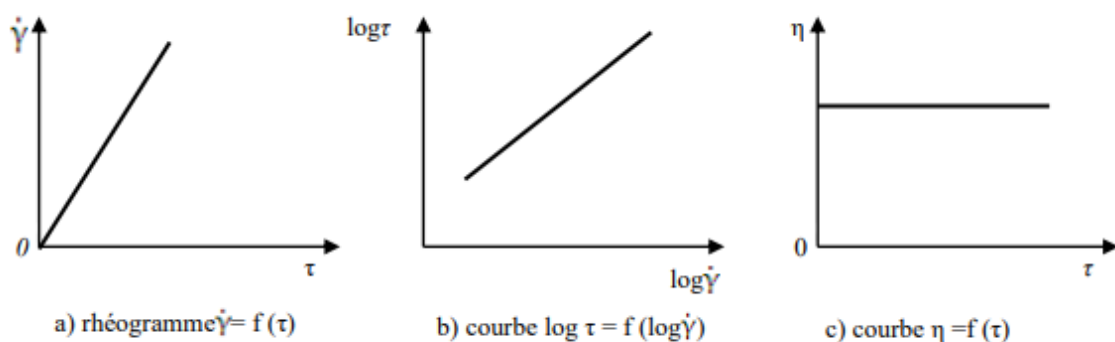
$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{II. 6}$$

Cela signifie que plus on agit sur le fluide, plus il s'écoule, et toujours de la même manière.

Sur les courbes :

- $\tau = f(\dot{\gamma})$  donne une droite qui passe par l'origine,
- $\eta = f(\tau)$  donne une ligne horizontale (car la viscosité ne change pas).

Parmi les exemples les plus courants, on trouve l'eau, l'alcool. La (Figure II.10) montre les diagrammes caractéristiques des fluides newtoniens. La contrainte est proportionnelle à la vitesse de cisaillement [46].



**Figure II- 10:** Diagrammes caractéristiques des fluides newtoniens [46].

### II.3.2. Les fluides non newtoniens

Les fluides non-newtoniens ont un comportement plus complexe que les fluides newtoniens. Leur viscosité change selon la vitesse à laquelle on les déforme. Elle n'est pas constante.

Dans ce cas, on parle de viscosité apparente, car elle dépend de la contrainte appliquée et de la vitesse de cisaillement.

On trouve ce comportement dans de nombreux produits comme :

Les yaourts et sauces (alimentation), Les pâtes de ciment, les boues de forage, et les polymères fondus.

On classe ces fluides non-newtoniens en deux grandes catégories [47] :

- Ceux dont le comportement ne change pas avec le temps (ex : gel coiffant, ketchup),
- Ceux dont le comportement change avec le temps (ex : peintures, argiles).

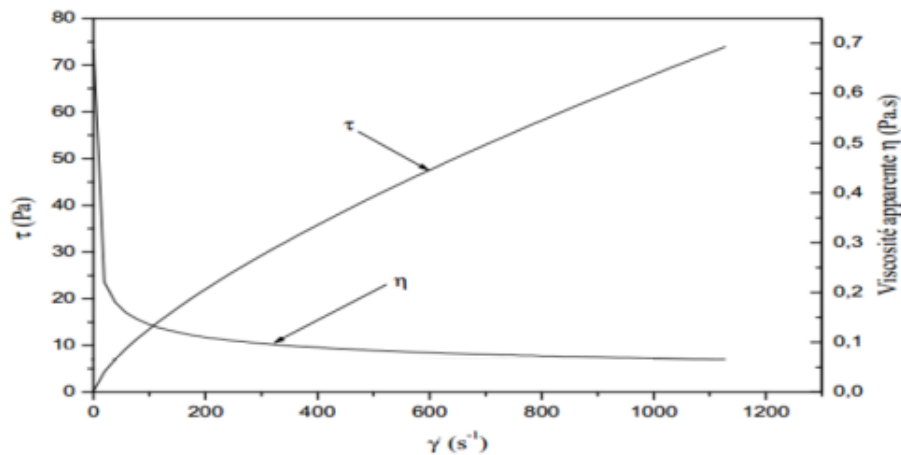
### II.3.3. Fluides non newtoniens indépendants du temps (sans hystérésis) :

Ce genre de fluide se définit par un comportement indépendant du temps, et ce, pour toute vitesse de déformation. Il existe une relation unique entre la contrainte de cisaillement  $\tau$  et le taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ).

En ce qui concerne la viscosité de cisaillement, on peut faire une classification assez approximative de ces fluides en trois catégories.[47].

#### ➤ Fluides rhéofluidifiants (shear thinning) :

Il se pourrait que ce soit le comportement de fluide non-newtonien indépendant du temps le plus couramment observé dans l'ingénierie. On note une diminution progressive de la viscosité apparente avec l'accroissement du niveau de cisaillement. La Figure II.11 montre la variation de la contrainte de cisaillement et de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour un fluide rhéofluidifiant [48].



**Figure II- 11** : Contrainte de cisaillement et viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour un fluide rhéofluidifiant [48].

Dans de nombreux fluides alimentaires, à l'état de repos, les particules sont désorganisées, ce qui crée une forte résistance à l'écoulement (viscosité élevée). Lorsque le cisaillement augmente, ces particules s'alignent dans le sens de l'écoulement, ce qui facilite leur glissement et diminue la viscosité.

Ce phénomène, appelé rhéofluidification, est généralement réversible : une fois le cisaillement arrêté, le fluide retrouve progressivement sa viscosité initiale.

On observe ce comportement dans de nombreux produits comme les cosmétiques ou les produits d'hygiène. [49].

#### ➤ Fluides rhéoépaississants (shear thickening)

Contrairement aux fluides rhéofluidifiants, leur viscosité apparente s'accroît avec la contrainte de cisaillement ; cependant, tout comme eux, ils peuvent aussi manifester une zone newtonienne au début et à la fin.

Ce phénomène est souvent observé dans les suspensions très concentrées en particules solides (comme l'amidon de maïs dans l'eau). Au repos, les particules sont proches, et le liquide entre elle joue un rôle de lubrifiant, mais quand on augmente la vitesse de cisaillement, les particules se déplacent plus rapidement, le liquide n'a plus le temps de bien les séparer et les frottements entre particules solides augmentent, ce qui fait monter la viscosité.

Ce comportement, appelé rhéoépaississant ou dilatant, se traduit par un rhéogramme dont la courbure est orientée vers le haut illustre ci-dessous [50].

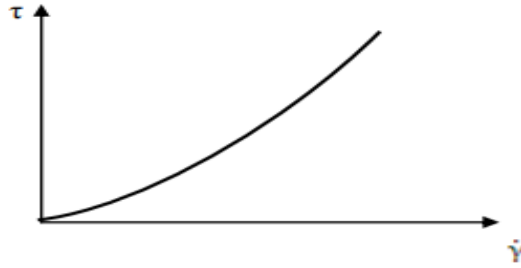


Figure II- 12 : Comportement d'un fluide épaississant.

➤ **Fluides plastiques :**

Ces fluides ne commencent à s'écouler qu'à partir d'un certain niveau de contrainte, appelé contrainte seuil. Tant que cette contrainte n'est pas atteinte, ils se comportent comme des matériaux solides. Une fois ce seuil dépassé, leur comportement devient similaire à celui d'un fluide newtonien ou d'un fluide dont la viscosité diminue avec le cisaillement (rhéofluidifiant).

**-Fluides plastiques idéals ou de Bingham :**

Dans le modèle de Bingham, le fluide reste solide jusqu'à une contrainte  $\tau_c$ , puis s'écoule avec une relation linéaire entre la contrainte et le taux de cisaillement : [50].

$$\tau - \tau_s = \eta_p \dot{\gamma} \quad (\text{II.7})$$

Où  $\tau_s$  est la contrainte seuil et  $\eta_p$  la viscosité plastique

Ce modèle est utilisé pour décrire des produits comme le dentifrice, la mayonnaise, ou certaines pâtes.

La Figure II.13 présente la courbe typique d'un fluide de Bingham. Le fluide commence à s'écouler uniquement après la contrainte seuil [50].

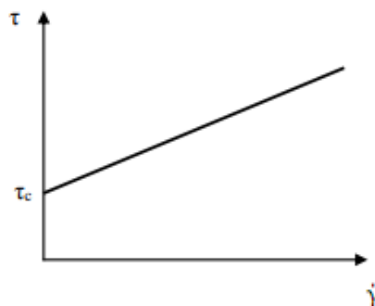


Figure II- 13: Comportement d'un fluide Bingham.

**- Fluides plastiques non idéals ou de Casson :**

Ces liquides ont aussi un point d'écoulement semblable aux fluides de Bingham, mais ils ne manifestent pas un comportement newtonien au-dessus de ce point. Leur écoulement est décrit par l'équation rhéologique ci-après :

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\eta_p \dot{\gamma}} \quad (\text{II.8})$$

On peut obtenir directement la viscosité  $\eta_p$  et la contrainte critique de seuil  $\tau_c$  à partir du pseudo-Rhéogramme en coordonnées bi-logarithmiques. Adapté notamment pour décrire les encres, le chocolat fondu ou certaines dispersions concentrées, comme illustré sur la figure II.14, courbe représentant un comportement d'un fluide de Casson [50].

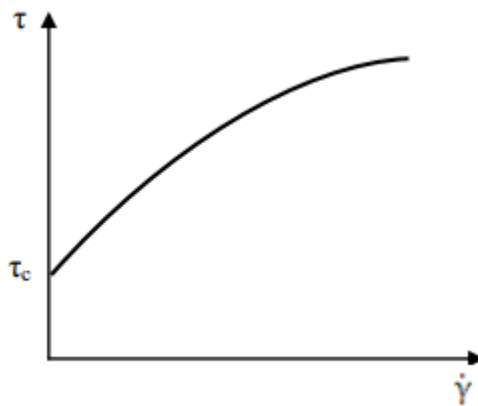


Figure II- 14 : Comportement d'un fluide de casson.

➤ **Fluides de Herschel-Bukley :**

Le modèle de Herschel–Bulkley est une extension du modèle de Bingham, utilisé pour décrire des fluides plastiques non linéaires.

Il combine une contrainte seuil  $\tau_c$  (comme Bingham), un indice de comportement  $n$  (comme dans la loi de puissance), et une consistance  $K$ .

Le comportement d'écoulement est décrit par l'équation :

$$\tau = \tau_c + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (\text{II.9})$$

Où :

$\tau_c$  est la contrainte seuil,

$K$  est le coefficient de consistance (Pa·s),

$n$  est l'indice d'écoulement,

$\dot{\gamma}$  est le taux de cisaillement.

Ce modèle est très flexible :

Si  $n = 1$ , on retrouve le fluide de Bingham.

Si  $\tau_c = 0$ , on retrouve la loi de puissance d'Ostwald.

Il est utilisé pour modéliser des fluides comme les gels, les boues de forage, les pâtes industrielles, ou certains laitiers de ciment.

Ils sont caractérisés par la rhéogramme de la Figure II.15 [51].

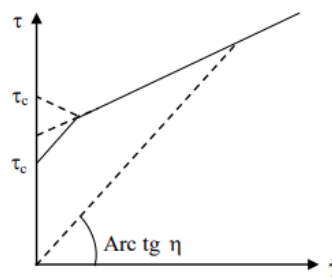


Figure II- 15: Rhéogramme d'un fluide de Herchel-Bulkley

#### II.3.4. Fluides non newtoniens dépendants du temps (avec hystérésis) :

Certains fluides non-newtoniens présentent un comportement qui dépend du temps : leur viscosité varie non seulement en fonction de la vitesse de cisaillement, mais aussi selon la durée d'application de ce cisaillement.

Ce phénomène se manifeste par la présence d'une **hystérésis** dans les courbes d'écoulement. Autrement dit, lorsque l'on trace un rhéogramme en augmentant progressivement la contrainte, puis en la diminuant, la courbe de retour ne coïncide pas avec la courbe de montée.[52].

Si les deux courbes se superposent : le fluide ne dépend pas du temps → pas d'hystérésis.

Si elles sont différentes : le fluide a un comportement dépendant du temps → présence d'hystérésis.

Ce type de comportement est courant dans les :

- Produits alimentaires (mayonnaise, sauces épaisses),
- Produits pharmaceutiques (crèmes, gels),
- Cosmétiques (lotions, shampoings).

Le choix de la méthode expérimentale est crucial pour détecter ces effets : la vitesse à laquelle on fait varier les contraintes influence fortement le résultat. Comme illustré par le rhéogramme

d'un fluide non newtonien dépendant du temps, figure II.16, rhéogramme d'un fluide non newtonien dépendant du temps [52].

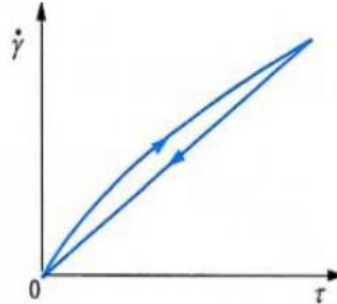


Figure II- 16 : Rhéogramme d'un fluide non newtonien dépendant du temps

On distingue deux catégories dans ce type de fluide :

**a) Fluide thixotropique**

Les fluides thixotropes présentent une viscosité qui se réduit au fil du temps lorsqu'une contrainte constante leur est imposée. Comme illustrée dans la Figure II-17.

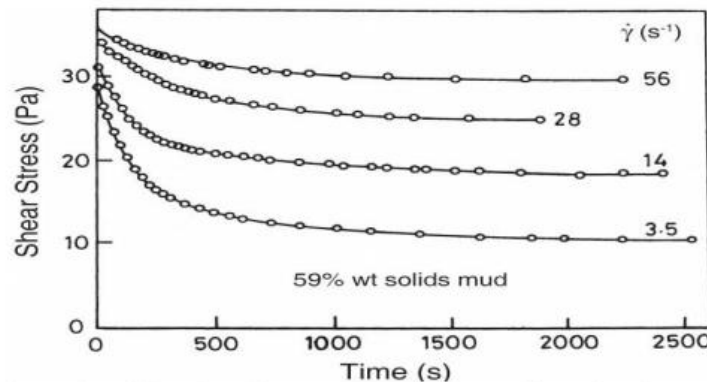
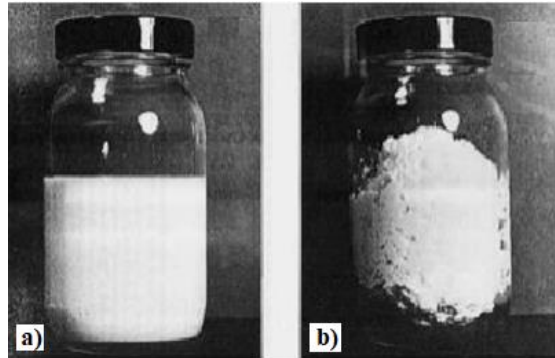


Figure II- 17: Données expérimentales typiques montrant un comportement thixotropique dans une suspension de boues rouges [53]

La thixotropie est un phénomène rhéologique d'une grande importance pour l'industrie. Elle peut être soit nuisible lorsqu'il s'agit de l'activation de dispositifs de pompage, soit désirée, car il pourrait être avantageux d'avoir un matériau qui se liquéfie lorsqu'il est manipulé et qui se renforce. Quand on le conserve ou qu'on le laisse au repos.[53]

### b) Fluides anti-thixotropiques

Contrairement aux fluides thixotropiques, les fluides anti-thixotropiques présentent une viscosité qui augmente avec le temps d'exposition à une contrainte  $\tau$  ou à une vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$ . Ces composés sont plutôt rares [52], comme le montre la figure ci-dessous.



**Figure II- 18 :** Comportement d'un fluide anti-thixotrope :  
(A) Au repos et (B) après une forte agitation [52].

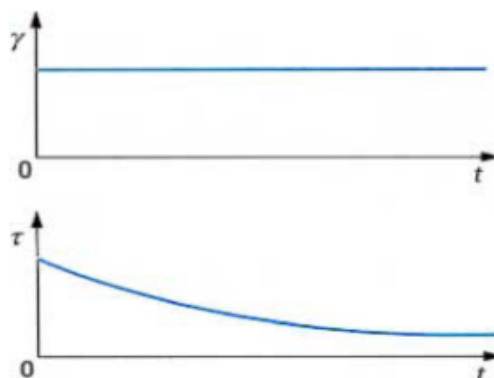
#### II.3.5. Les fluides viscoélastiques :

Un matériau viscoélastique est un fluide qui présente simultanément des caractéristiques visqueuses et élastiques, ces caractéristiques étant fonction de la durée pendant laquelle la déformation ou la contrainte est appliquée.

L'approche la plus élémentaire concernant un fluide viscoélastique consiste à cumuler les contraintes d'origine élastique et celles d'origine visqueuse, la Figure II-19 montre la Relaxation d'un corps viscoélastique [52] :

$$\tau = \tau_{\text{élast}} + \tau_{\text{visco}} = E \cdot \gamma + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{II. 10})$$

Où  $E$  est un module d'élasticité et  $\gamma$  est la déformation.



**Figure II- 19 :** Relaxation d'un corps viscoélastique [52].

## II. 4. Grandeurs caractéristiques en viscoélasticité

Pour caractériser un matériau viscoélastique, on utilise des tests en régime oscillatoire qui permettent de mesurer les grandeurs suivantes :

- $G'$  : Module de stockage, représente la partie élastique du matériau, c'est-à-dire l'énergie stockée pendant la déformation. Un  $G'$  élevé indique un comportement proche d'un solide [54].
- $G''$  : Module de perte, mesure la partie visqueuse du matériau, c'est-à-dire l'énergie dissipée sous forme de chaleur. Un  $G''$  élevé traduit un comportement plus liquide [55].
- $\tan \delta$  : Tangente de l'angle de phase, c'est le rapport  $G''/G'$ . Il indique si le matériau est plutôt élastique ( $\tan \delta < 1$ ) ou visqueux ( $\tan \delta > 1$ ) [54].

Ces grandeurs sont essentielles pour étudier la structure interne, la stabilité, ou encore la transition entre phase solide et liquide dans les gels, polymères ou dispersions.

Elles doivent être mesurées dans la Région de Viscoélasticité Linéaire (LVR), où les réponses sont stables et reproductibles [56].

### II.4.1. La Région de Viscoélasticité Linéaire (LVR)

La Région de Viscoélasticité Linéaire (LVR) est la plage de contrainte ou de déformation dans laquelle les propriétés viscoélastiques d'un matériau notamment les modules  $G'$ (stockage) et  $G''$  (perte) restent constantes, quelle que soit l'amplitude de la sollicitation [57].

Dans cette zone, le matériau répond de manière linéaire à la déformation, ce qui permet d'obtenir des mesures fiables et reproductibles des propriétés structurales internes [58].

Lorsque la contrainte dépasse la LVR, le comportement devient non linéaire, traduisant une altération ou rupture de la structure du matériau [59].

La LVR est généralement déterminée à l'aide d'un balayage d'amplitude, en faisant varier progressivement la contrainte ou la déformation imposée [55].

## II. 5. Description des principaux Rhéomètres

Le rhéomètre est un appareil qui mesure les propriétés rhéologiques des matériaux, comme la viscosité et le comportement sous contrainte. Il permet d'analyser comment un fluide ou un matériau se déforme ou s'écoule lorsqu'il est soumis à une contrainte bien contrôlée, entre deux surfaces solides. Ces surfaces peuvent être de différentes formes : (cylindriques, plane/plane ou corne/plane), [52].

### II.5.1. Les différentes géométries des rhéomètres rotatifs

Les rhéomètres rotatifs mesurent les propriétés d'écoulement en soumettant un échantillon à un cisaillement contrôlé entre deux surfaces. Selon la nature du matériau à tester (liquide, suspension, gel...), différentes géométries sont utilisées pour adapter la mesure aux conditions expérimentales.

Les principales géométries sont :

Cône-plan, Plan-plan, Cylindres coaxiaux (ou géométrie de Couette),

La figure II-20 montre Les différentes géométries utilisées dans les rhéomètres.

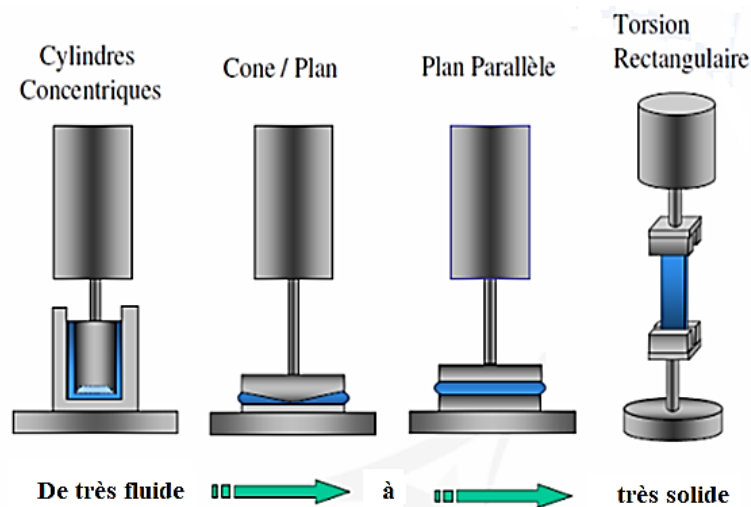


Figure II- 20: Les différentes géométries utilisées dans des rhéomètres rotatifs

### II.5.2. Deux grandes familles de rhéomètres

On distingue deux grandes familles de rhéomètres selon le paramètre qui est imposé au matériau

#### a) Les rhéomètres à contrainte imposée (*stress-controlled rheometers*)

Dans ce cas, on applique une contrainte mécanique (par exemple un couple de torsion) et on mesure la déformation ou la vitesse de cisaillement qui en résulte. Ce type d'appareil est particulièrement adapté pour étudier les matériaux très visqueux ou présentant une contrainte seuil (dentifrices, pâtes, boues, etc.).

#### b) Les rhéomètres à vitesse ou déformation imposée (*strain/rotation-controlled/rheometers*)

On impose une vitesse de cisaillement (ou un déplacement angulaire) et l'appareil mesure la contrainte correspondante. Ces dispositifs sont plus adaptés aux fluides peu visqueux ou aux solutions diluées.

Dans la pratique, de nombreux rhéomètres modernes combinent ces deux modes, permettant à l'opérateur de choisir selon la nature du fluide à caractériser et le type d'essai à réaliser [60].

## II.6. Géométrie des rhéomètres

Dans un rhéomètre rotatif, on appelle géométrie l'ensemble formé par le rotor (partie mobile) et le stator (partie fixe). Le rotor génère le cisaillement sur le liquide à analyser, tandis que le stator sert de support. Le fluide est placé dans l'espace compris entre les deux, appelé entrefer.

### II.6.1. Géométrie cône-plan :

La géométrie cône-plan, donnée dans la figure II.21, est très utilisée car elle permet d'obtenir un taux de cisaillement constant sur toute la surface du fluide, ce qui rend les mesures plus précises [60].

Le cône tourne au-dessus d'un plan fixe, avec un petit angle d'ouverture, généralement entre  $0,5^\circ$  et  $4^\circ$ . Ce faible angle permet un cisaillement uniforme, quelle que soit la distance au centre. Le cône est tronqué pour éviter tout contact avec le plan. La troncature doit être au moins 5 fois plus grande que le diamètre des particules du fluide pour éviter leur blocage pour limiter les risques, notamment dans les suspensions [60].

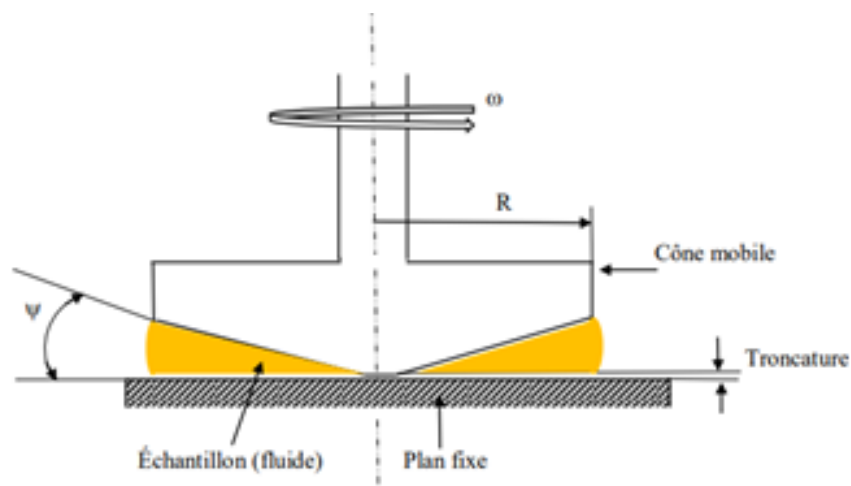


Figure II- 21: Rhéomètre type cône-plan [60].

Cette géométrie est idéale pour les liquides homogènes, mais pour les fluides très peu visqueux, d'autres configurations peuvent être préférées [60].

**Avantages de la Géométrie cône-plan :**

- Le taux de cisaillement est constant sur toute la surface, ce qui garantit une excellente homogénéité des mesures.
- Une petite quantité d'échantillon suffit, ce qui est utile lorsque le matériau est limité ou coûteux.

Il est possible de mesurer les contraintes normales générées lors de l'écoulement.[61]

**Inconvénients de la Géométrie cône-plan :**

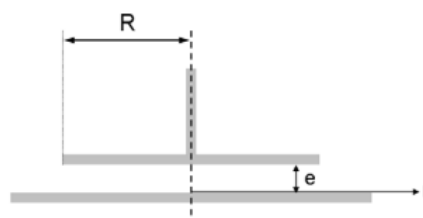
- La surface de contact entre l'échantillon et la géométrie est plus réduite que dans d'autres configurations.
- Il existe un risque de blocage de particules dans la zone de troncature ou dans l'entrefer, surtout pour les suspensions.
- Cette géométrie est parfois inadaptée aux matériaux fragiles comme certains gels, qui peuvent se fracturer localement au niveau de la troncature [62].

**II.6.2. Géométrie plan-plan :**

La géométrie plan-plan est utilisée en alternative au système cône-plan, notamment pour les suspensions et les gels [62]. Si la troncature du cône est inférieure à cinq fois le diamètre des particules, celles-ci risquent de se bloquer. Le matériau ne peut alors plus être considéré comme un milieu continu, et une géométrie plan-plan est préférable.

Dans le cas d'un gel, l'utilisation d'un plan-plan avec un entrefer adapté permet d'éviter les fractures autour de la troncature.

L'entrefer entre les deux plaques doit être choisi avec soin : il doit être au moins cinq fois supérieur au diamètre des particules, afin d'éviter tout blocage pendant l'essai, ce principe est illustré sur la Figure II.22, schéma de la géométrie plan-plan [62].



**Figure II- 22:** Schéma de la géométrie plan-plan [62]

Cette configuration présente plusieurs atouts pratiques :

**Avantages de la géométrie plan-plan :**

- Nécessite peu de liquide.
- Permet de mesurer la contrainte normale.
- L'entrefer est ajustable, ce qui facilite l'analyse des suspensions ou des matériaux fragiles.

#### Inconvénients de la géométrie plan/plan :

- Le taux de cisaillement n'est pas uniforme, ce qui peut générer un écoulement inhomogène.
- La surface de contact est réduite.

#### II.6.3. Géométrie de Couette :

La géométrie de Couette repose sur deux cylindres coaxiaux : un cylindre intérieur (rotor) et un cylindre extérieur (stator). Le fluide est contenu dans l'entrefer (petit espace) entre ces deux parois. Cette configuration permet d'imposer un cisaillement bien défini au fluide, comme représenté sur la Figure II-23. [62].

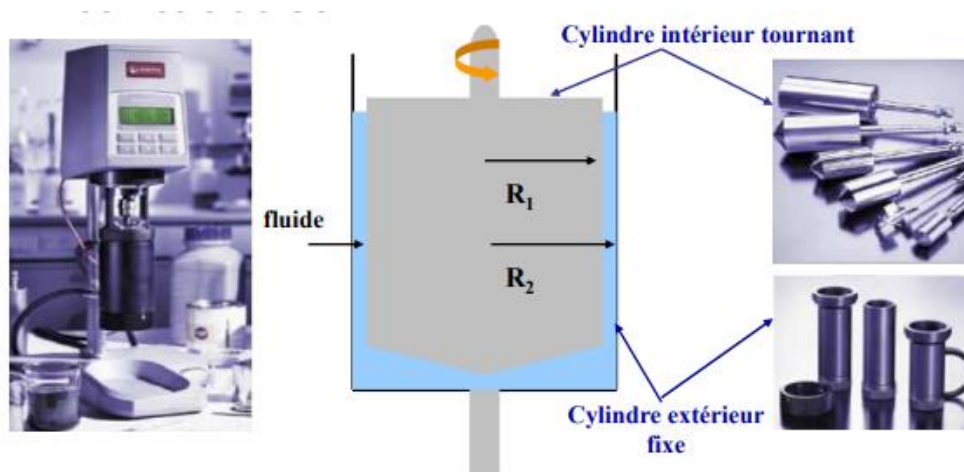


Figure II- 23: Rhéomètre de type Couette [62].

Cette géométrie est largement utilisée pour l'étude des fluides peu visqueux ou lorsque l'on souhaite maintenir l'échantillon en contact permanent avec la géométrie.

#### Avantages de la Géométrie de Couette :

- La grande surface de contact entre le liquide et la géométrie permet de mesurer des viscosités très faibles avec précision.
- Le liquide reste toujours en contact avec la géométrie, ce qui est un avantage par rapport aux géométries de type cône-plan ou plan-plan, où le liquide peut plus facilement être éjecté

latéralement à fort taux de cisaillement, ou mal adhérer à la surface plane, notamment s'il s'étale facilement.

### **Inconvénients de la Géométrie de Couette**

- Cette géométrie nécessite un volume important de liquide, ce qui peut être contraignant pour des échantillons rares ou coûteux.
- Elle ne permet pas de mesurer les contraintes normales associées à l'écoulement.
- Pour les suspensions non isodenses, il peut y avoir sédimentation ou crémage, ce qui fausse les mesures.[62].

### **Conclusion**

La rhéologie est une science essentielle pour analyser l'écoulement et la déformation des matériaux, qu'ils soient simples ou complexes. Elle combine des notions fondamentales, comme la viscosité ou la viscoélasticité, avec des outils précis tels que les rhéomètres.

Ce chapitre a souligné son rôle central dans des domaines clés comme l'agroalimentaire, la cosmétique ou la pharmacie, où elle permet de maîtriser les propriétés mécaniques des produits et d'optimiser les procédés de formulation.

## **CHAPITRE III**

# **Matériaux d'étude et Technique expérimentales**

## Introduction

Dans cette étude, des gels à base de Carbopol 940 ont été formulés et caractérisés afin d'évaluer l'influence de leur composition sur leurs propriétés physico-chimiques et rhéologiques.

Le Carbopol 940, un polymère acrylique reconnu pour son fort pouvoir gélifiant, a été combiné à de la bentonite et à une phase huileuse (paraffine), dans le but de modifier la structure et d'améliorer la stabilité des formulations.

L'approche expérimentale adoptée repose sur des techniques tels que : la microscopie optique, spectroscopie FTIR et rhéométrie rotationnelle et oscillatoire.

Les résultats visent à clarifier le rôle des interactions physico-chimiques et de l'organisation interne du gel sur son comportement viscoélastique, en lien avec sa composition.

### III.1. Matériaux d'études

Dans cette partie, nous présentons l'ensemble des techniques et protocoles utilisés pour la préparation et la caractérisation des gels à base de Carbopol 940. Nous détaillons d'abord les matériaux et réactifs employés, puis les étapes de préparation des matériaux. Ensuite, les dispositifs expérimentaux et méthodes de caractérisation.

#### III.1.1. Présentation des matériaux d'étude

Trois formulations à base de Carbopol 940 sont présentées sur la figure ci-dessous, ont été élaborées afin d'étudier leur comportement rhéologique dans différentes conditions. Chaque matériau présente une composition spécifique, intégrant ou non des agents modifiants tels que la bentonite ou une phase huileuse.



Figure III- 1: Matériaux d'étude, formulés à base de Carbopol 940.

Le tableau suivant présente les trois matériaux et leur composition, description de formulation

**Tableau III- 1:** Présentation des matériaux d'étude

Matériau	Composition	Description
M1 (Gel de référence)	Eau distillée + 1 % de masse de Carbopol 940	Gel homogène formé uniquement de polymère acrylique neutre dans l'eau
M2 (Gel renforcé)	M1 + (bentonite ajustement pH)	Gel structuré avec réseau plus dense grâce à l'ajout d'argile naturelle (bentonite)
M3 (Gel multiphasique)	M2 + huile	Gel hétérogène issu d'une émulsion huile- eau

### III.1.2. Préparation des matériaux

Dans ce qui suit on donne les étapes de préparation de chaque matériau

#### a) Préparation du matériau 1 (Gel Carbopol 940)

1. Peser environ 1 % de Carbopol 940 (en poids par rapport à l'eau).
2. Ajouter progressivement la poudre de Carbopol dans l'eau distillée sous agitation constante.
3. Mélanger jusqu'à obtention d'un gel homogène.
4. Laisser reposer afin d'assurer une hydratation complète du polymère.



**Figure III- 2:** Présentation matériau 1 sur un porte-échantillon

➤ **Obtention de l'eau distillée**

L'eau utilisée pour la préparation des gels Carbopol 940 a été obtenue à l'aide d'un distillateur situé au laboratoire de chimie de l'UMMTO.

Cette eau distillée a été utilisée afin d'assurer la reproductibilité des résultats, tant au niveau des analyses rhéologiques que physico-chimiques. Le distillateur d'eau est représenté sur la figure ci-dessous.



**Figure III- 3:** Distillateur d'eau de labo de chimie (UMMTO)

**b) Préparation du matériau 2 (Gel Carbopol 940 plus bentonite)**

La bentonite utilisée est une argile naturelle agissant comme épaississant. Elle absorbe l'eau, gonfle et aide à rendre les gels plus consistants et stables. C'est un agent neutralisant, Elle est utilisée pour ajuster le pH. On présente ci-dessous dans la figure l'argile, bentonite utilisée.



**Figure III- 4:** La bentonite utilisée

**Mode préparatoire du matériau 2**

1. Disperser la bentonite dans l'eau distillée sous agitation.
2. Ajouter ensuite le Carbopol 940 progressivement au mélange.
3. Agiter jusqu'à l'obtention d'une texture homogène.
4. Laisser reposer pour permettre une hydratation complète des deux agents gélifiants.



**Figure III- 5:** Présentation matériau 2 sur un porte-échantillon du Rhéomètre

**c) Préparation du matériau 3 (Gel Carbopol 940 plus bentonite plus huile)**

L'huile paraffine utilisée : est une huile minérale claire, incolore et chimiquement stable. Insoluble dans l'eau, elle est couramment utilisée en pharmacie, cosmétique et comme phase hydrophobe dans les formulations multiphasiques. L'huile est illustrée sur la figure ci-dessous.



**Figure III- 6:** Huile de paraffine utilisée dans la préparation du matériau 3

**Mode préparatoire du matériau 3**

1. Disperser la bentonite dans l'eau distillée sous agitation.
2. Ajouter progressivement le Carbopol 940, puis homogénéiser le mélange.
3. Incorporer lentement la phase huileuse tout en agitant, afin de former une émulsion stable.
4. Laisser reposer pour l'hydratation complète et la stabilisation de la formulation.



Figure III- 7: Présentation matériau 3 sur un porte-échantillon

### III.2. Techniques de caractérisation utilisées

Plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre. Microscopie optique, la spectroscopie infrarouge (FTIR) et le rhéométrie.

#### III.2.1. Microscopie Optique

Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique trinoculaire de marque hend Wetzlar, relié à un ordinateur pour l'acquisition des micrographies. Les matériaux ont été observés, entre lame et lamelle, à un grossissement de  $\times 40$ , ce qui a permis de visualiser la microstructure des gels et d'évaluer son homogénéité.

Ces observations visuelles complètent les mesures rhéologiques en fournissant des informations sur l'état interne et la structuration des différentes formulations.

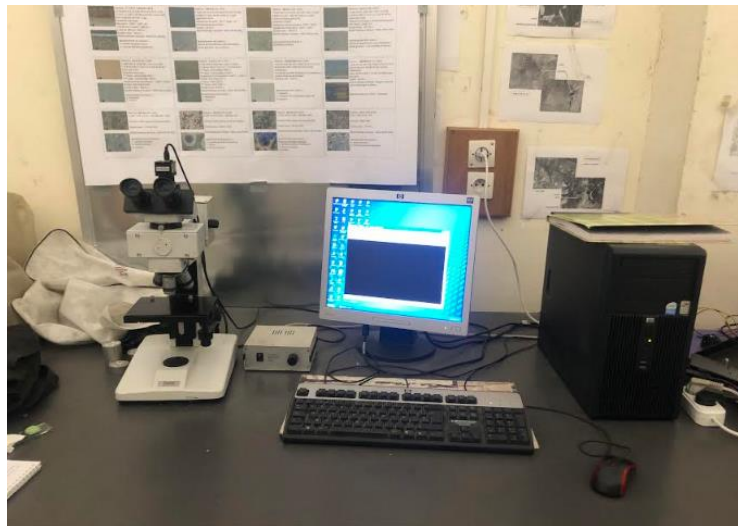


Figure III- 8: Microscope Optique de laboratoire SDM de l'UMMTO

#### III.2.2. Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier IFTR

L'analyse Infrarouge à Transformée de Fourier, FTIR, a été réalisée à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU, couplé à un ordinateur pour l'enregistrement et le traitement des spectres. Cet

Appareil permet une identification rapide et fiable des groupes fonctionnels présents dans les matériaux.

Les mesures ont été effectuées sur les matériaux, dans une plage spectrale de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres obtenus mettent en évidence les liaisons caractéristiques du Carbopol 940, confirmant ainsi la structure chimique du polymère utilisé dans les différentes formulations, l'influence de l'ajout de la bentonite et de l'huile sur la modification des spectres IR sera analysée.



Figure III- 9: Spectromètre FTIR de laboratoire de chimie (UMMTO)

### III.2.3. Analyse Rhéologique

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotatif HAAKE RheoStress 1, adapté aux analyses en mode rotationnel et oscillatoire. Cet appareil permet de travailler selon différents modes de contrôle : Contrainte (CS), taux de cisaillement (CR) ou déformation (CD). Le dispositif est équipé d'un palier à air, offrant une grande sensibilité, notamment pour les faibles couples. Le contrôle de la température est assuré par un système externe, permettant des mesures dans une plage de température allant de  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Les essais ont été réalisés avec une géométrie plane-plan, particulièrement adaptée à l'étude des matériaux mous comme les gels. Ce type de géométrie permet une répartition homogène de l'échantillon entre les deux plaques, garantissant ainsi la fiabilité des mesures.

L'ensemble des séquences d'essai a été programmé à l'aide du logiciel RheoWin, qui a également été utilisé pour l'acquisition et le traitement des données. La figure III.10 illustre le rhéomètre HAAKE RheoStress 1 et le logiciel RheoWin.

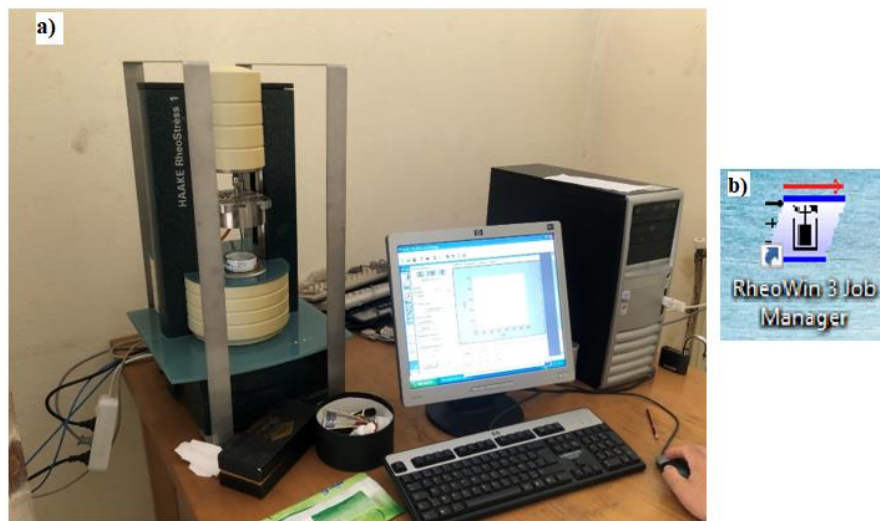


Figure III- 10 : Analyse Rhéologique

a) Rhéomètre Haake rhéostress1 de labo Génie civil, b) logiciel RheoWin

#### Les essais réalisés comprennent :

- **Courbes d'écoulement** : mesure de la viscosité en fonction du taux de cisaillement.
- **Détermination de la LVR** : identification de la limite viscoélastique linéaire.
- **Balayages en fréquence et en température** : étude du comportement viscoélastique en fonction des conditions dynamiques et thermiques.
- **Tests de thixotropie ou de récupération** : évaluation de la capacité du gel à retrouver sa structure après cisaillement.

### III.3. Protocoles expérimentaux

Les essais rhéologiques ont été réalisés selon des protocoles bien définis. Dans un premier temps, un choix de vitesse de cisaillement a été effectué. Ensuite, plusieurs protocoles spécifiques ont été appliqués : étude du comportement en écoulement, détermination du domaine viscoélastique linéaire (LVR), balayages en fréquence et balayage en température.

#### III.3.1. Protocol expérimental pour le choix des paramètres d'étude Rhéologique

Nous avons adopté le Protocol suivant pour étudier le comportement en écoulement des différents matériaux. Chaque étape est illustrée par une capture d'écran du logiciel RheoWin, associé au rhéomètre. La figure ci-dessous montre le schéma du Protocol expérimental.

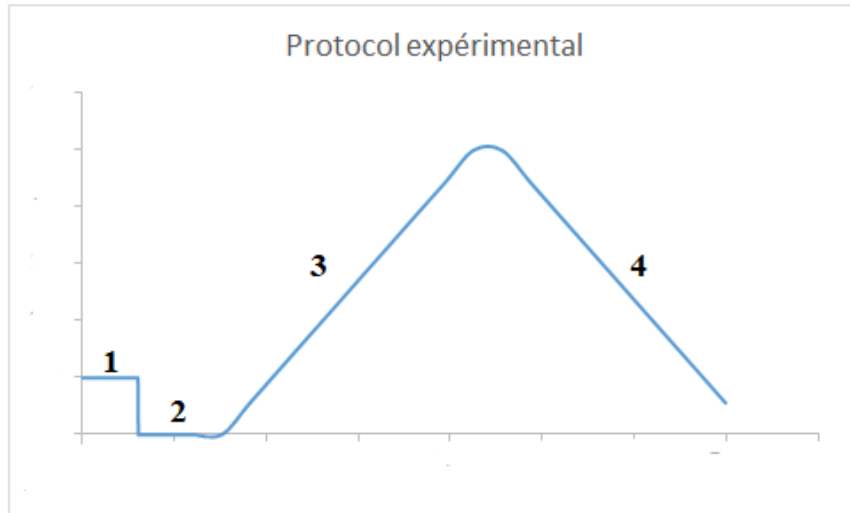


Figure III- 11 : Schémas du Protocol expérimental

Les étapes du protocole sont présentées dans ce qui suit :

**Etape 1**

Un pré cisaillement pendant 60 s à une vitesse de cisaillement adoptée de  $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ , voir la figure ci-dessous.

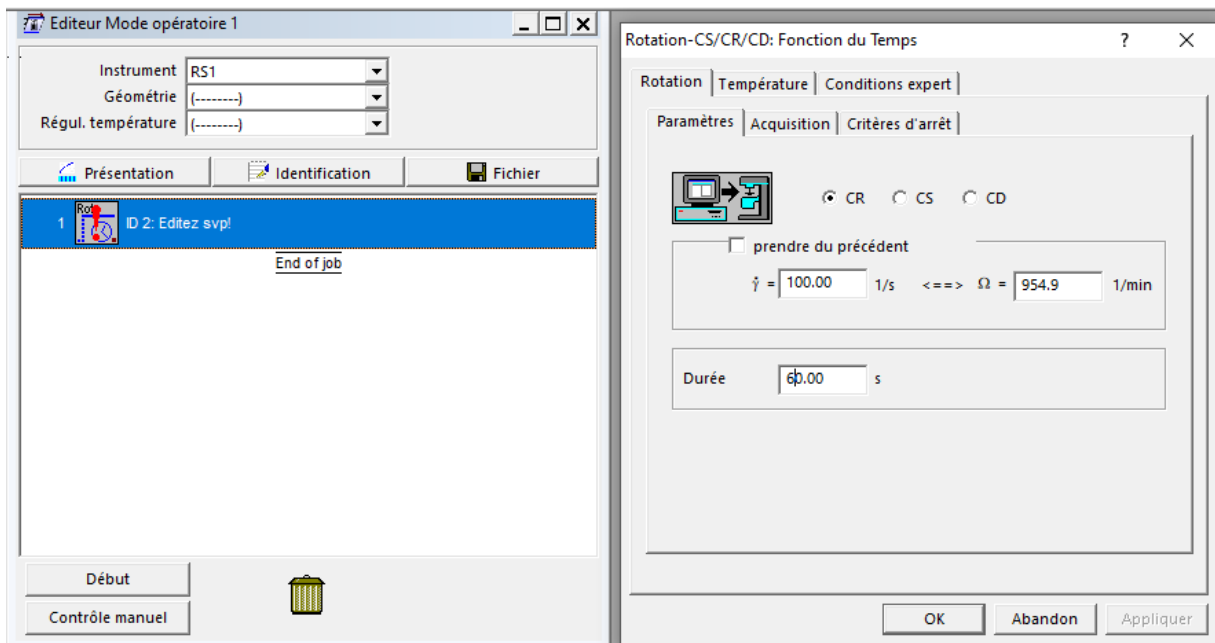


Figure III- 12: Etape 1 Phase de pré-cisaillement (logiciel RheoWin)

**Etape 2**

Un repos de l'échantillon pendant 60 s (cisaillement à une vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$ ) ; voir la figure ci-dessous.

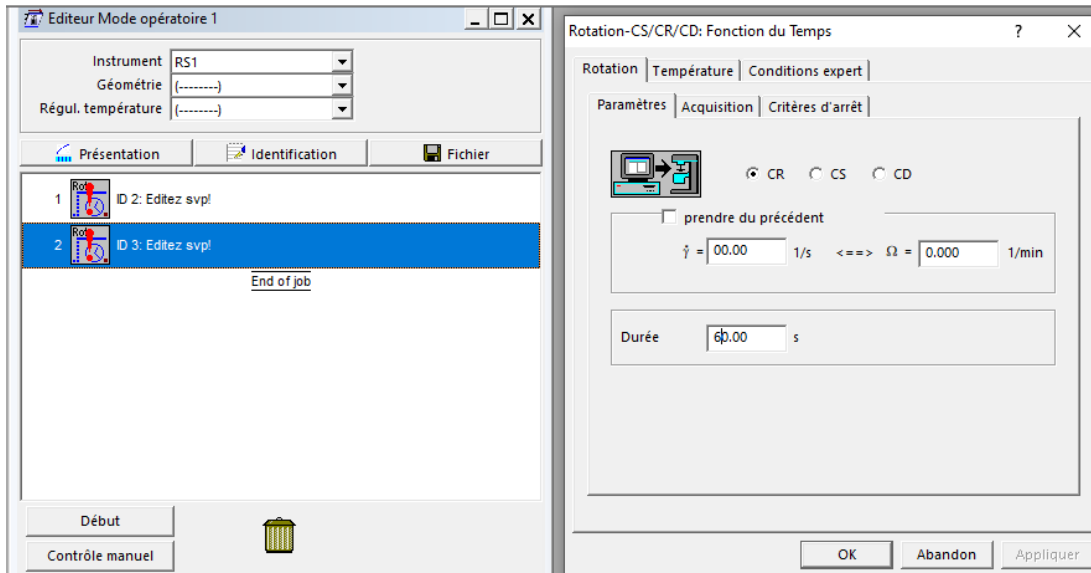


Figure III- 13: Etape 2, Phase de repos à vitesse de cisaillement nulle

Cette étape 2, de repos permet d'éliminer toutes contraintes résiduelles dues à une histoire rhéologique antérieure.

**Etape 3**

Une montée en vitesse de cisaillement de  $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$  à  $\dot{\gamma}_{\text{max}}$  et cela par palier de 10 points, à 30 secondes chaque un.

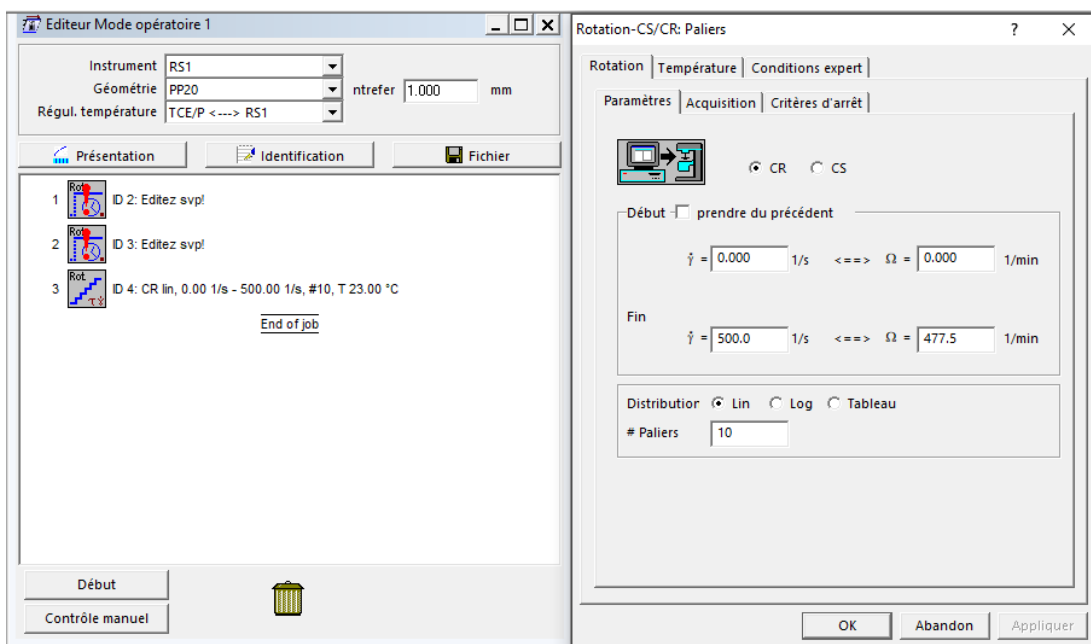


Figure III- 14: Etape 3, Montée progressive de la vitesse de cisaillement

Plusieurs essais ont été effectués pour la détermination de la valeur de  $\dot{\gamma}_{max}$  (qu'on va détailler dans la partie III.3.2, Choix de la vitesse de cisaillement).

**Etape 4**

Une descente en vitesse de cisaillement de  $\dot{\gamma}_{max}$  jusqu'à  $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$  et cela en palier de 10 points à 30 secondes chaque un.

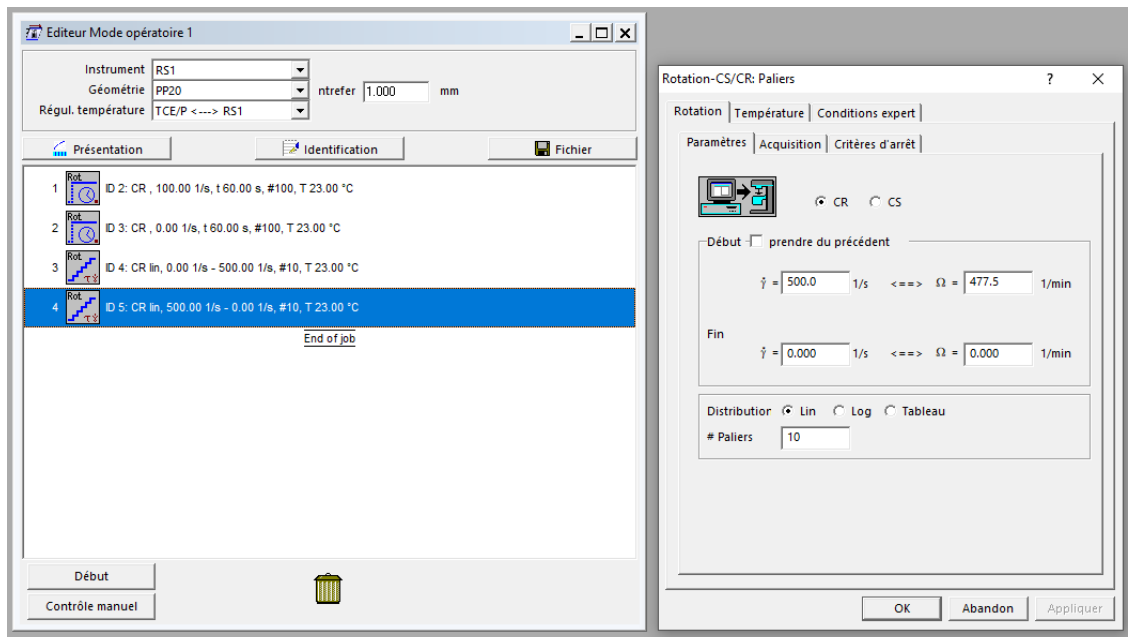


Figure III- 15: Etape 4, Descente progressive de la vitesse de cisaillement

En appliquant les quatre étapes pour notre matériau, nous obtenons une courbe, résultat du Protocol obtenu sur le rhéomètre.

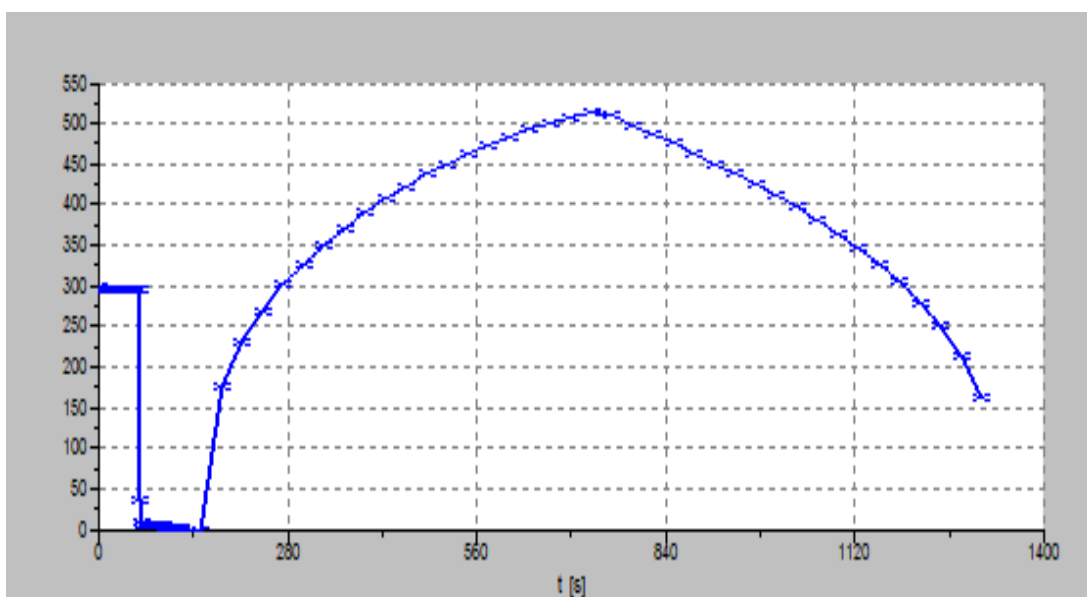


Figure III- 16: Courbe d'écoulement, résultat du protocole expérimental obtenu sur le rhéomètre

### III.3.2. Choix de la vitesse de cisaillement

Afin de déterminer la vitesse de cisaillement optimale pour les essais d'écoulement qu'on va adopter pour notre étude rhéologique, plusieurs tests préliminaires ont été réalisés à différentes vitesses de cisaillement  $\dot{\gamma}$  égale à : 20, 100, 300 et 500  $s^{-1}$ , dans le but de choisir la meilleure vitesse de cisaillement permettant de visualiser le comportement rhéologique de notre gel carbopol 940.

Pour chaque vitesse de cisaillement utilisée, trois essais ont été effectués, afin de garantir la reproductibilité des résultats.

La figure ci-dessous, donne les protocoles des essais rhéologiques avec les quatre vitesses de cisaillement choisies.

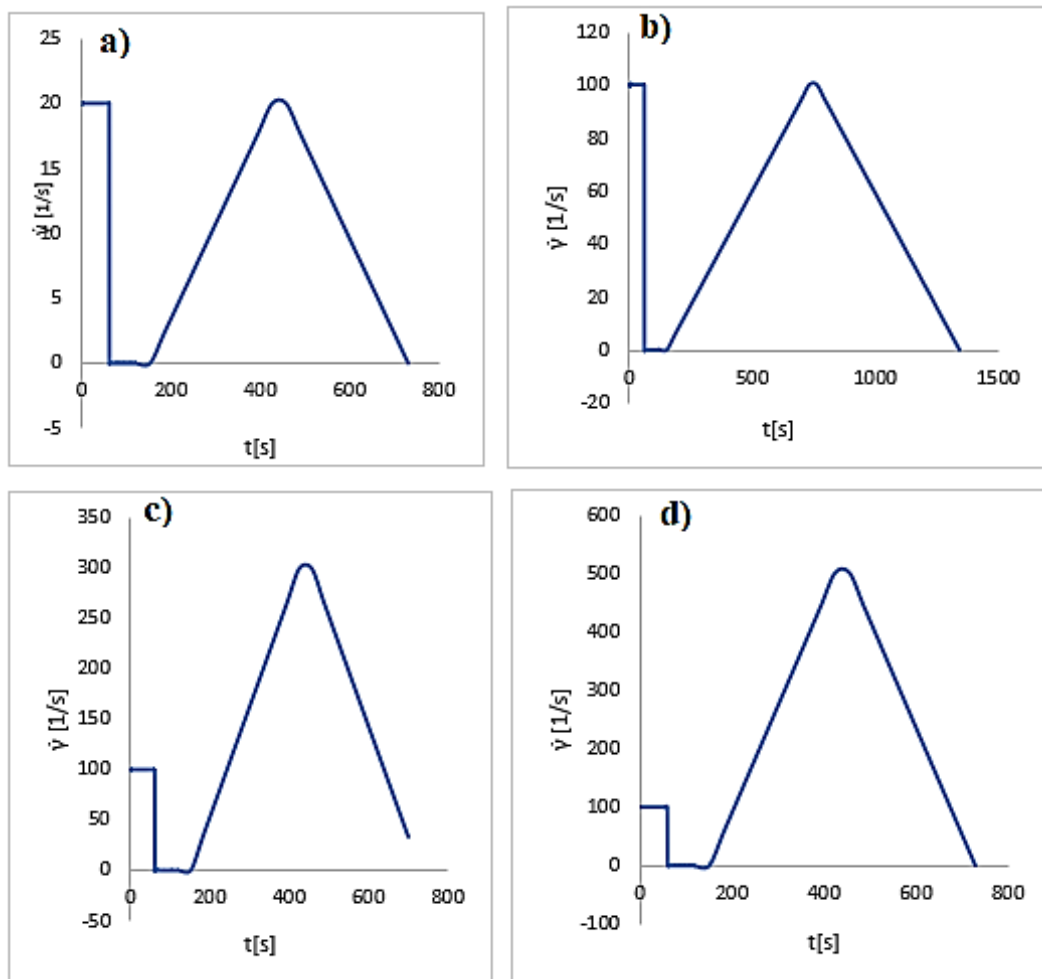


Figure III- 17 : Protocole expérimental choisi pour l'étude rhéologique à des vitesses :

a) 20 $s^{-1}$ , b)100 $s^{-1}$ , c)300 $s^{-1}$ , d) 500 $s^{-1}$

### III.3.3. Détermination du domaine viscoélastique linéaire (LVR)

Le domaine viscoélastique linéaire, Linear Viscoelastic Region (LVR), correspond à la plage de contraintes dans laquelle le matériau présente un comportement viscoélastique linéaire. Dans cette zone, les modules de stockage ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ) restent constants, indépendamment de la contrainte appliquée.

#### Protocole expérimental pour déterminer la LVR :

Chaque essai a débuté par un pré-cisaillement pendant 60 secondes à la vitesse de cisaillement de  $100 \text{ s}^{-1}$ , suivi d'un repos de 60 secondes à  $0 \text{ s}^{-1}$ . Ensuite, le test de balayage en contrainte a été réalisé dans les conditions suivantes

**Type de test :** Oscillation : balayage en déformation

**Fréquence d'oscillation :** 1 Hz (constante)

**Déformation testée :** de 0 à 62.80

**Température de mesure :** 25 °C

**Nombre d'essais par échantillon :** 3 essais (pour vérifier la reproductibilité des résultats)

La figure suivante nous montre le protocole de la LVR

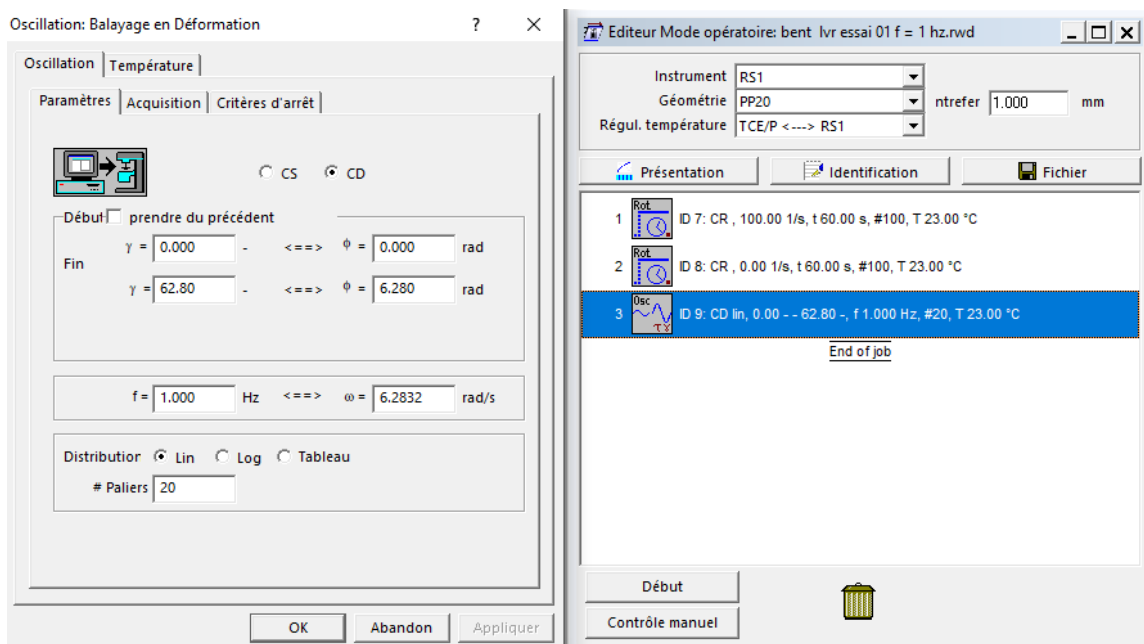


Figure III- 18: Programme du test LVR dans le logiciel RheoWin

### III.3.4. Balayage en fréquence

Le balayage en fréquence permet d'analyser le comportement viscoélastique des gels dans le domaine linéaire viscoélastique (LVR). Il permet notamment d'évaluer la composante élastique ( $G'$ ) et la composante visqueuse ( $G''$ ) en fonction de la fréquence d'oscillation appliquée. Son objectif est de Déterminer si le matériau présente un comportement majoritairement élastique ( $G' > G''$ ) ou visqueux ( $G'' > G'$ ), et observer la stabilité du gel sur une large gamme de fréquences.

#### Protocole expérimental :

Chaque essai a débuté par un pré-cisaillement de 60 secondes à  $100 \text{ s}^{-1}$ , suivi d'un repos de 60 secondes à  $0 \text{ s}^{-1}$ , puis le balayage a été lancé selon les paramètres suivants :

**Type de test :** balayage en fréquence

**Déformation appliquée :** 0.25 jusqu' à 1

**Plage de fréquence :** de 0,1 Hz à 100 Hz

**Température :** à  $25 \text{ °C}$

**Durée moyenne du test :** environ 10 minutes

**Nombre d'essais par échantillon :** 3 (pour valider la reproductibilité), la figure ci-dessous montre le protocole balayage en fréquence sur le logiciel du rhéomètre.

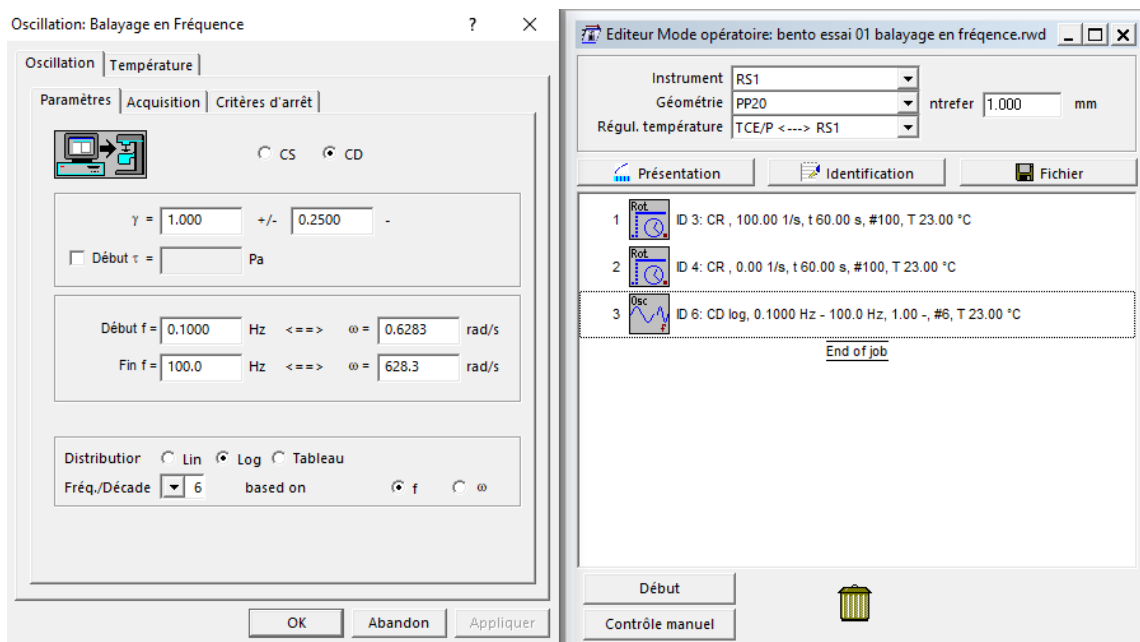


Figure III- 19: Capture du programme de balayage en fréquence dans le logiciel RheoWin

### III.3.5. Balayage en température

Le balayage en température permet d'étudier la stabilité thermique et l'évolution des propriétés viscoélastiques des gels en fonction de la température. Il est particulièrement utile pour observer les effets de l'augmentation de la température sur la structure du réseau polymérique, notamment en cas de fusion, de déstructuration ou de gélification.

**Objectif :** Analyser l'évolution des modules  $G'$  (élasticité) et  $G''$  (viscosité) en fonction de la température, et identifier d'éventuelles transitions structurales.

**Protocole expérimental :** Chaque essai a débuté par un pré-cisaillement de 60 secondes à  $100 \text{ s}^{-1}$ , suivi d'un repos de 60 secondes à  $0 \text{ s}^{-1}$ , avant le démarrage du test de température.

**Type de test :** balayage en température (oscillation à température variable)

**Plage de température :** de température ambiante jusqu' à  $60 \text{ °C}$  et  $80 \text{ °C}$

**Vitesse de chauffage :**  $6 \text{ °C/min}$

**Nombre de paliers :** 10 (1 palier = 60 s)

**Fréquence d'oscillation :** constante, 1 Hz

**Nombre d'essais :** 3 par matériau, pour valider la reproductibilité

**Atmosphère :** à l'air libre

La figure ci-dessous montre le protocole balayage en température sur le logiciel du rhéomètre.

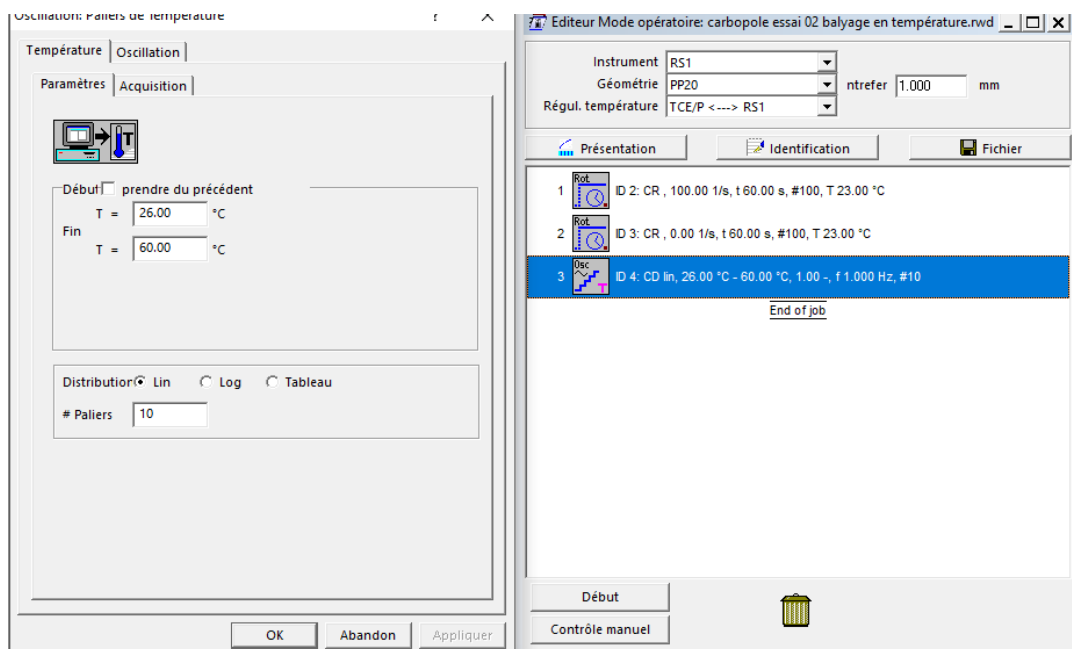


Figure III- 20: Programme du balayage en température

**Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les formulations étudiées ainsi que les différentes techniques expérimentales mises en œuvre pour leur préparation et leur caractérisation. Trois matériaux à base de Carbopol 940 ont été élaborés : un gel de référence, un gel renforcé par la bentonite et un gel multiphasique contenant en plus une phase huileuse.

Le choix des méthodes de caractérisation – microscopie optique, spectroscopie infrarouge (FTIR) et rhéométrie rotationnelle et oscillatoire – s'est imposé afin de relier la composition chimique et la microstructure interne des gels à leurs propriétés mécaniques et viscoélastiques. Les protocoles expérimentaux détaillés (essais d'écoulement, détermination du domaine viscoélastique linéaire, balayages en fréquence et en température) garantissent la fiabilité et la reproductibilité des résultats.

Ces outils permettront, dans le chapitre suivant, d'analyser en profondeur l'influence de la bentonite et de l'huile sur la structure et le comportement rhéologique des gels de Carbopol 940.

# **Chapitre IV**

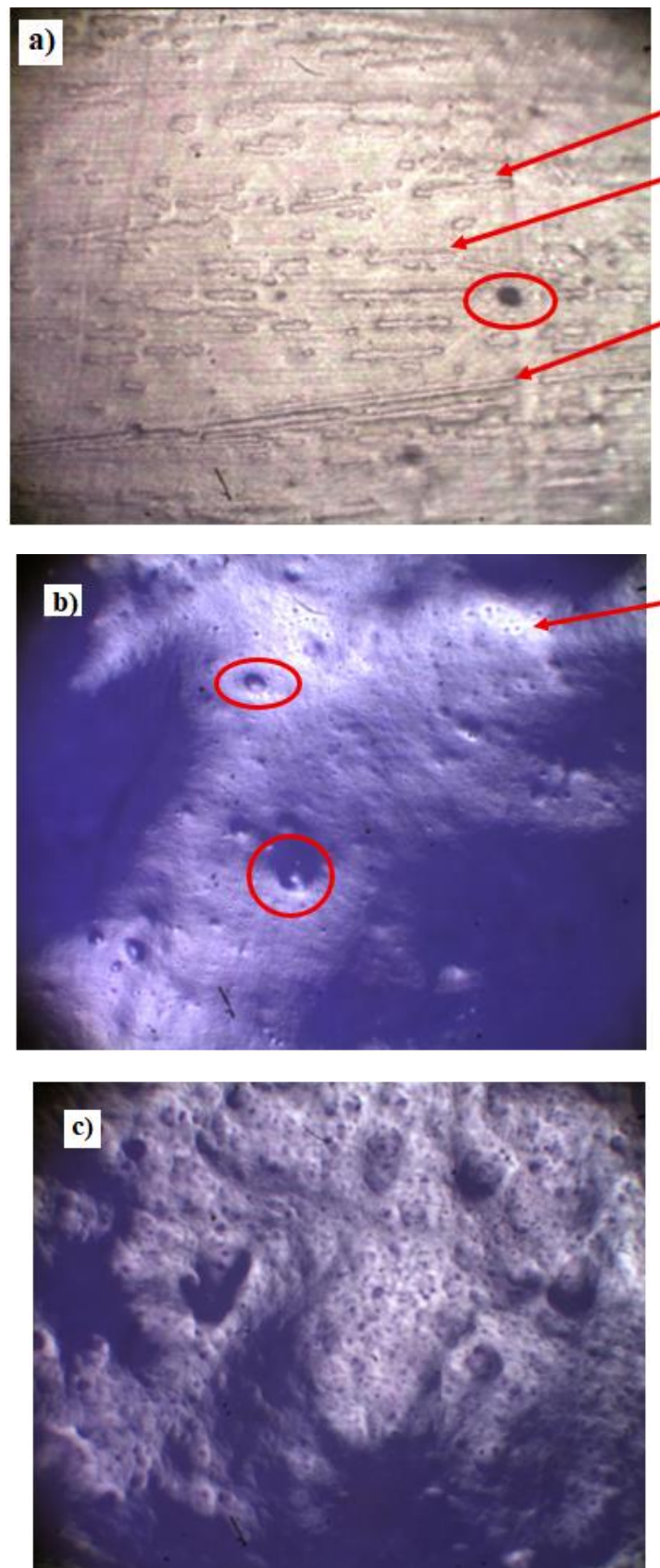
## **Résultats et discussion**

**Introduction**

Dans cette partie, nous présentons et analysons les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation. Les observations microscopiques, les analyses FTIR et les essais rhéologiques sont discutés de manière comparative afin de mettre en évidence l'influence de la composition des trois matériaux : (Carbopol seul, Carbopol + bentonite, Carbopol + bentonite + huile), sur la microstructure, la chimie et les propriétés viscoélastiques des gels étudiés.

**IV.1. Résultats des observations au Microscope Optique**

L'observation des trois matériaux d'études, a été réalisée à l'aide d'un Microscope Optique trinoculaire de marque hend Wetzlar. Nous avons utilisé le grossissement d'un objectif  $\times 40$ , permettant de visualiser la microstructure des matériaux. Comme illustré sur la figure ci-dessous.



**Figure IV- 1:**Observations au Microscope Optique des trois Matériaux d'étude

a) Matériaux 1, b) Matériau 2 et c) Matériau 3

La figure IV.1 présente les observations au microscope optique de nos trois matériaux.

- Sur la figure IV.1 a), nous observons une structure homogène, le gel carbopol 940 est transparent. La taille des éléments dispersés est généralement très petite ou absente, donnant cette structure homogène.  
Les flèches en rouge montrent des lignes droites représentant des bulles d'air emprisonnées entre les lames de verre utilisé pour l'observation microscopique. Le cercle rouge montre une impureté incluse dans notre carbopole 940.
- Sur la figure IV.1 b), on observe une structure bi phasique, non homogène, irrégulière, plus granuleuse dont les grains de bentonite sont montrés par la flèche rouge sur la figure. La couleur du mélange (matériau 2) est opaque, avec des zones sombres (entourées de cercles) correspondant à de la bentonite, sous forme de particules agglomérées.
- Sur la figure IV.1 c) Les gouttelettes d'huile (d'émulsion) ont une taille variable, allant de nano à quelques micromètres, visibles au microscope. La différence fondamentale en la microscopie de matériau 3 et celles du matériau 1, est que le gel apparaît comme une matrice unifiée sans phases dispersées visibles, tandis que l'émulsion dans le matériau 3 montre une structure biphasique avec des gouttelettes dispersées dans la matrice gélifiée.

## IV.2. Analyse des résultats FTIR

La spectroscopie (FTIR) est une technique utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans un matériau et pour étudier les interactions moléculaires. Il a été appliqué aux trois matériaux. Avec une plage spectrale de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres IFTR des trois gels sont donnés dans ce qui suit, comme le montrent les figures ci-dessous.

### IV.2.1. Spectre IFTR du matériau 1

L'analyse IFTR du matériau 1, composé de Carbopol 940, a permis d'identifier les bandes d'absorption caractéristiques de ce polymère. Le spectre présente des pics significatifs qui confirment la structure chimique du Carbopol 940. Figure IV-2 nous montre le spectre FTIR du matériau 1 (Carbopol)

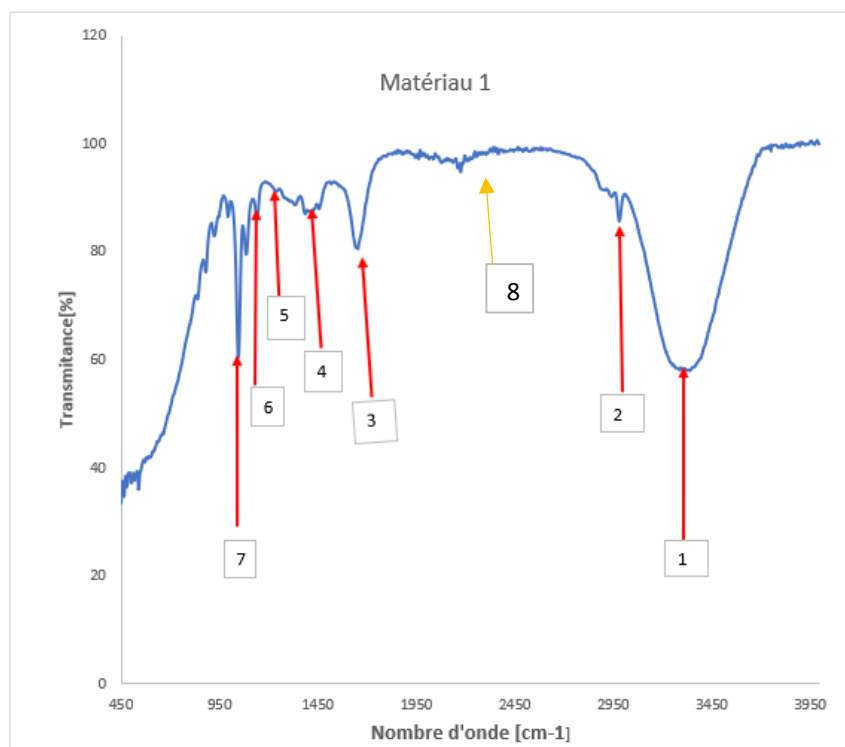


Figure IV- 2: Spectre FTIR du matériau 1 (Carbopol)

L'identification des groupements fonctionnels du carbopol 940 est donnée dans le tableau ci-dessous, ces pics sont recensés à partir du spectre de la figure ci-dessus.

Le **Carbopol 940** est avant tout un **polymère d'acide acrylique** (poly (acide acrylique)), donc les existant dans son spectre IFTR sont des liaisons :

- C-C (chaîne du squelette),
- C-H (groupes aliphatiques),
- C=O et C-O-H (groupes acide carboxylique).

Tableau IV- 1: Principales bandes observées dans le gel carbopol 940 et leurs assignations

Numéro du pic	Nombre d'onde $\lambda^{-1}$ [ $\text{Cm}^{-1}$ ]	Groupe chimique/ Type de vibration	Commentaire
1	3270	Étirement O–H (hydroxyle), souvent lié à l'eau ou aux groupes –COOH, H-liaisons	Bande large
2	2960	Étirement des C–H aliphatiques ou vibration due à des liaisons hydrogène interne du polymère	Visible en Gel pur de Carbopol.
3	1651	Vibration de la liaison C=O du groupe carboxyle (–COOH)	Doit être en 1710–1712, décalée vers la gauche à cause des liaisons hydrogènes, qui les rends plus longs et vibrent moins
4	1450	Vibration de type C–O (ou O–H bending), ou déformation / liaison avec groupement carboxyle	Souvent associée à la déformation des OH carboxyliques ou aux vibrations internes.
5	1245	Étirement C–O–C ou vibration des groupes acrylates (ester ou pont éther)	On le voit dans les polymères carbopol.
6	1138	Étirement supplémentaire C–O–C (croisements éthers / éthers dans la chaîne)	On le voit dans les polymères carbopol.
7	1110	Peut-être une autre vibration du type éther / acrylate / liaison C–O	Souvent observée comme bande secondaire.
8	2171	Bande caractéristique du CO <sub>2</sub>	Présence du CO <sub>2</sub> dans le trajet optique (impureté)

**Remarque sur le pic N° 5, 6 et 7 :**

On remarque l'existence de liaison C–O–C, qui n'est pas prévue dans un polymère polyacide tel que le carbopol 940, car elles appartiennent à des groupes acrylates (ester ou pont éther).

**Le Carbopol 940, n'est pas un polyacide acrylique pur : il est réticulé avec des agents comme l'allyl sucrose ou l'allyl pentaérythritol.** Lorsqu'ils se lient au réseau polymère, ils introduisent des **ponts éther (C–O–C)** dans la structure, et c'est pour cela qu'il y a l'apparition de cette liaison ester ou pont éther.

Le spectre 8, est caractéristique aux vibrations du CO<sub>2</sub> à 2171  $\text{Cm}^{-1}$ , cette présence du CO<sub>2</sub> est dû à une impureté traversant le chemin optique du rayonnement IR.

### IV.2.2. Spectre IFTR du matériau 2

L'analyse FTIR du matériau 2, qui inclut du Carbopol 940 et de la bentonite, révèle des modifications spectrales par rapport au matériau 1, indiquant l'intégration de la bentonite dans la matrice. Voir Figure IV.3.

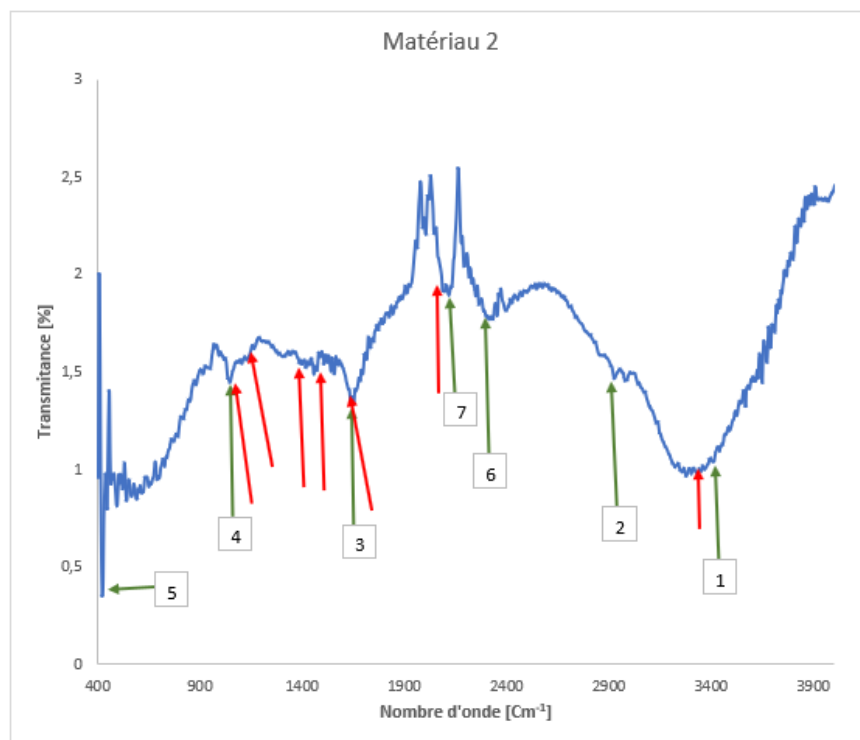


Figure IV- 3: Spectre FTIR du matériau 2 (Carbopol+ Bentonite)

Dans le spectre ci-dessus, représentant les pics du matériau 2 (carbopol940 plus Bentonite), on trouve tous les pics du spectre du carbopol 940 (flèches couleur rouge), on observe aussi des zones qui sont élargies et de nouveaux pics qui apparaissent, correspondant à la présence de la bentonite (flèches couleur verte).

On remarque que la transmittance dans le spectre de la figure IV.3 ne dépasse pas 3% du spectre IR traversant l'échantillon 2. La bentonite est un élément absorbant de l'intensité du rayonnement émis, donc, l'ajoute de la Bentonite (matière absorbante) au carbopole 940 augmente l'absorbance de l'échantillon, ce qui fait diminuer la transmittance.

Le mélange des deux composants (Carbopol + bentonite) induit le spectre de la figure ci-dessus.

L'identification des groupements fonctionnels du matériau 2 est donnée dans le tableau ci-dessous,

Tableau IV- 2 : Principales bandes observées dans le gel carbopol 940 plus bentonite

Numéro du pic	Nombre d'onde $\lambda^{-1}$ [ $\text{Cm}^{-1}$ ]	Groupe chimique/ Type de vibration	Commentaire
1	3406	Bande large typique de O–H (eau, hydroxyles) — intensité plus grande ou bande élargie dans le mélange	Approche des groupements – OH de la bentonite + eau adsorbée + interactions hydrogène entre Carbopol et bentonite
2	2927	Pic C–H aliphatiques du Carbopol (moins affecté normalement)	Visible en Gel pur de Carbopol.
3	1651	C=O du Carbopol (acide carboxylique) — peut être déplacé ou réduite en intensité selon interaction / neutralisation partielle	Doit être en 1710–1712, décalée vers la gauche à cause des liaison hydrogènes, qui les rends plus longs et vibrent moins
4	1041	Région de Si–O / Si–O–Al de la bentonite + C–O et C–O–C du Carbopol — dans le mélange.	Indique l'interaction ou incorporation des phases minérales (bentonite) dans la matrice polymère
5	420	Bandes basses fréquences liées aux vibrations de squelette Al–O, Si–O, etc., provenant de la bentonite.	Permet de confirmer la présence de la bentonite et ses liaisons structurelles principales
6	2318	Bande caractéristique du CO <sub>2</sub>	Présence du CO <sub>2</sub> dans le trajet optique (impureté, artefact ou effet de préparation)
7	2113	Bande caractéristique du CO <sub>2</sub>	Présence du CO <sub>2</sub> dans le trajet optique (impureté, artefact ou effet de préparation)

### IV.2.3. Spectre IFTR du matériau 3

L'analyse FTIR du matériau 3, qui contient du Carbopol 940, de la bentonite et de l'huile, présente des caractéristiques spectrales qui reflètent l'intégration de tous les composants. Voir la figure IV.4.

Ce que on doit voir dans un spectre IR d'un mélange Carbopol 940 + bentonite + huile paraffine sont les pics suivants :

- $\sim 2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$  : fortes bandes C–H
- $\sim 3270\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  : bande large O–H
- $\sim 1710\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  : C=O (–COOH) du Carbopol (acide acrylique)
- $\sim 1460\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$  : déformations C–H ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ )

- $\sim 1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  : C–O / C–O–C du Carbopol (éthers, groupes pendant la réticulation) + large contribution Si–O (étirement) de la bentonite autour de  $1040\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ . Dans le mélange ces bandes se superposent et peuvent former une grosse bande complexe.
- $\sim 520\text{--}460\text{ cm}^{-1}$  et  $< 800\text{ cm}^{-1}$  : vibrations de Si–O–Al, Al–O, M–O (bentonite).

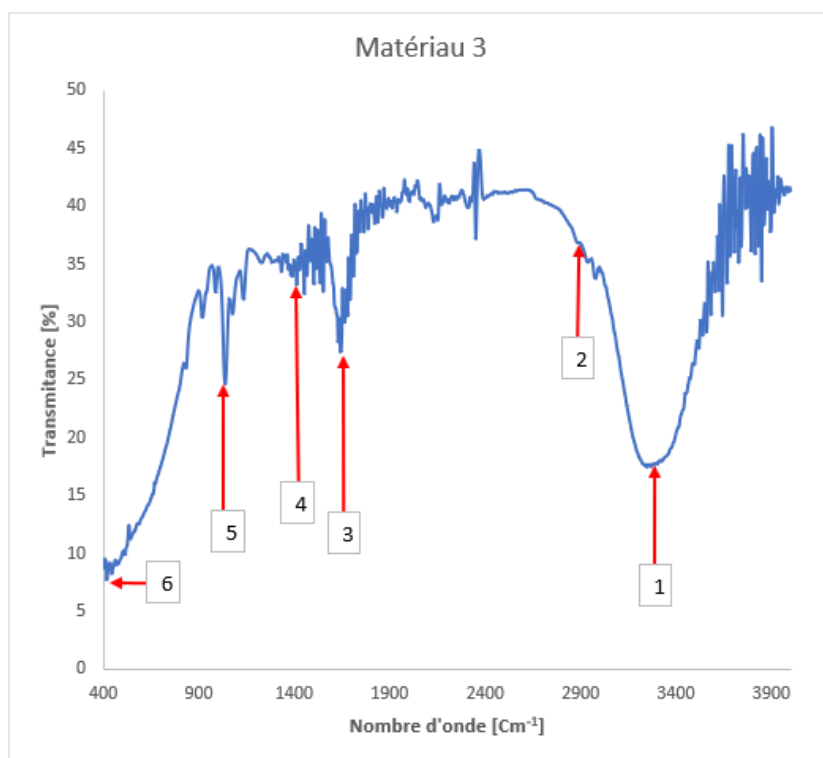


Figure IV- 4: Spectre FTIR du matériau 3 (Carbopol+ Bentonite+ Huile)

Dans le spectre IR du matériau 3, on ressent les spectres du matériau 1 (carbopol 940), les spectres de la bentonite.

L'huile paraffinée, est un composant organique, dont la formule chimique ne contenant que des atomes de Carbone et d'hydrogène symbolisée par  $C_nH_{2n+2}$  (alcane), donc son spectre IFTR, ne présente que les vibrations des liaison (-C-C-) et liaison (-C-H), donc les pics du spectre IFTR du matériau 3, ne contiennent pas plus d'information que le spectre du matériau 2.

On remarque que l'intensité transmise du spectre IFTR du matériau 3, à voisine les 50%, est supérieur à celle du matériau 2 et inférieur à celle du matériau 1. L'introduction de l'huile dans le matériau 2 enrobe les particules, améliore l'homogénéité et réduit la diffusion donc le faisceau IR traverse le matériau 3 plus facilement, l'absorbance de la bentonite diminue et la transmittance augmente.

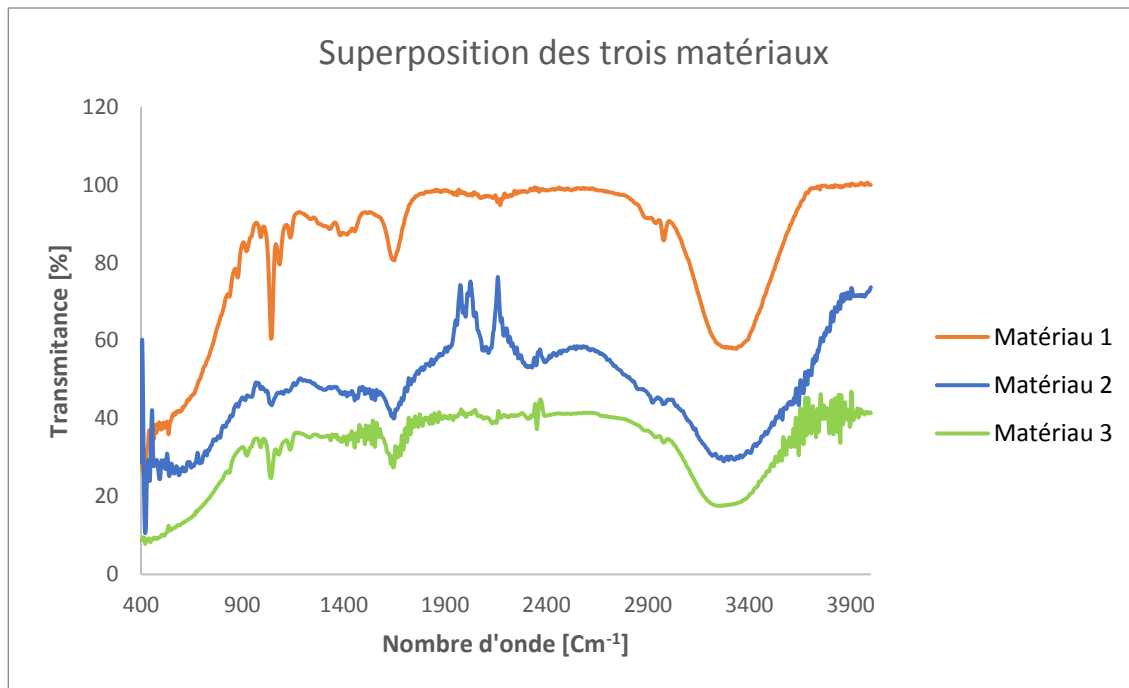
L'identification des groupements fonctionnels du matériau 3 est donnée dans le tableau ci-dessous,

**Tableau IV- 3** : Principales bandes observées dans le gel carbopol 940 plus bentonite plus huile

Numéro du pic	Nombre d'onde $\lambda^{-1}$ [ $\text{Cm}^{-1}$ ]	Groupe chimique/ Type de vibration	Commentaire
1	3250	Bande large O–H (souvent plus intense ou élargie)	Hydroxyles du Carbopol, silanols (Si–OH) de la bentonite + eau adsorbée → liaisons H renforcées
2	2927	Bandes fortes et nettes (asymétriques)	Visible en Gel pur de Carbopol.
3	1651	C=O du Carbopol (acide carboxylique) — peut être déplacé ou réduite en intensité selon interaction / neutralisation partielle	Doit être en 1710–1712, décalée vers la gauche à cause des liaisons hydrogènes, qui les rends plus longs et vibrent moins
4	1454	Bandes moyennes	Déformations $\text{CH}_2$ et $\text{CH}_3$ (paraffine)
5	1037	Bande large et composite	Superposition de <b>C–O / C–O–C du Carbopol</b> et <b>Si–O de la bentonite</b>
6	447	Bandes faibles à moyennes	Vibrations de squelette <b>Si–O–Al / Al–O</b> → empreinte de la bentonite

#### IV.2.4. Superposition des spectres FTIR des trois matériaux

La figure IV.5 présente la superposition des spectres IFTR des trois matériaux,



**Figure IV- 5:** Superposition des spectres FTIR des trois matériaux

L'analyse FTIR a permis de confirmer la composition des trois Matériaux et de mettre en évidence les interactions entre les différents composants. **Matériau 1** a montré les bandes caractéristiques du Carbopol 940. L'ajout de bentonite dans **matériau 2** a été confirmé par l'apparition de bandes Si-O et des modifications dans la région O-H, suggérant des interactions hydrogène. Enfin, **le matériau 3** a montré la présence des pics des deux composants, le carbopol 940 et de la bentonite. Le spectre du matériau 3 ne présente pas de nouveau pics en dehors ceux des deux matériaux précédents, car l'huile est un composé hydrocarbure saturé.

L'intensité transmise dans ces spectres varient de la façon suivante : le carbopole est un gel transparent, 100% de l'intensité du faisceau IR est transmis et presque 0% du faisceau est absorbé, lorsqu'on ajoute de la bentonite, cette poudre absorbe presque entièrement le faisceau incident et ne laisse passer que 3% de ce faisceau (3% de transmittance), l'ajout de l'huile a diminué l'absorbance de la bentonite, par l'effet couvrant de l'huile, et a augmenté la transmittance de 50%.

### IV.3. Analyse et résultat de l'étude rhéologique

L'analyse rhéologique permet d'évaluer le comportement mécanique et l'évolution des propriétés viscoélastiques des gels étudiés. Cette section présente successivement le choix des conditions expérimentales (vitesse de cisaillement), les courbes d'écoulement et leur

modélisation par différents modèles rhéologiques, ainsi que la détermination de la viscosité apparente, du domaine viscoélastique linéaire (LVR), des réponses en fréquence et en température.

### IV.3.1. Choix de taux de cisaillement

Nous allons choisir une vitesse de travail adaptée, assurant la stabilité des courbes.

Avant de réaliser les essais complets sur les différents matériaux, il a été nécessaire de déterminer la vitesse de cisaillement optimale, garantissant à la fois une bonne stabilité des mesures et une réponse représentative du comportement des gels. Pour cela, quatre vitesses ont été testées : 20, 100, 300 et 500  $s^{-1}$ .

#### a) Premier essai : vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 20 s^{-1}$

La figure IV. 6 montres la courbe d'écoulement de vitesse de cisaillement à  $\dot{\gamma} = 20 s^{-1}$ , à cette vitesse, le gel montre un comportement instable. Les paliers sont mal définis, la montée en cisaillement est peu marquée.

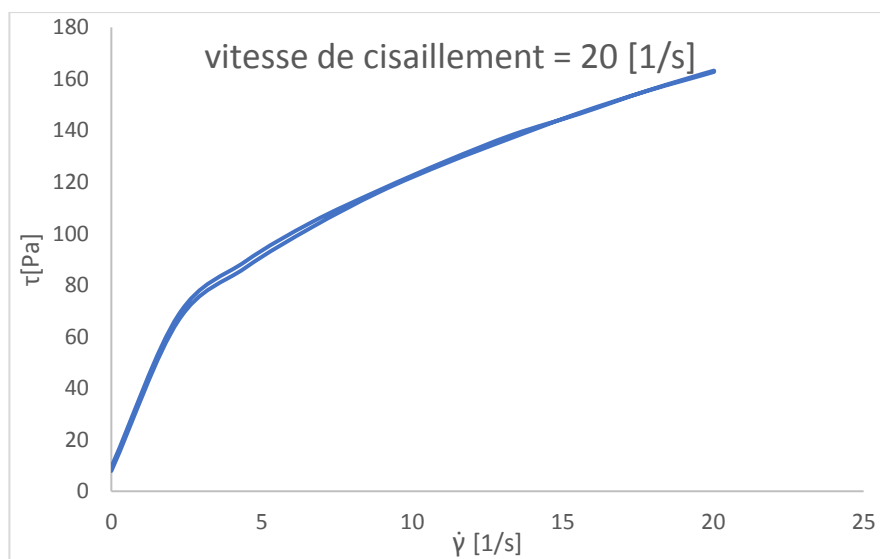


Figure IV- 6: Courbe d'écoulement avec un taux de cisaillement à 20  $s^{-1}$

#### b) Deuxième essai : vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 100 s^{-1}$

La figure IV-7 montre la courbe d'écoulement de vitesse de cisaillement à 100  $s^{-1}$ .

Le comportement est plus régulier, avec des paliers de montée et de descente visibles.

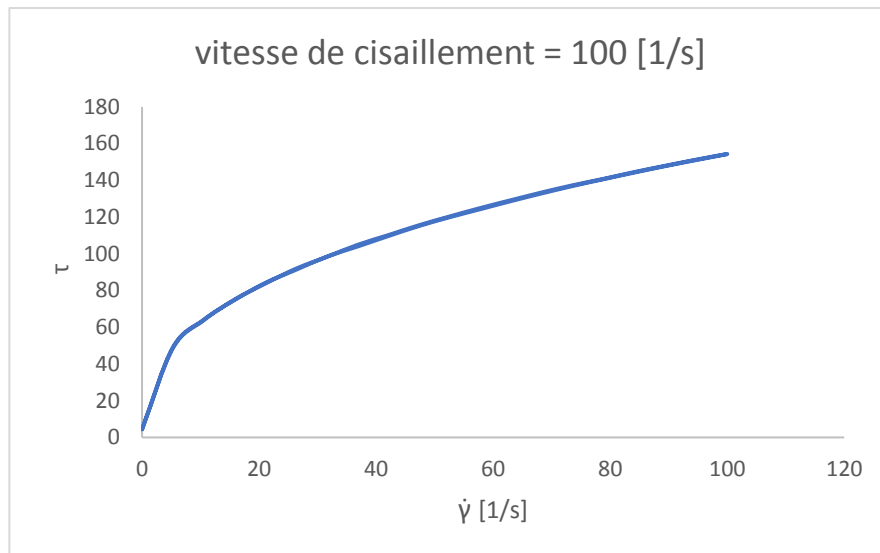


Figure IV- 7: Courbe d'écoulement avec un taux de cisaillement à  $100 \text{ s}^{-1}$

c) Essai 3 à  $\dot{\gamma} = 300 \text{ s}^{-1}$

La figure IV-8 montre la courbe d'écoulement de vitesse de cisaillement à  $300 \text{ s}^{-1}$ .

La fluidification du gel est nette.

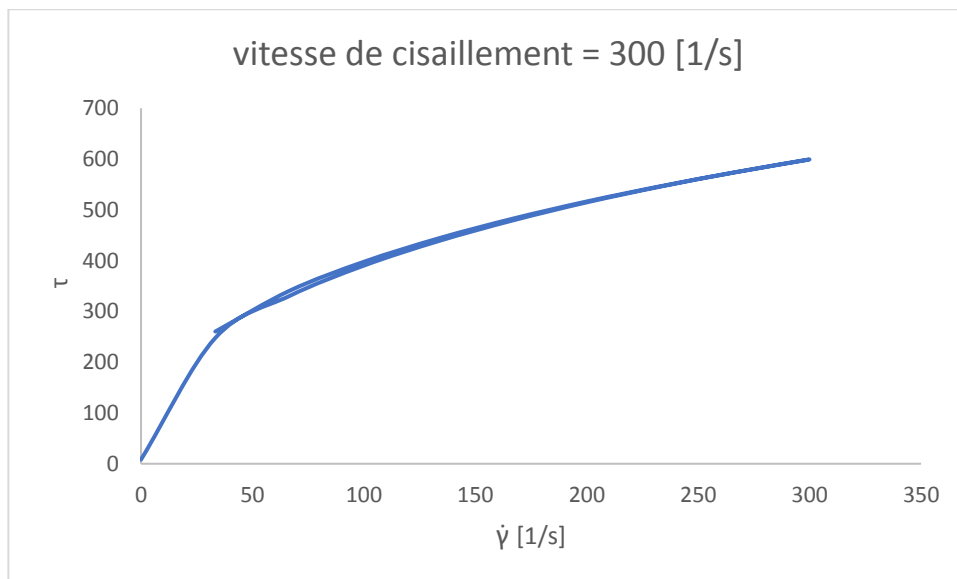
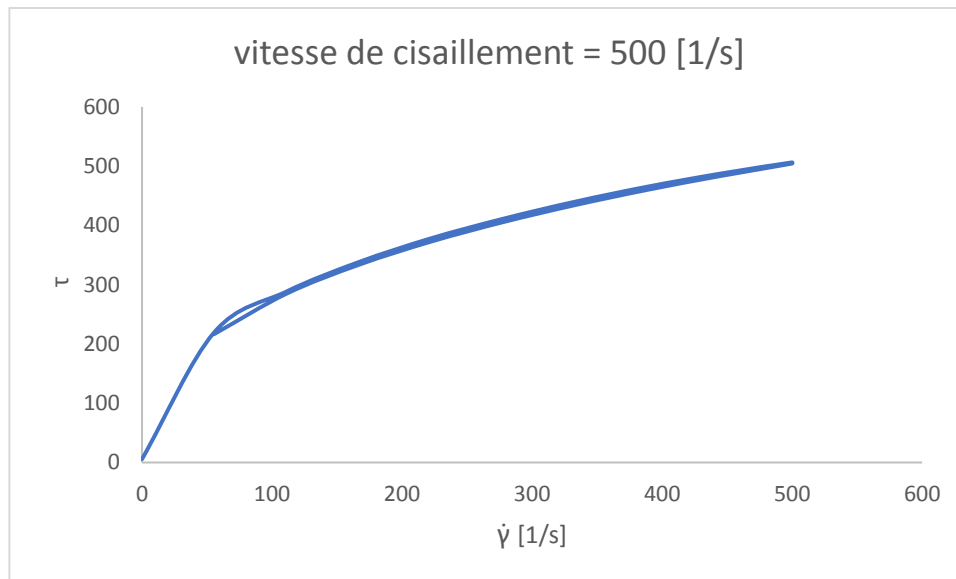


Figure IV- 8 : Courbe de vitesse de cisaillement avec un taux de cisaillement à  $300 \text{ s}^{-1}$

d) Essai 4 à  $\dot{\gamma} = 500 \text{ s}^{-1}$

Les figures IV-9 montre la courbe d'écoulement de vitesse de cisaillement à  $500 \text{ s}^{-1}$ .

Arrivée à la quatrième vitesse de cisaillement, la courbe d'écoulement s'est stabilisée, c'est pour cela qu'on va adopter cette vitesse de  $500 \text{ s}^{-1}$  comme vitesse de travail dans l'étude de l'écoulement des différents gels.

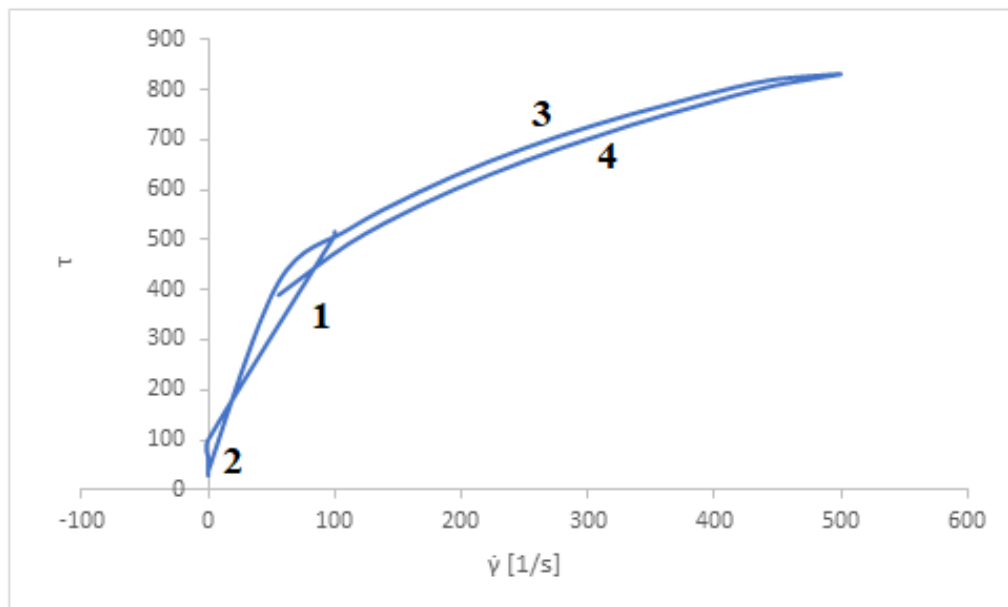


**Figure IV- 9** : Courbe de vitesse de cisaillement à 500 s<sup>-1</sup>

### IV.3.2. Courbes d'écoulement des gels étudiés

Les essais d'écoulement ont été réalisés à une vitesse de cisaillement de 500 s<sup>-1</sup>, sélectionnée pour sa stabilité lors des tests préliminaires. Chaque matériau a été soumis à un protocole présenté sur la figure ci-dessous :

Trois tests rhéologiques sont faits pour chaque matériau.



**Figure IV- 10**: Courbe d'écoulement de gel carbopol montre le protocole de travail

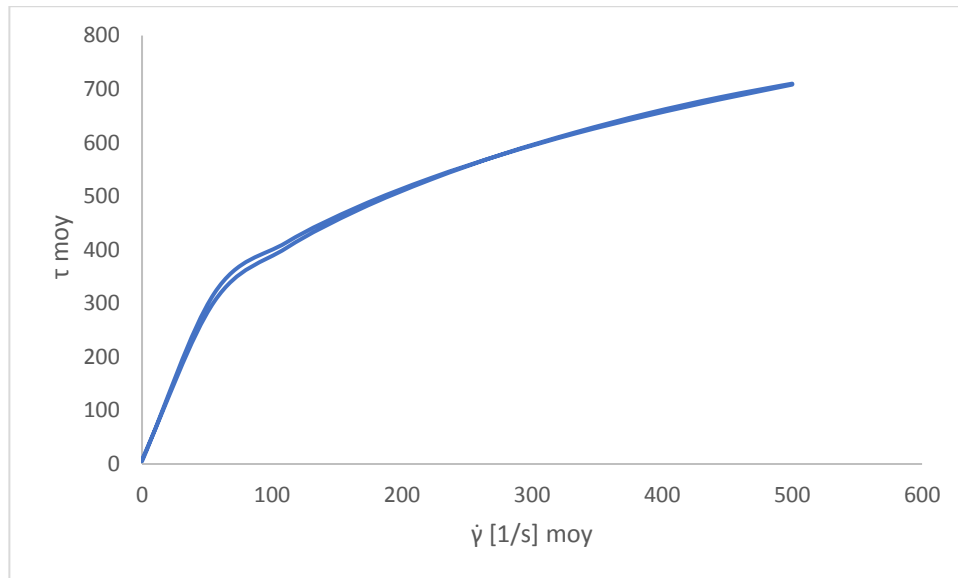
Le Protocole de travail est :

1. Un pré-cisaillement de 60 s à vitesse 100 s<sup>-1</sup> ;
2. Un repos de 60 s à vitesse 0 s<sup>-1</sup> ;

3. Une montée progressive de la vitesse (0 à 500 s<sup>-1</sup>) en 10 paliers de 30 seconds ;
4. Une descente de la vitesse (de 500 à 0 s<sup>-1</sup>) en 10 paliers de 30 seconds

#### a) Courbe d'écoulement du matériau 01

La courbe ci-dessous montre une bonne reproductibilité entre les essais (trois essais sont établis).



**Figure IV- 11** : Courbe d'écoulement Matériau 1

Plus la vitesse cisaillement augmente, plus le cisaillement augmente, c'est un comportement rhéofluidifiant, comme nous l'avons vu dans la figure II. 11 [48]. Le gel devient plus fluide quand la vitesse de cisaillement augmente c'est le comportement mécanique d'un matériau pseudoplastique.

On observe une boucle entre la montée et la descente, c'est la boucle d'hystérèse, elle traduit le **comportement thixotrope** du matériau.

Lors de l'augmentation du cisaillement (rampe montante), la structure interne du gel se détruit progressivement, ce qui rend le gel plus fluide (diminue la viscosité).

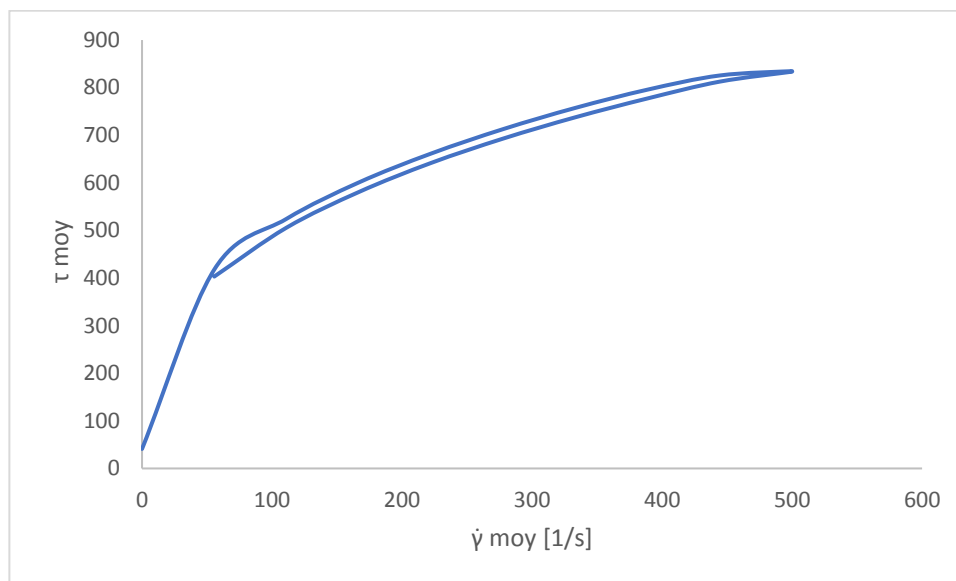
Lors de la diminution du cisaillement (rampe descendante), la reconstruction de la structure n'est pas instantanée, d'où un décalage entre les deux courbes. Résultat, les deux branches ne se superposent pas et forment une boucle fermée, qui est la boucle d'hystérèse.

Dans la figure ci- dessus la boucle d'hystérèse est très faible, à peine visible, notre gel carbopol 940 a un comportement rhéologique rhéofluidifiant pseudoplastique, mais il est **faiblement thixotrope**, la reconstruction de son réseau tridimensionnel après cisaillement est rapide. La

Surface comprise entre les courbes montante et descendante est réduite, ce qui traduit une perte d'énergie structurale limitée lors du cycle de cisaillement, c'est une **signature caractéristique du Carbopol 940 pur**.

### b) Courbe d'écoulement du matériau 2

Les valeurs de contrainte sont plus élevées que pour M1, ce qui montre un gel plus structuré. La boucle d'hystérésis est plus large, indiquant une désorganisation plus importante sous cisaillement. Voir figure IV-12



**Figure IV- 12:** Courbe d'écoulement Matériau 2

L'ajout de bentonite au Carbopol 940 entraîne un élargissement de la boucle d'hystérésis, traduisant une augmentation de la thixotropie. Cette évolution s'explique par la formation d'un réseau polymère-argile plus complexe, dont la reconstruction après cisaillement est plus lente que celle du gel de Carbopol pur.

Le matériau 2 possède une meilleure stabilité en suspension et un effet de structuration renforcé.

### c) Courbe d'écoulement du matériau 3

La contrainte est plus basse que les matériaux 2 mais plus haute que le matériau 1. La boucle d'hystérésis est présente, plus large que dans les deux premiers matériaux, la phase dispersée supplémentaire, l'huile, forme des microgouttelettes dispersées dans le réseau Carbopol-bentonite.

La structure du matériau 3 subit une perturbation : ces inclusions augmentent la fragilité du réseau et ralentissent sa réorganisation après cisaillement.

La présence simultanée de polymère, argile et huile conduit à une synergie structurale mais qui se reconstruit plus difficilement d'où une hystérèse élargie.

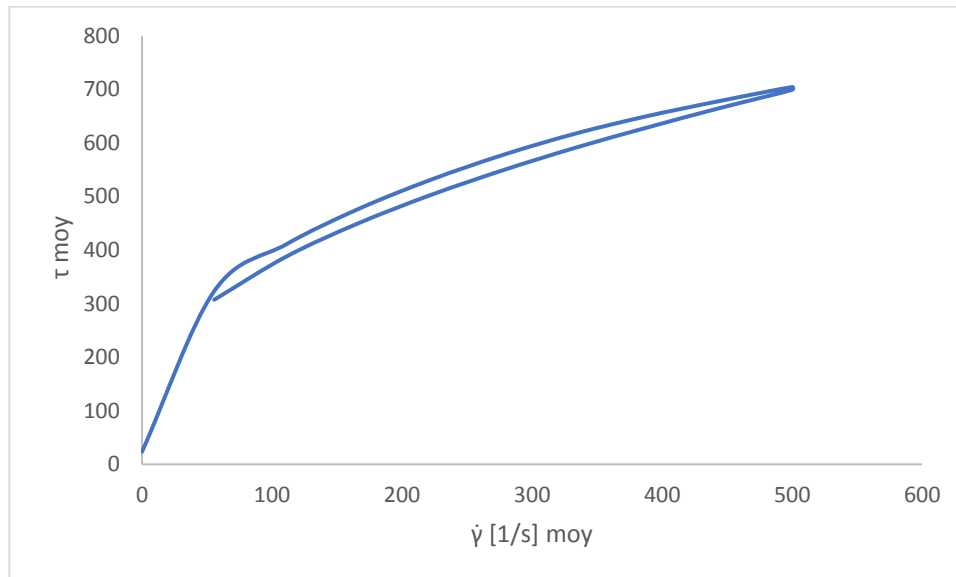


Figure IV- 13 : Courbe d'écoulement Matériau 3

### IV.3.3. Modélisation de la courbe d'écoulement avec des Modèles Rhéologiques

Nous allons approcher notre courbe d'écoulement avec les modèles mathématiques rhéologiques existant dans la littérature, afin de caractériser le comportement rhéologique de nos matériaux.

Plusieurs modèles ont été testés pour ajuster les courbes expérimentales :

- Le modèle Newtonien,
- Le modèle de Bingham,
- Le modèle d'Ostwald–de Wael,
- Et le modèle de Herschel–Bulkley.

Dans la figure ci-dessous nous approchons la courbe expérimentale d'écoulement du matériau Carbopol 940 avec les quatre modèles théoriques cités précédemment.

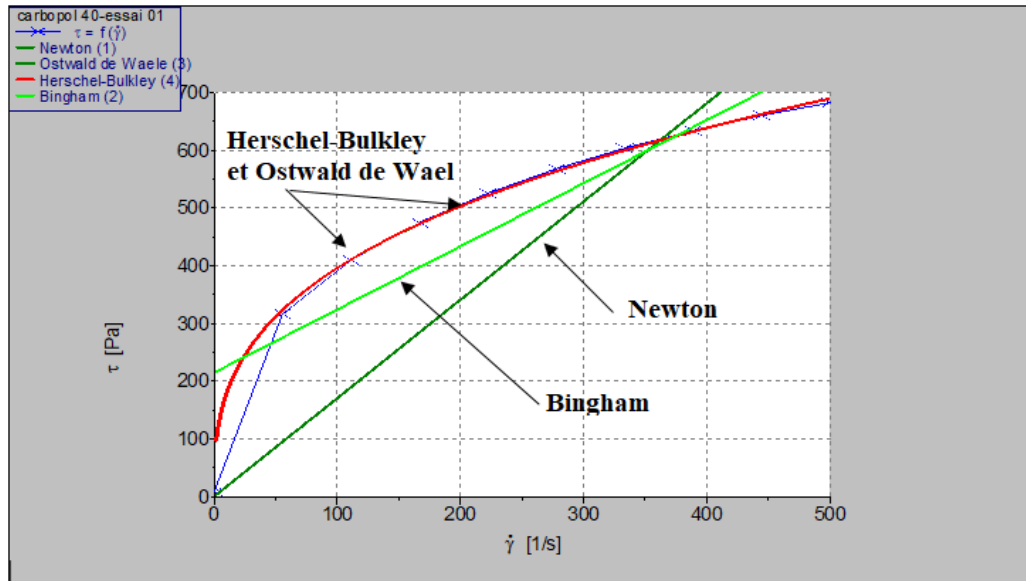


Figure IV- 14: Courbe d’écoulement du gel carbopol 940 rapprochée avec les modèles rhéologiques

Nous remarquons que les modèles de **Newton** et de **Bingham** n’ont pas permis de décrire la forme non linéaire de la courbe d’écoulement, donc ces deux modèles ne correspondent pas à la loi d’écoulement de notre matériau.

Les modèles d’**Ostwald–de Waele** et de **Herschel–Bulkley** ont donné de bons ajustements, les deux courbes des deux modèles sont confondues.

Dans ce qui suit, nous allons utiliser les deux modèles, Ostwald–de Waele et de Herschel–Bulkley, pour approcher nos courbes d’écoulement et voire lequel des deux modèles représente notre loi d’écoulement avec le plus de précision.

**Equations fondamentales des deux modèles utilisés :**

Avant de procéder à la comparaison, il est essentiel de rappeler les équations fondamentales des deux modèles utilisés :

*Modèle d’Ostwald–de Waele (Loi de Puissance),*

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \tag{IV.1}$$

*Modèle de Herschel–Bulkley*

$$\tau = \tau_0 + K * (\dot{\gamma})^n \tag{IV. 2}$$

Ce modèle est une extension du modèle de la loi de puissance d'Ostwald-de Waele. Ce modèle prend en compte le **seuil de contrainte ( $\tau_0$ )**.

Avec ;

➤  $K$  : indice de consistance ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ )

➤  $n$  : indice d'écoulement (sans unité), qui caractérise le type de comportement non newtonien :

$n < 1$  : pseudoplastique (rhéofluidifiant)

$n > 1$  : dilatant (rhéoépaississant)

$n = 1$  : Newtonien

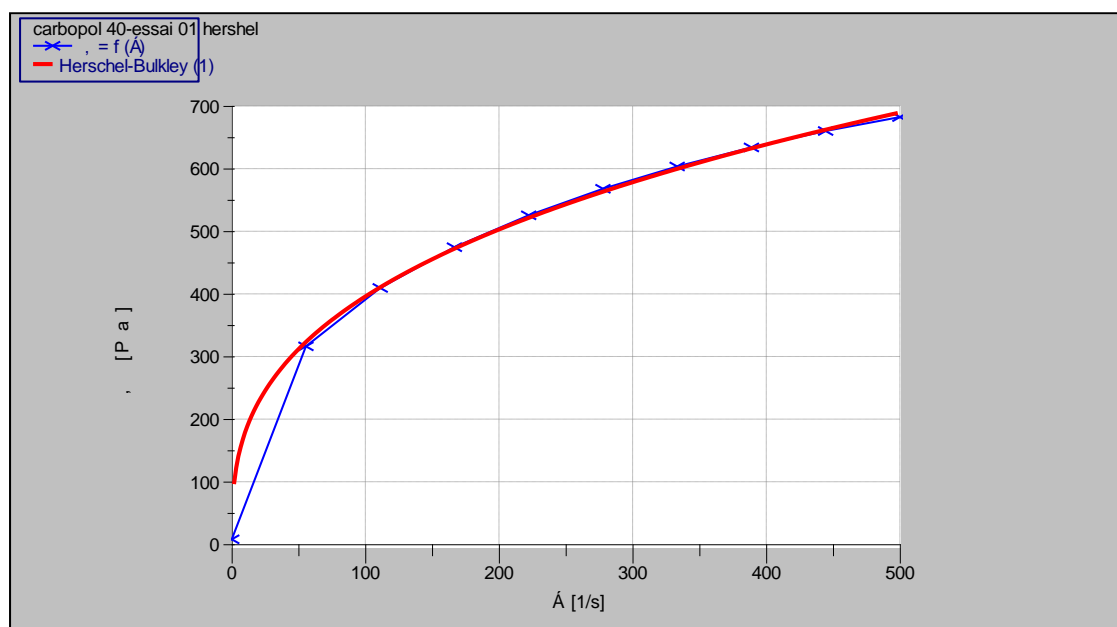
### Approche des courbes d'écoulements des matériaux avec les deux modèles théoriques

Dans ce qui suit, nous approchons les courbes d'écoulement expérimentales avec les deux modèles théoriques pour les trois matériaux d'études.

Pour chaque matériau d'étude, nous avons effectué trois essais, afin de choisir le modèle adéquat et de valider notre choix.

#### a) Matériau 1 : Gel Carbopol 940

Dans la figure IV. 15, nous approchons la courbe d'écoulement du matériau 1, essai 1, avec le modèle de Herschel-Bulkley,



**Figure IV- 15:** Courbe d'écoulement du matériau 1 essai 1 rapproché avec le modèle de Herschel–Bulkley

L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle de Herschel–Bulkley a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 3.711 + 60.61 * (\dot{\gamma})^{0.4016} \quad (\text{IV.3})$$

$r=0.9999$ , coefficient de corrélation.

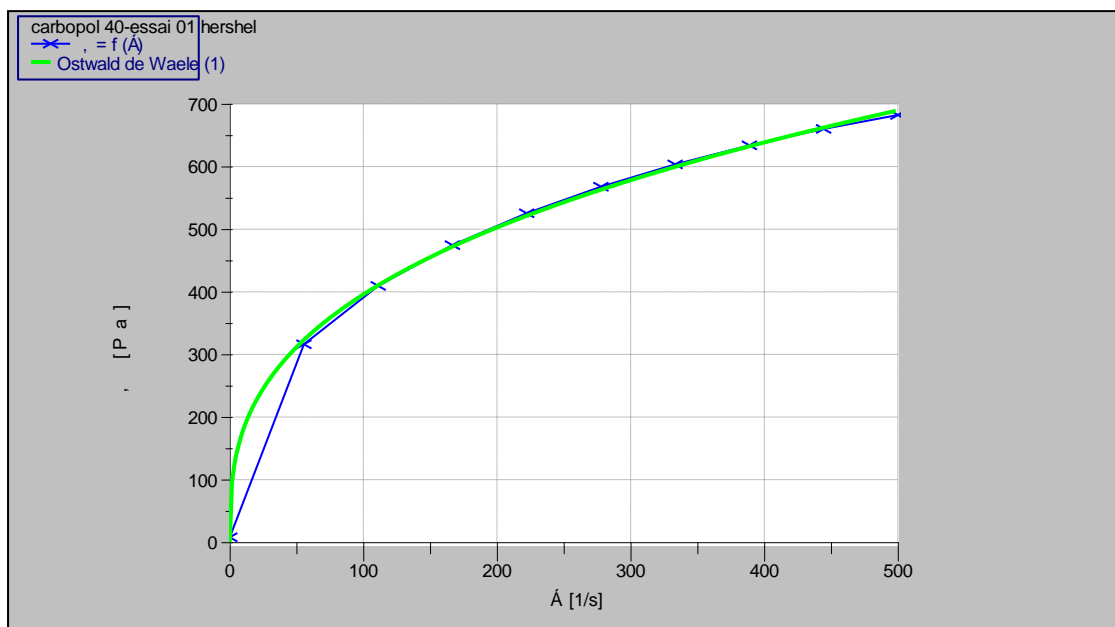
Dans la figure IV-16, nous approchons la courbe d'écoulement du matériau 1, essai 1, avec le modèle d'Ostwald de Waele.

L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle de Ostwald de Waele a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 80.77 * (\dot{\gamma})^{0.3451} \quad (\text{IV.4})$$

$r=0.9984$

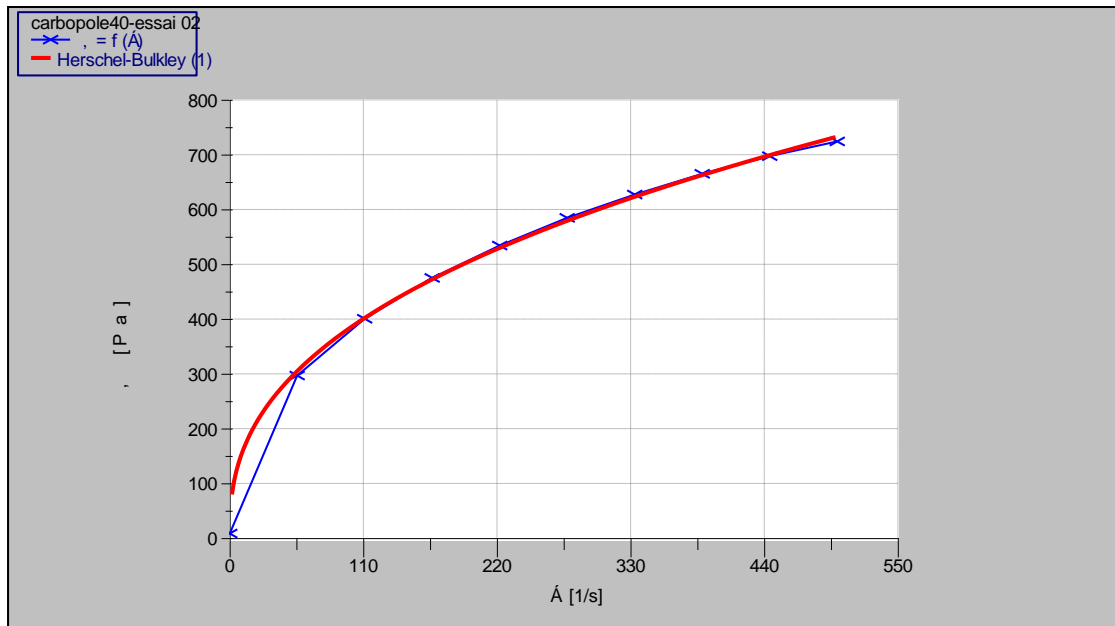
Le modèle Ostwald de Waele, passe par l'origine des axes, ce qui n'est pas le cas pour notre courbe d'écoulement expérimentale du matériau 1.



**Figure IV- 16 :** Courbe d'écoulement matériau 1 essai 1 rapproche avec le modèle d'Ostwald

### Matériau 1 : Gel Carbopol 940, essai 2

Nous présentons dans ce qui suit les deux figures IV-17 et IV-18, illustrons les deux modèles Herschel Bulkley et Ostwald appliqués à la courbe d'écoulement du matériau 1, essai 2, respectivement.



**Figure IV- 17:** Courbe d'écoulement matériau 1 essai 2 rapproche avec le modèle de Herschel–Bulkley

Le modèle de Herschel–Bulkley a permis d'obtenir les paramètres suivant pour le cisaillement.

$$\tau = 3.235 + 60.09 * (\dot{\gamma})^{0.4017} \quad (\text{IV.5})$$

$$r = 0.9997$$

Le modèle de Herschel–Bulkley reste le modèle le plus proche de notre courbe expérimentale, car il prend en considération la contrainte de seuil  $\tau_0$  qui n'est pas égale à zéro.

A partir du modèle Ostwald, nous obtenons les paramètres suivants :

$$\tau = 61.28 * (\dot{\gamma})^{0.3993} \quad (\text{IV.6})$$

$$r = 0.9997$$

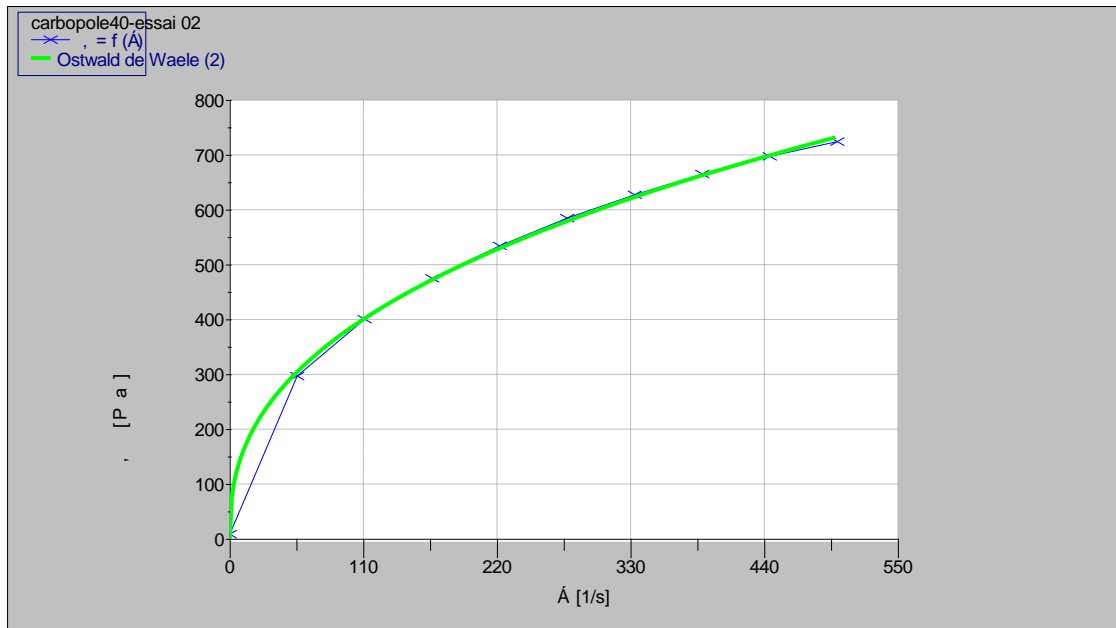


Figure IV- 18 : Courbe d’écoulement matériau 1 essai 2 rapproche avec le modèle de Ostwald

**Matériau 1 : Gel Carbopol 940, essai 3**

Pour l’essai 3, les courbes d’approche par les deux modèles théoriques donnent les figures IV-19 et IV-20.

La loi de comportement donnée par le modèle Herschel–Bulkley est :

$$\tau = - 0.6465 + 81.13 * (\dot{\gamma})^{0.3445}$$

(IV.7)

r=0.9998, coefficient de corrélation.

**Remarque :**

Dans ce troisième essai, le modèle de Herschel–Bulkley, présente un seuil d’écoulement qui est de - 0,6465 Pa, physiquement un seuil d’écoulement négative n’a pas de sens c’est un artefact statistique, pas forcément physique du probablement à un zéro mal calibré du rhéomètre. Le terme -0,6465 est **très petit** devant les valeurs mesurées, il est négligeable dans la mesure du cisaillement. Sur la plage utile.

La loi de comportement donnée par le modèle d’Ostwald est :

$$\tau = 61.28 * (\dot{\gamma})^{0.3993}$$

r=0.9997 ( IV.8)

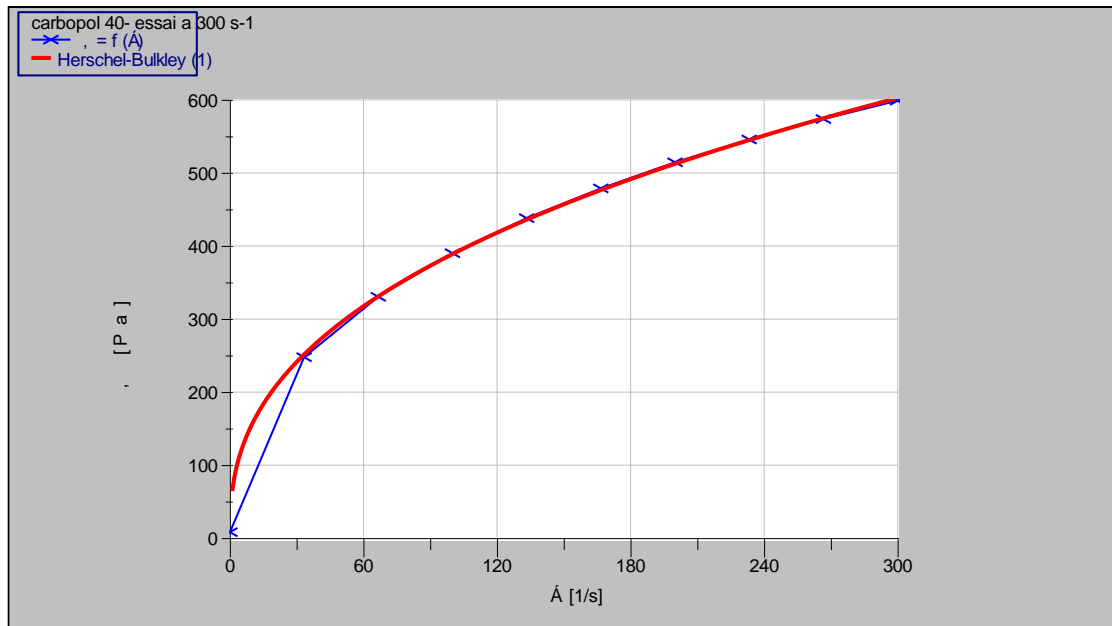


Figure IV- 19: Courbe d'écoulement matériau 1 essai 3 rapproché avec le modèle de Herschel–Bulkley

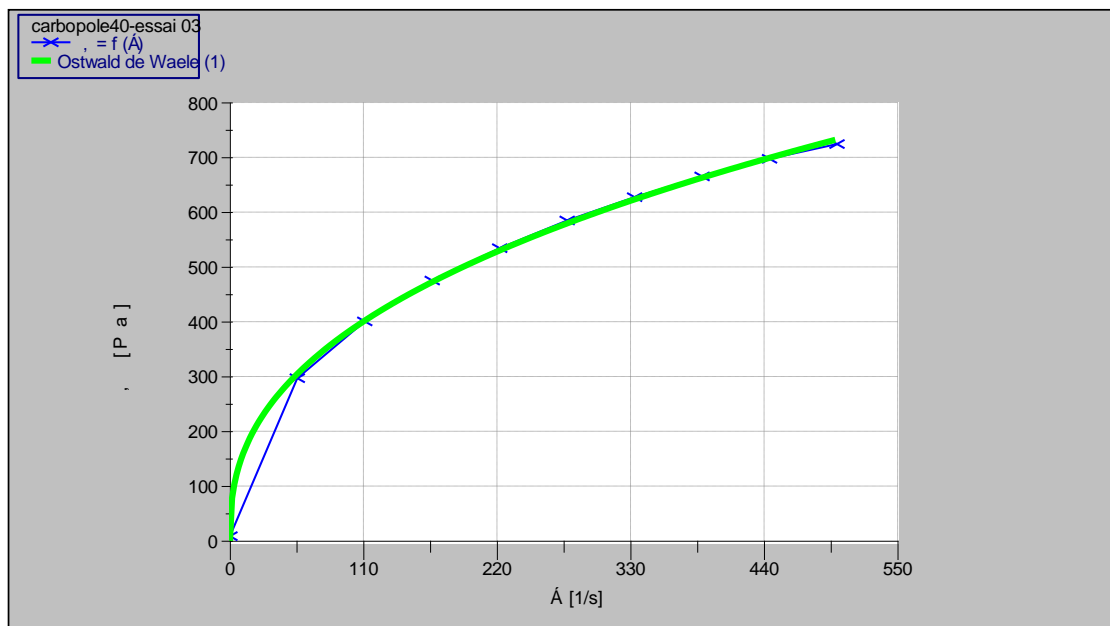


Figure IV- 20: Courbe d'écoulement matériau 1 essai 3 rapproché avec le modèle d'Ostwald

Nous regroupons les résultats obtenus pour les modèles rhéologiques, Herschel-Bulkley et Ostwald, dans les deux tableaux ci-dessous, tableau IV-4 et tableau IV-5 respectivement.

**Tableau IV- 4 :** Paramètres du modèle de Herschel–Bulkley – Matériau 1

Essai	$\tau_0$ (Pa)	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
01	3.711	60.61	0.4016	0.9999
02	3.235	60.09	0.4017	0.9997
03	-0.6465	81.13	0.3445	0.9998

**Tableau IV- 5:** Paramètres du modèle d'Ostwald – Matériau 1

Essai	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
01	80.77	0.3451	0.9984
02	61.28	0.3993	0.9997
03	61.28	0.3993	0.9997

### b) Matériau 2 – Carbopol 940 + Bentonite

Les résultats des trois essais pour le matériau 2, composé de Carbopol 940 plus de la bentonite Sont donnés dans ce qui suit.

#### Matériau 2 – Carbopol 940 + Bentonite, Essai 1

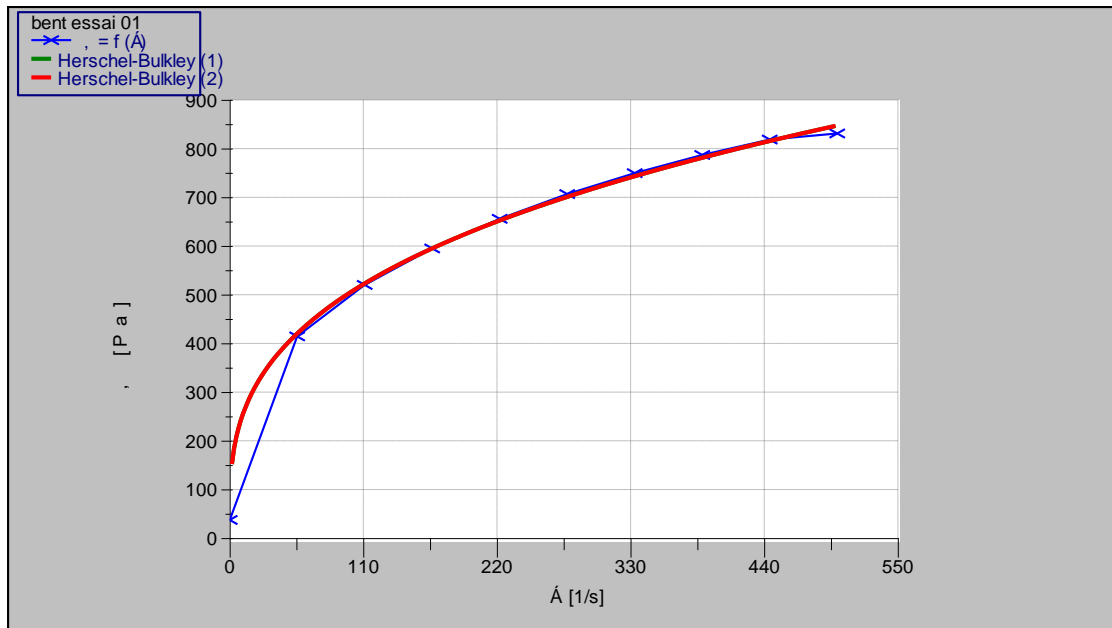
La figure ci-dessous montre la courbe d'écoulement du gel à base de Carbopol 940+bentonite, essai 1, approchée par la loi de Herschel–Bulkley.

L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle de Herschel–Bulkley a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 26.11 + 103.0 * (\dot{\gamma})^{0.3340} \quad (\text{IV.9})$$

$$r=0.9996$$

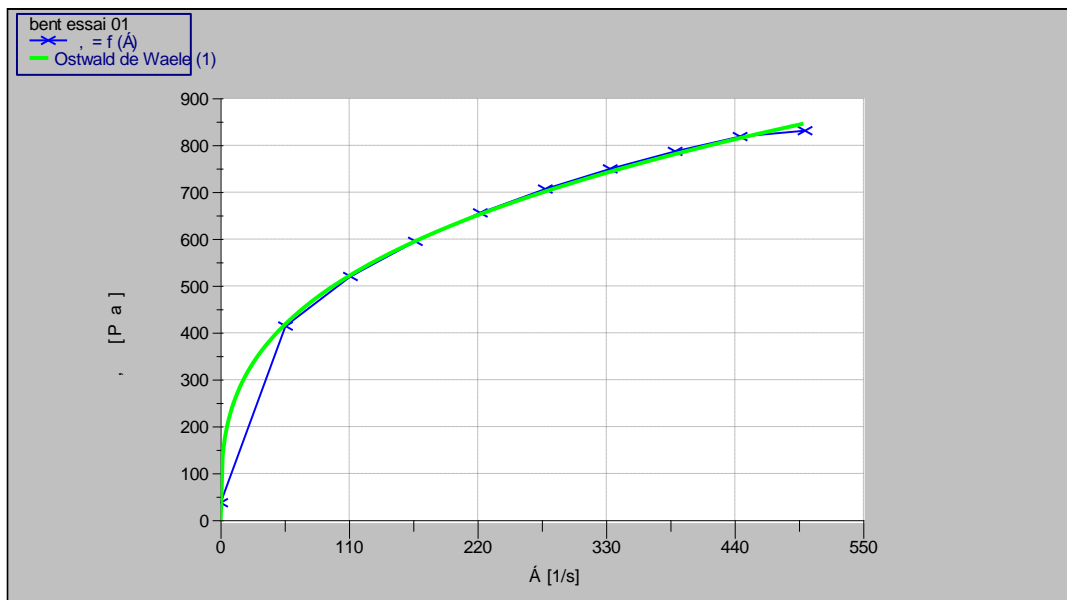
Nous observons que les deux courbes expérimentales et le modèle de Herschel–Bulkley, ne passent pas par l'origine des contraintes. A  $\dot{\gamma}=0$ ,  $\tau_0 \neq 0$ , donc il existe une contrainte de seuil, au-delà de laquelle la déformation a lieu.



**Figure IV- 21:** Courbe d’écoulement matériau 2 essai 1 rapproche avec le modèle de Herschel–Bulkley

La figure IV. 22, donne la courbe d’écoulement du gel à base de Carbopol 940+bentonite, essai 1, approchée par la loi d’Ostwald.

Nous remarquons que la courbe représentant le modèle d’Ostwald, passe par l’origine des axes.



**Figure IV- 22 :** Courbe d’écoulement du matériau 2, essai 1 rapproché par le modèle d’Ostwald

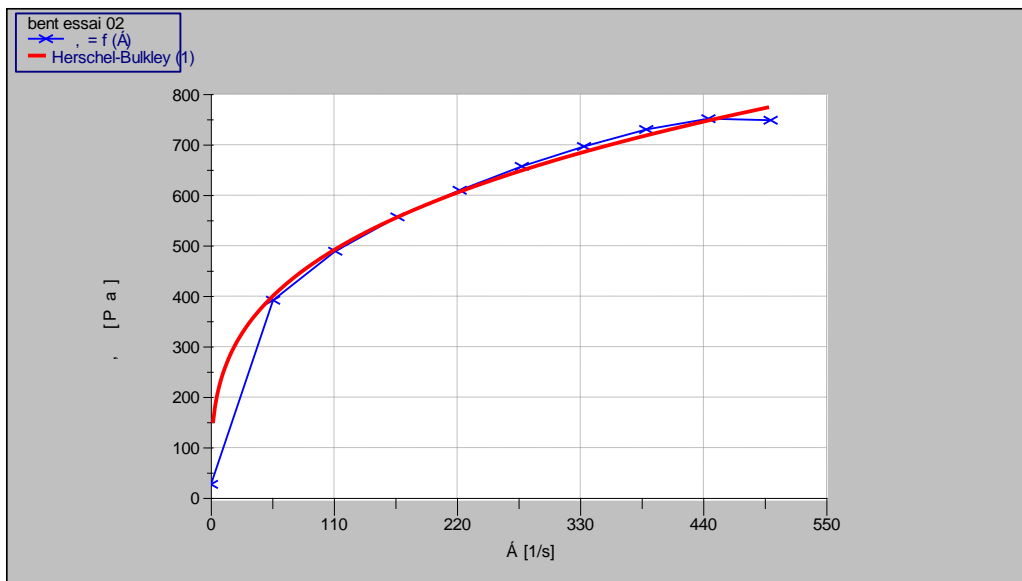
L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle d'Ostwald a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 115.7 * (\dot{\gamma})^{0.3202} \tag{IV.10}$$

$$r=0.9983$$

**Matériau 2 – Carbopol 940 + Bentonite, Essai 2**

La figure ci-dessous montre la courbe d'écoulement obtenue pour l'essai 2 du matériau à base de Carbopol 940 et de bentonite, reproché avec le Model Herschel Bulkley.



**Figure IV- 23:** Courbe d'écoulement matériau 2 essai 2 rapproché avec le modèle de Herschel–Bulkley

L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle de Herschel–Bulkley a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 11.92 + 113.3 * (\dot{\gamma})^{0.3069} \tag{IV.11}$$

$$r=0.9987$$

La figure ci-dessous montre la courbe d'écoulement obtenue pour l'essai 2 du matériau à base de Carbopol 940 et de bentonite, rapproché avec le model d'Ostwald.

L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle d'Ostwald a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 119.4 * (\dot{\gamma})^{0.3009} \tag{IV.12}$$

r=0.9979

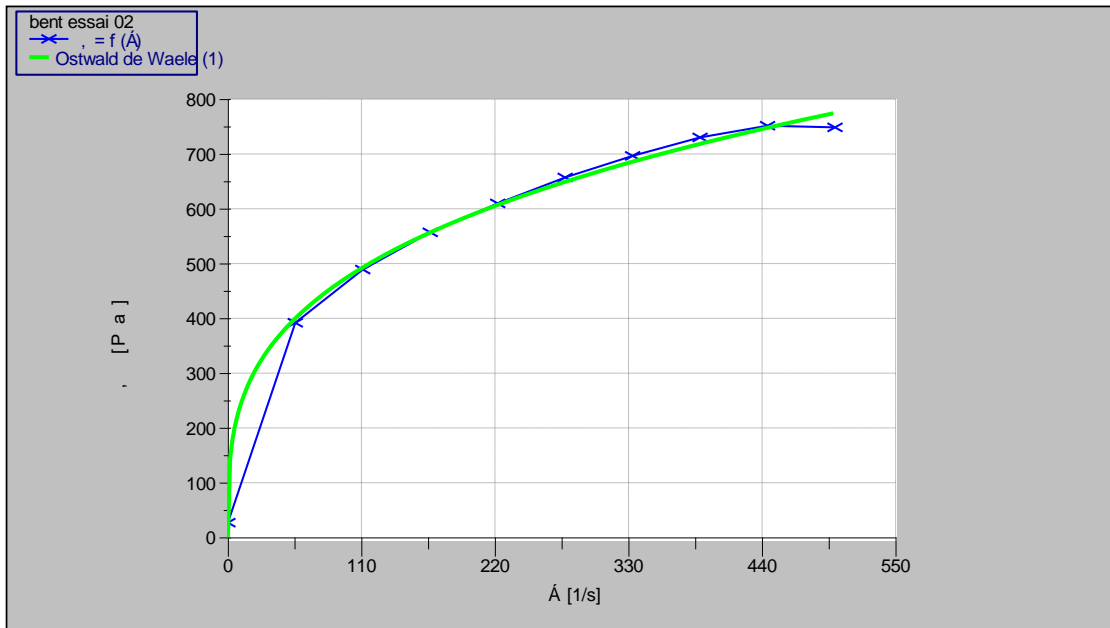


Figure IV- 24 : Courbe d’écoulement matériau 2 essai 2 rapproché avec le modèle d’Ostwald

**Matériau 2 – Carbopol 940 + Bentonite, Essai 3**

La figure ci-dessous montre la courbe d’écoulement obtenue pour l’essai 3 du matériau à base de Carbopol 940 et de bentonite, reproché avec le model Herschel–Bulkley

L’ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle Herschel-Bulkley a permis d’obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 48.07 + 99.04 * (\dot{\gamma})^{0.3525} \tag{IV.13}$$

r=0.9995

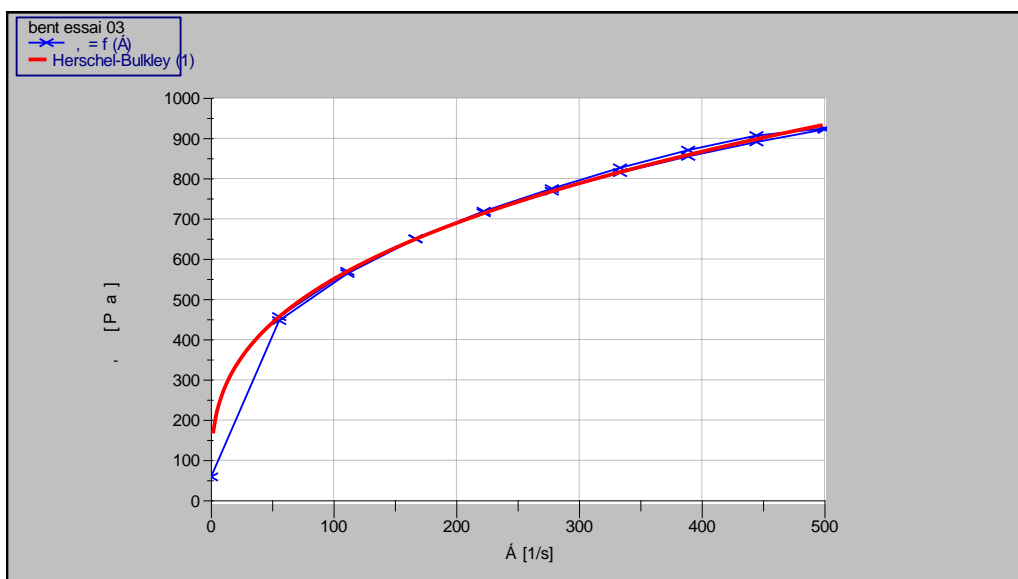


Figure IV- 25: Courbe d’écoulement matériau 2 essai 3 rapproche avec le modèle de Herschel–Bulkley

La figure ci-dessous montre la courbe d'écoulement obtenue pour l'essai 3 du matériau à base de Carbopol 940 et de bentonite, reproché avec le model d'Ostwald

L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle d'Ostwald a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 117.3 * (\dot{\gamma})^{0.3348} \tag{IV.14}$$

r=0.9970

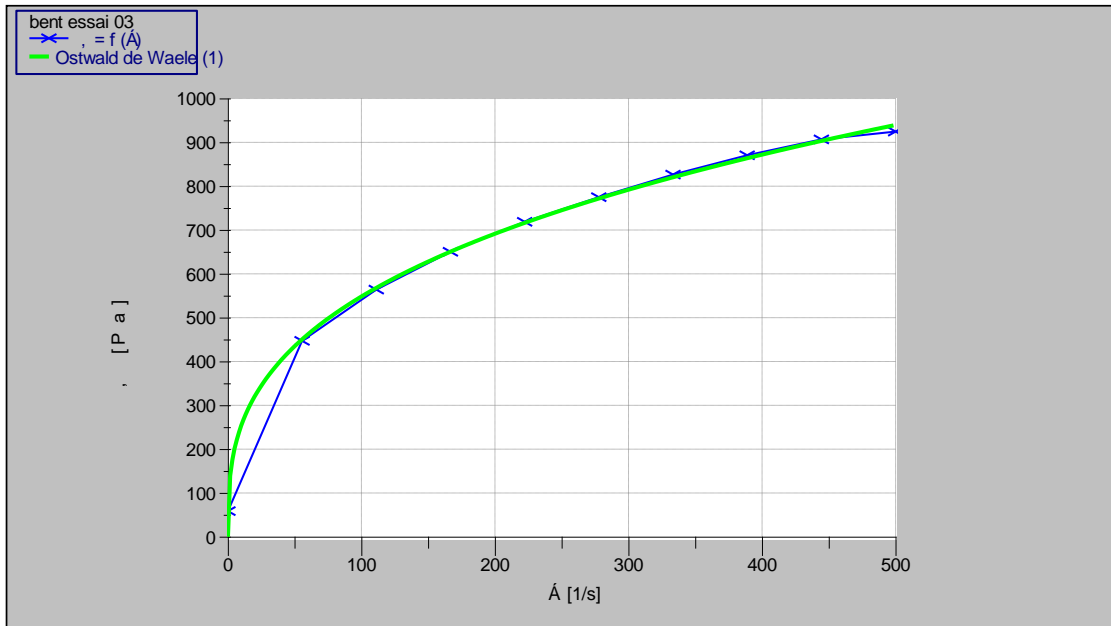


Figure IV- 26: Courbe d'écoulement matériau 2 essai 3 rapproche avec le modèle d'Ostwald

Nous regroupons les résultats obtenus pour les modèles rhéologiques, Herschel-Bulkley et Ostwald, dans les deux tableaux ci-dessous, tableau IV-6 et tableau IV-7 respectivement.

Tableau IV- 6: Paramètres du modèle de Herschel–Bulkley – Matériau2

Essai	$\tau_0$ (Pa)	K (Pa·s <sup>n</sup> )	N	R <sup>2</sup>
01	26.11	103.0	0.3340	0.9996
02	11.92	113.3	0.3069	0.9987
03	48.07	99.04	0.3525	0.9995

Tableau IV- 7 : Paramètres du modèle d’Ostwald – Matériau 2

Essai	K (Pa·s <sup>n</sup> )	N	R <sup>2</sup>
01	115.7	0.3202	0.9983
02	119.4	0.3009	0.9979
03	117.3	0.3348	0.9970

c) Matériau 3 – Carbopol 940 + Bentonite + Huile

Les résultats des trois essais pour le matériau 3, composé de Carbopol 940 plus de la bentonite plus huile sont donnés dans ce qui suit.

Matériau 3 – Carbopol 940 + Bentonite + Huile Essai 1

Les figures IV-27 et IV-28 ci-dessous, présentent les courbes d’écoulement du gel à base de Carbopol 940+bentonite+huile, essai 1, approchée par la loi de Herschel–Bulkley et Ostwald Respectivement.

L’ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle de Herschel–Bulkley a permis d’obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 17.81 + 69.21 * (\dot{\gamma})^{0.3704} \tag{IV.15}$$

$$r = 0.9999$$

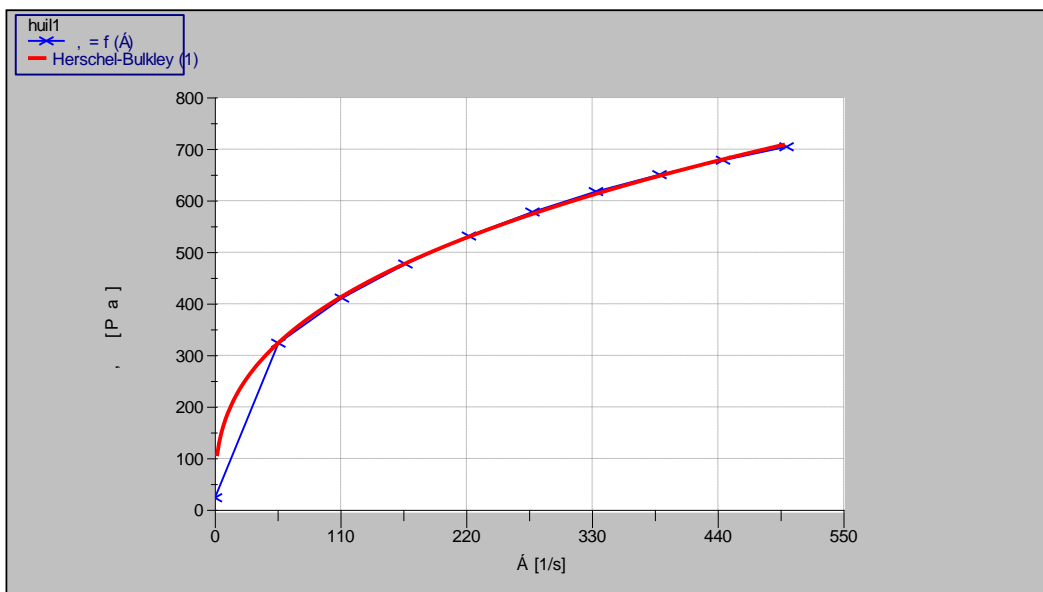


Figure IV- 27: Courbe d’écoulement matériau 3 essai 1 rapproche avec le modèle de Herschel–Bulkley

La figure ci-dessous montre la courbe d'écoulement du gel à base de Carbopol 940+bentonite+huile, essai 1, approchée par la loi d'Ostwald

L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle d'Ostwald a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 69.21 * (\dot{\gamma})^{0.3704} \quad (\text{IV.16})$$

$$r = 0.9987$$

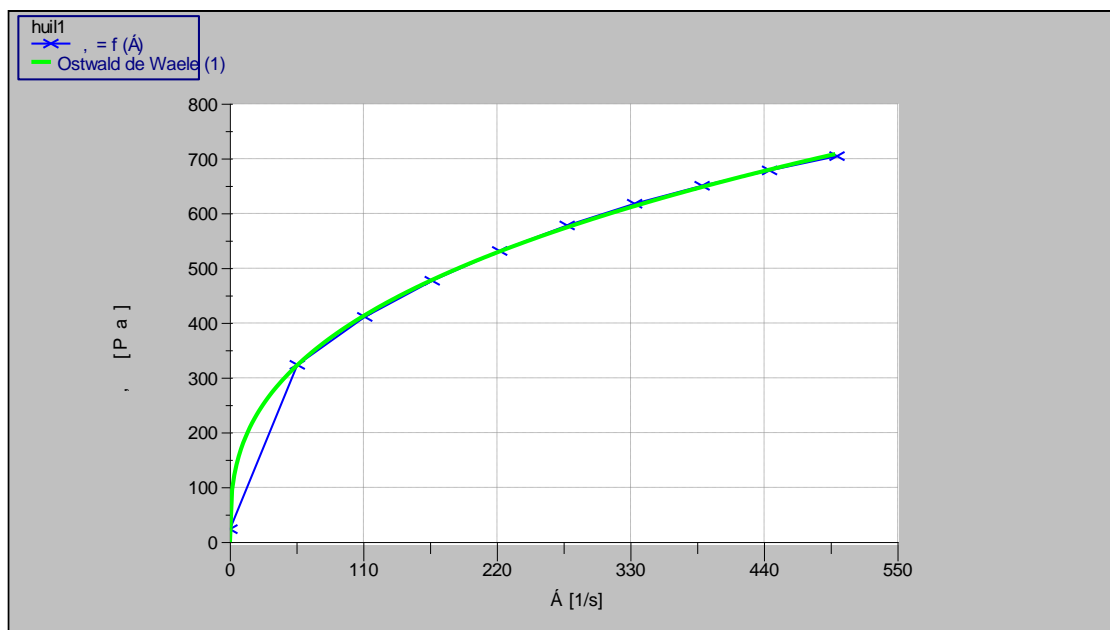


Figure IV- 28 : Courbe d'écoulement matériau 3 essai 1 rapproche avec le modèle d'Ostwald

### Matériau 3 – Carbopol 940 + Bentonite + Huile Essai 2

La figure ci-dessous montre la courbe d'écoulement du gel à base de Carbopol 940+bentonite+huile, essai 2, approchée par la loi de Herschel–Bulkley.

L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle d'Ostwald a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 23.18 + 59.36 * (\dot{\gamma})^{0.4006} \quad (\text{IV.17})$$

$$r = 0.9994$$

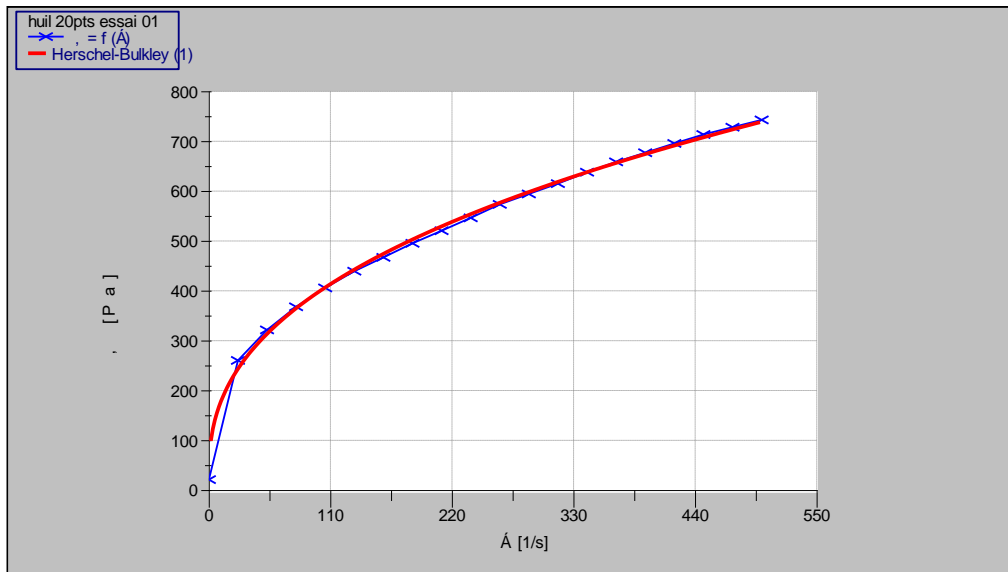


Figure IV- 29: Courbe d’écoulement matériau 3 essai 2 rapproche avec le modèle de Herschel–Bulkley

La figure ci-dessous montre la courbe d’écoulement du gel à base de Carbopol 940+bentonite+huile, essai 2, approchée par la loi d’Ostwald

L’ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle d’Ostwald a permis d’obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 69.09 * (\dot{\gamma})^{0.3810} \tag{IV.18}$$

$$r=0.9988$$

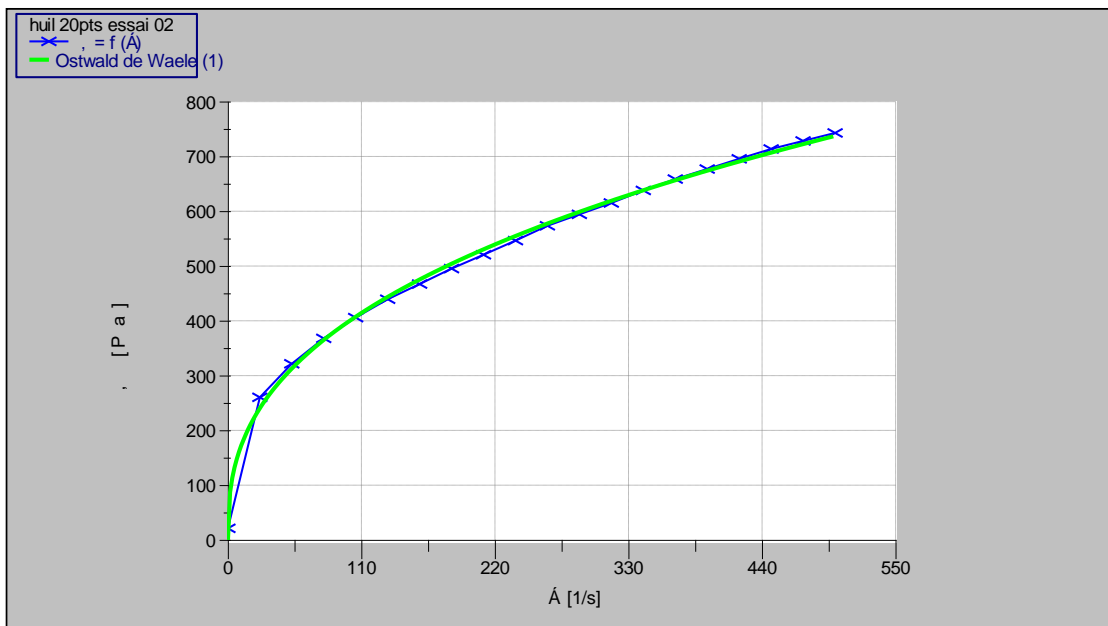


Figure IV- 30: Courbe d’écoulement matériau 3 essai 2 rapproche avec le modèle d’Ostwald

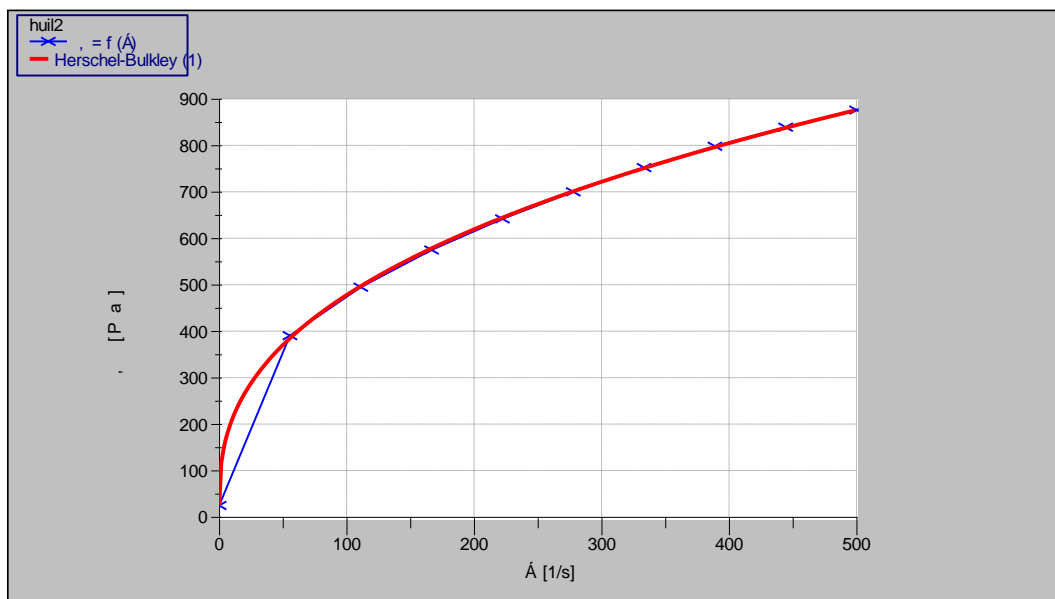
### Matériau 3 – Carbopol 940 + Bentonite + Huile Essai 3

La figure ci-dessous montre la courbe d'écoulement du gel à base de Carbopol 940+bentonite+huile, essai 3, approchée par la loi de Herschel–Bulkley

L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle de Herschel–Bulkley a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 25.32 + 74.26 * (\dot{\gamma})^{0.3924} \quad (\text{IV.19})$$

$$r = 0.9999$$



**Figure IV- 31:** Courbe d'écoulement matériau 3 essai 3 rapproché avec le modèle de Herschel–Bulkley

La Figure IV-32 montre la courbe d'écoulement du gel à base de Carbopol 940+bentonite+huile, essai 3, approchée par la loi d'Ostwald

L'ajustement de la courbe  $\tau = f(\dot{\gamma})$  par le modèle de Herschel–Bulkley a permis d'obtenir les paramètres suivants :

$$\tau = 80.21 * (\dot{\gamma})^{0.3659} \quad (\text{IV.20})$$

$$r = 0.9989$$

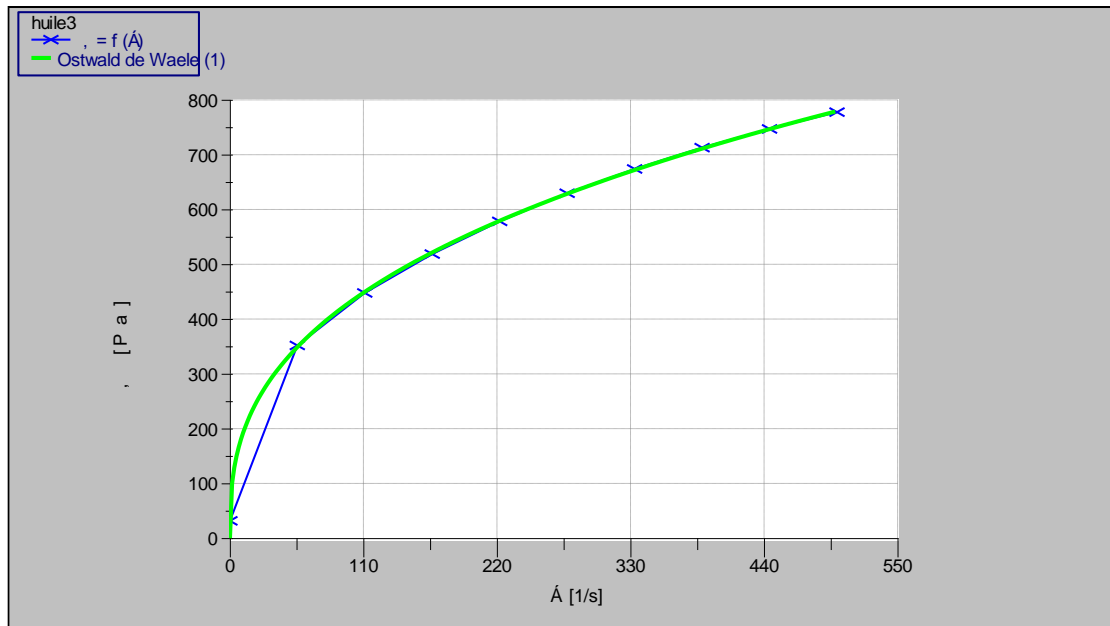


Figure IV- 32 : Courbe d’écoulement matériau 3 essais 3 rapproche avec le modèle d’Ostwald

Nous regroupons les résultats obtenus pour les modèles rhéologiques, Herschel-Bulkley et Ostwald, dans les deux tableaux ci-dessous, tableau IV-8 et tableau IV-9 respectivement.

Tableau IV- 8 : Paramètres du modèle de Herschel–Bulkley – Matériau 3

Essai	$\tau_0$ (Pa)	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$	$R^2$
01	17.81	69.21	0.3704	0.9999
02	23.18	59.36	0.4006	0.9994
03	25.32	74.26	0.3924	0.9999

Tableau IV- 9 : Paramètres du modèle d’Ostwald – Matériau 3

Essai	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$	$R^2$
01	69.21	0.3704	0.9987
02	69.09	0.3810	0.9988
03	80.21	0.3659	0.9989

Dans le tableau IV-10, nous donnons les paramètres, des équations des modèles de Herschel–Bulkley et Ostwald pour les trois matériaux, ayant le meilleur coefficient de corrélation.

**Tableau IV- 10** : Récapitulatif des paramètres Herschel-Bulkley et Ostwald pour les trois matériaux

Matériau	Modèle	$\tau_0$ (Pa)	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
M 1 – Gel C940	Herschel	3.711	60.61	0.4016	0.9999
	Ostwald	0	61.28	0.3993	0.9997
M 2 – C940 + B	Herschel	26.11	103	0.3340	0.9996
	Ostwald	0	115.7	0.3202	0.9983
M 3 – C940 + B + H	Herschel	17.81	69.21	0.3704	0.9999
	Ostwald	0	80.21	0.3659	0.9989

#### Remarques et discussion sur les lois de comportement de Herschel-Bulkley et d'Ostwald

- 1) L'indice n, indice d'écoulement est inférieur à 1 dans toutes les équations des deux modèles pour les trois matériaux, donc tous les matériaux étudiés ont un comportement pseudoplastique (rhéofluidifiant), c'est-à-dire que leurs viscosités apparentes diminuent à mesure que le taux de cisaillement augmente.
- 2) Dans nos courbes d'écoulement expérimentales on remarque qu'à  $\dot{\gamma} = 0$ , le cisaillement  $\tau = \tau_0 \neq 0$ , donc il existe un seuil d'écoulement. Le modèle de Herschel-Bulkley prend en considération ce paramètre  $\tau_0$ , contrairement au modèle d'Ostwald où ce paramètre n'apparaît pas.

Le modèle de Herschel-Bulkley, correspond mieux pour modéliser le comportement en écoulement de nos matériaux.

#### IV.3.4. Détermination de la viscosité des matériaux d'étude

L'influence de l'ajout de la bentonite ainsi que de l'huile sur la viscosité du carbopol 940 est donnée dans ce qui suit, nous déterminons les courbes de variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les différents matériaux. Pour chaque matériau nous effectuons trois essais pour la détermination de la viscosité.

**a) Courbe de viscosité des matériaux 1 (carbopol 940)**

La figure ci-dessous présente la superposition des courbes de l'évolution de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement pour les trois essais du carbopol 940.

Au repos la viscosité apparente du carbopol 940 est de 5,46 Pa. On observe une diminution progressive de la viscosité lorsque la vitesse de cisaillement augmente. Ce comportement est caractéristique d'un fluide rhéofluidifiant.

Ce phénomène s'explique par la réorganisation des chaînes polymériques du Carbopol sous l'effet du cisaillement, ce qui réduit la résistance à l'écoulement. Ce comportement est typique des gels à base de polymères, en accord avec la littérature.

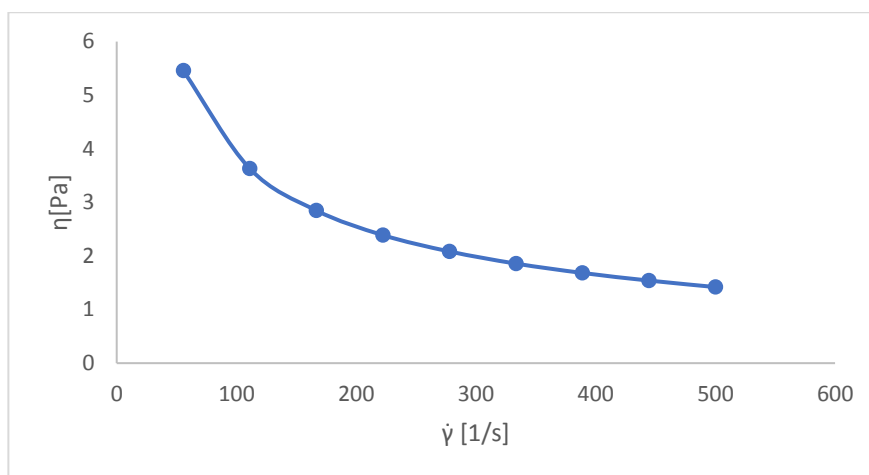


Figure IV- 33: Courbe de viscosité du matériau carbopol 940

**b) Courbe de viscosité du matériau 2 (carbopol 940 plus bentonite)**

La figure ci-dessous présente la courbe de viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement du matériau 2, contenant du Carbopol 940 et de la bentonite.

La viscosité apparente au repos est de 7,52 Pa.

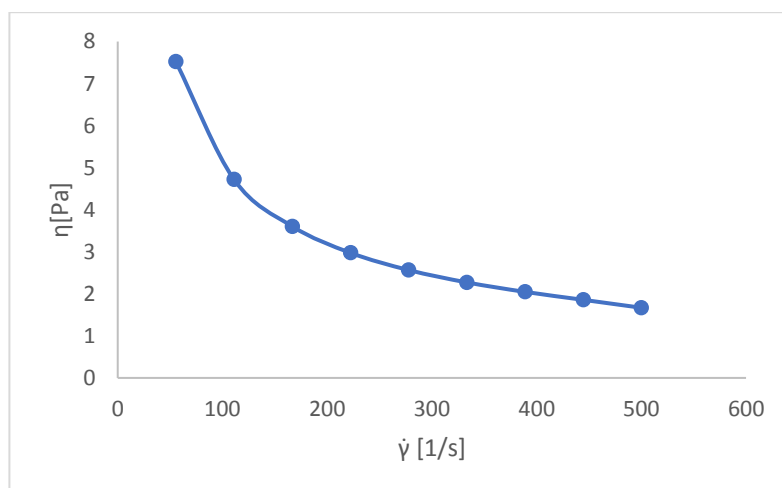
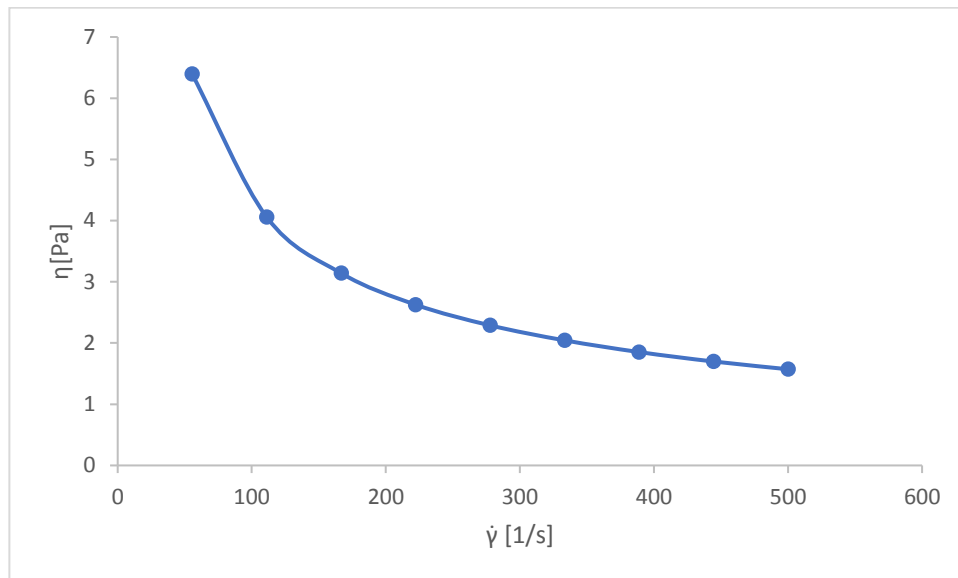


Figure IV- 34: Courbe de viscosité du matériau carbopol 940+bentonite

**c) Courbe de viscosité du matériau 3 (carbopol 940 plus bentonite plus huile)**

La figure ci-dessous présente la courbe de viscosité apparente pour le troisième matériau, composé de Carbopol 940 et de bentonite et d'une phase huileuse.

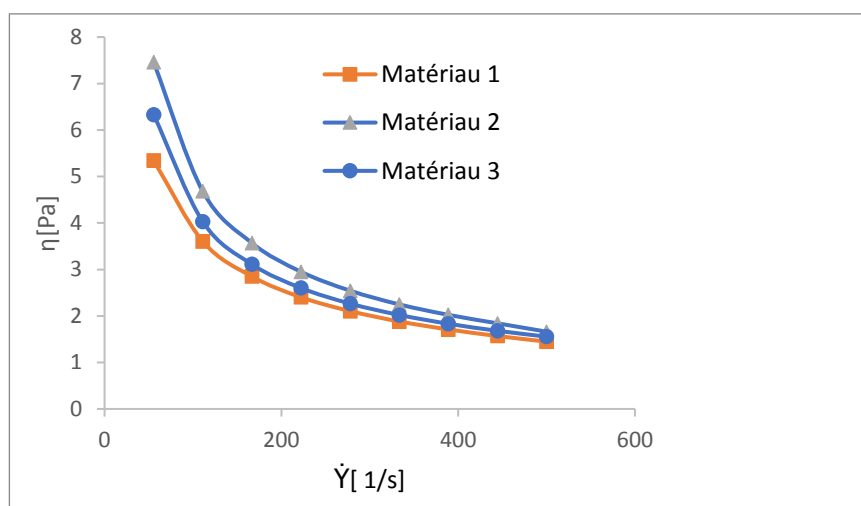


**Figure IV- 35 :** Courbe de viscosité du matériau carbopol 940+bentonite+huile

La viscosité apparente au repos est de 6.39 Pa, Comme pour les autres matériaux, la viscosité diminue avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement, ce qui confirme un comportement rhéofluidifiant, le profil de la courbe reste typique d'un gel rhéofluidifiant.

**d) Superposition des Courbes de viscosité des trois matériaux**

La figure ci-dessous présente la courbe de viscosité apparente pour les trois matériaux.



**Figure IV- 36:** Courbe de viscosité des trois matériaux

A partir de la figure IV-36, nous remarquons :

- Le matériau 1, carbopol 940, a la plus faible viscosité.
- Le matériau 2 présente une viscosité supérieure à celle des matériaux 1 et 3. L'ajout de la bentonite au carbopol 940 augmente la viscosité du gel, la bentonite représente un agent épaississant en s'opposant à l'écoulement du gel.
- Le matériau 3 possède une viscosité intermédiaire entre celle de matériau 2 et celle du matériau 1, l'ajout de l'huile, pour le gel ayant de la bentonite, fait diminuer légèrement la viscosité du matériau 3, cela peut être interpréter par la diminution des frottements entre les particules de la bentonite et facilite dans ce cas leurs écoulement ;

### IV.3.5. Détermination de la LVR

La détermination de la région viscoélastique linéaire (la LVR) permet de tracer deux courbes  $G'$  et  $G''$  (module d'élasticité complexe) en fonction de la déformation. Le point d'intersection entre les deux courbes correspond au point de changement du comportement du matériau, d'un comportement élastique vers un comportement visqueux ou vis versa. Deux essais ont été réalisés pour chaque matériau, à deux fréquences 1 Hz et 10 Hz, pour mieux caractériser la réponse des gels.

#### a) Détermination de la LVR du matériau 1

##### Détermination de la LVR du matériau 1 à la fréquence de 1 Hz

Sur la figure IV-37, nous observons trois courbes. La courbe  $G'$  (en bleu), la courbe  $G''$  (en rouge) et la courbe de déphasage  $\delta$  (en gris).

- À très faibles déformations ( $\gamma < 0,5 \sim 1\%$ ) :  $G'$  est élevé ( $\sim 100$  Pa),  $G''$  est plus bas ( $\sim 40$  Pa), donc  $G' > G''$ , le comportement élastique du matériau 1 est dominant, le matériau reste gel (solide).
- Pour les déformations  $\gamma$  comprises entre  $\sim 1\%$  et  $2\%$  :  $G'$  chute rapidement,  $G''$  diminue aussi mais moins fortement, le rapport s'inverse,  $G'' > G'$ , le matériau devient plus visqueux que solide.
- Au-delà de  $\gamma \approx 10\%$ , les deux modules se stabilisent à de faibles valeurs, le facteur de perte  $\delta$  ( $\tan\delta = G''/G'$ ) se stabilise ( $\approx 80^\circ$ ), ce qui traduit un écoulement visqueux prédominant.

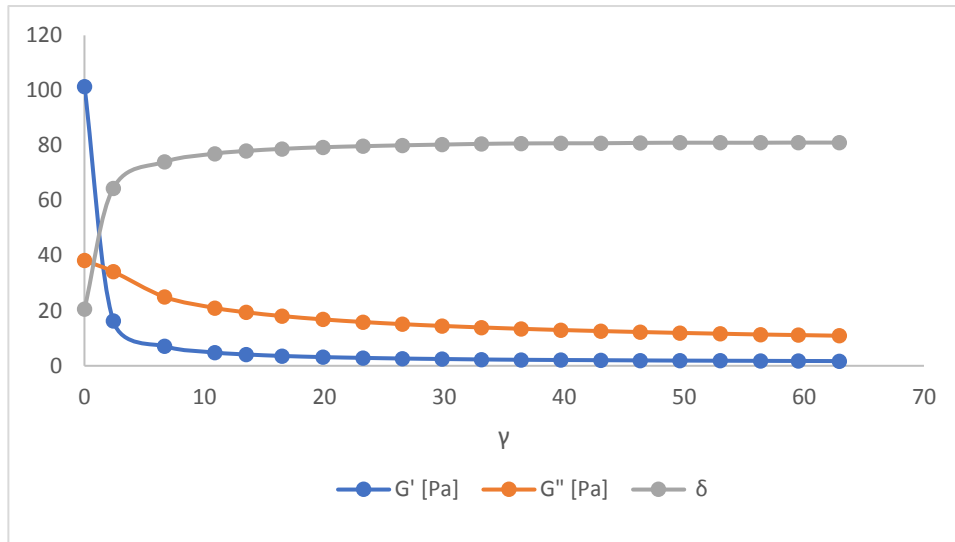


Figure IV- 37: Courbe LVR du matériau1 à 1Hz.

Pour le matériau 1, le carbopol 940, la zone linéaire (LVR) est extrêmement réduite, presque invisible, à l'échelle linéaire. Dès les faibles déformations le réseau du carbopol est détruit et le comportement rhéologique du matériau 1 pour la fréquence de 1Hz est un comportement purement visqueux.

Détermination de la LVR du matériau 1 à la fréquence de 10 Hz

La Figure IV-38 présente la zone LVR pour matériau 1, mesurées à la fréquence de 10 Hz

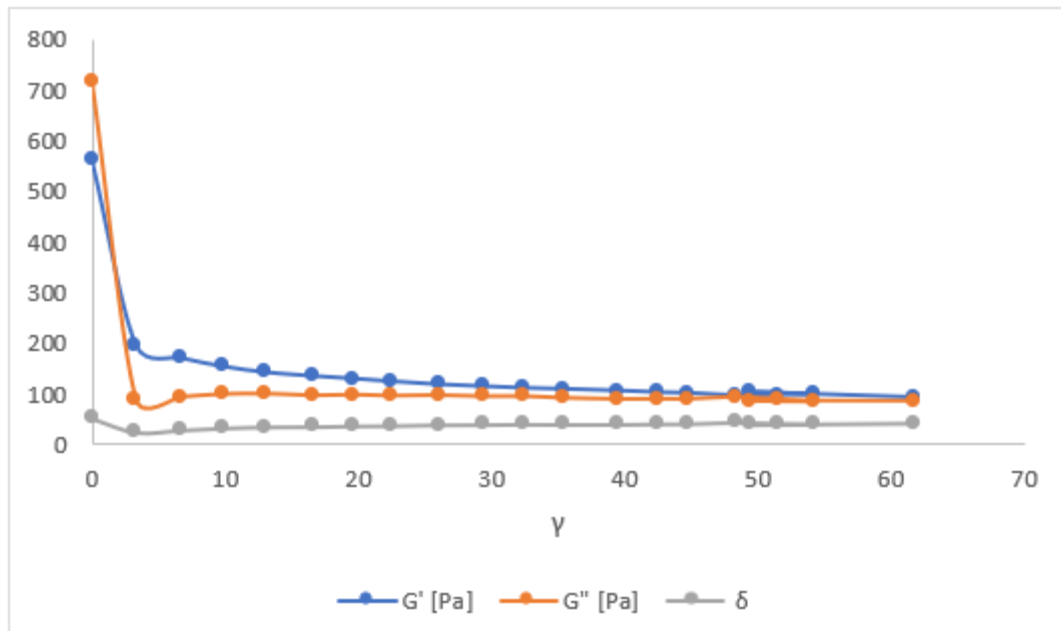


Figure IV- 38: Courbe LVR matériau 1, mesuré à 10 Hz

- À très faibles déformations ( $\gamma < 0,5-1 \%$ ),  $G'$  est autour de 600 Pa et  $G''$  est légèrement supérieur ( $\approx 700$  Pa), donc  $G'' > G'$ , le comportement est plus visqueux que solide dès le départ. La LVR est plus restreinte : elle se limite aux très faibles déformations ( $\gamma \lesssim 0,5 \%$ ). Le matériau 1, gel carbopol 940, supporte moins bien les oscillations rapides et la structure polymérique n'a pas le temps de se réorganiser entre deux sollicitations, d'où une perte plus rapide de linéarité.
- Pour  $\gamma$  entre 1 % et 5 %, les modules chutent rapidement mais restent relativement élevés,  $G'$  et  $G''$  se rapprochent, c'est une zone de transition.
- Au-delà de  $\sim 10 \%$  : Les deux modules se stabilisent autour de 80 à 100 Pa,
- Le matériau a perdu une grande partie de sa structuration initiale.

Inversement à nos attentes le comportement visqueux prédomine jusqu'à la déformation 1%, au-delà de cette déformation, c'est le comportement élastique, gel, qui prédomine, et cela ne peut s'expliquer que par un artefact (erreur) dû à un calcul du rhéomètre.

#### b) Détermination de la LVR du Matériau 2 à la fréquence de 1 Hz

La Figure IV-39 montre que la zone LVR s'est rétrécie encor plus que dans le cas du matériau 1, le point d'inversion est situé à 1.2% de déformation.

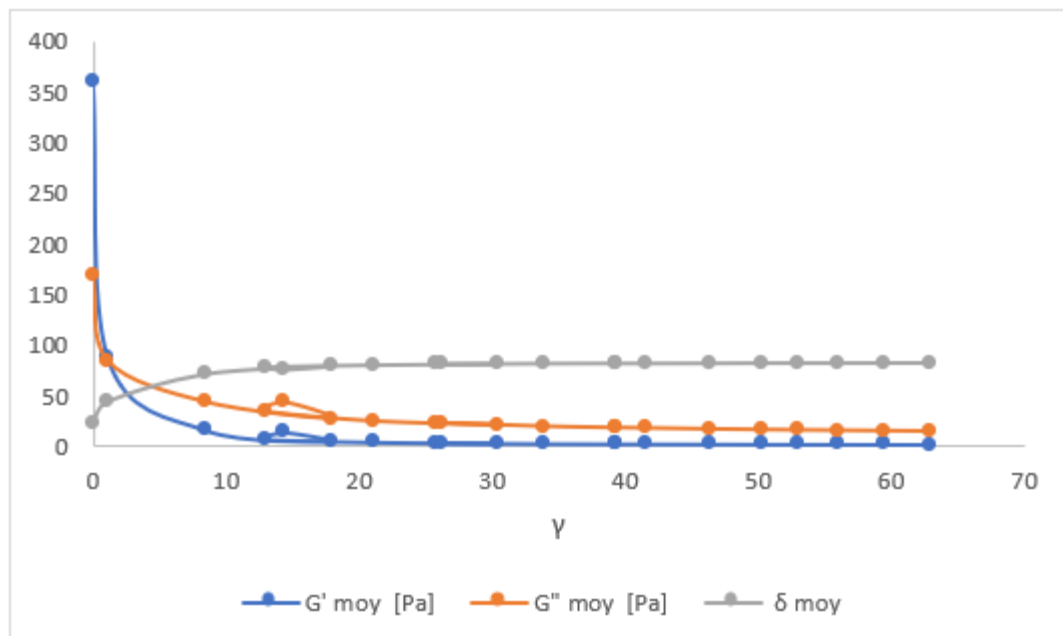


Figure IV- 39: Courbe LVR du matériau 2, mesuré à 1 Hz

- à très faible déformation ( $\gamma < 1$  % environ) :

Le module de stockage  $G'$  est largement supérieur au module de perte  $G''$ , cela indique que le système présente un comportement élastique dominant, le réseau polymérique du Carbopol est intact et renforcé par la présence de bentonite.

La valeur initiale élevée de  $G'$  ( $> 300$  Pa) montre un réseau bien structuré et rigide.

- Quand  $\gamma$  augmente (1 à 10 % environ) :

On observe une chute brutale de  $G'$  et  $G''$ , cela correspond à une rupture partielle de la structure interne du gel, la linéarité étant perdue. Le facteur de perte  $\delta$  augmente rapidement, traduisant une dissipation énergétique plus forte (comportement plus visqueux).

- Au-delà de  $\gamma \approx 10$  % :

$G'$  et  $G''$  se stabilisent à des valeurs faibles et très proches (quelques Pa). Le matériau n'a plus de véritable caractère élastique, il se comporte comme un fluide fortement visqueux.

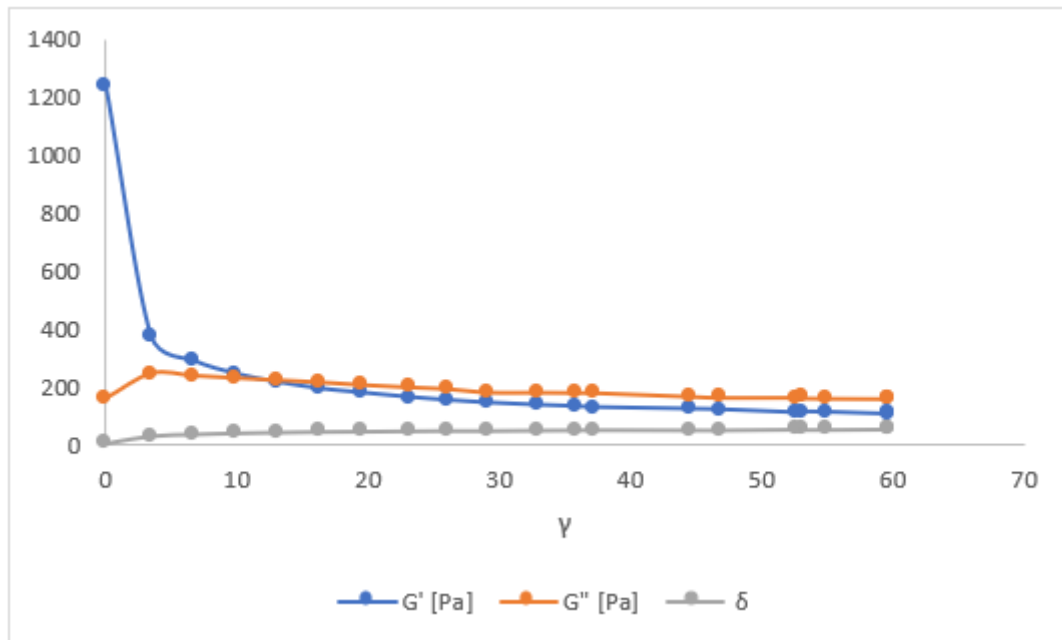
- La LVR est très courte, limitée aux très faibles déformations ( $\gamma < 1$  %), cela signifie que la structure du gel Carbopol + bentonite est sensible aux sollicitations mécaniques : une faible contrainte suffit à perturber le réseau.

La bentonite agit comme agent épaississant et stabilisant, elle confère au réseau de Carbopol une rigidité accrue ( $G'$  initial plus élevé que pour un Carbopol seul). Mais en contre partie, elle induit une fragilité mécanique : la LVR est réduite, et la rupture de structure survient rapidement.

Le mélange présente une bonne résistance initiale (gel solide) mais une sensibilité importante à la déformation, ce qui limite son usage à de faibles sollicitations.

### **Matériau 2 – Domaine viscoélastique linéaire (LVR) à $f = 10$ Hz**

La Figure IV-40 présente la zone LVR pour matériau 2, mesurées à 10 Hz



**Figure IV- 40:** Courbe LVR pour le matériau 2, mesuré à 10 Hz

On a remarqué que la zone LVR c'est élargi, le comportement s'est inversé à une valeur de déformation de 13%.

Aux très faibles déformations ( $\gamma < 1\%$ ) :

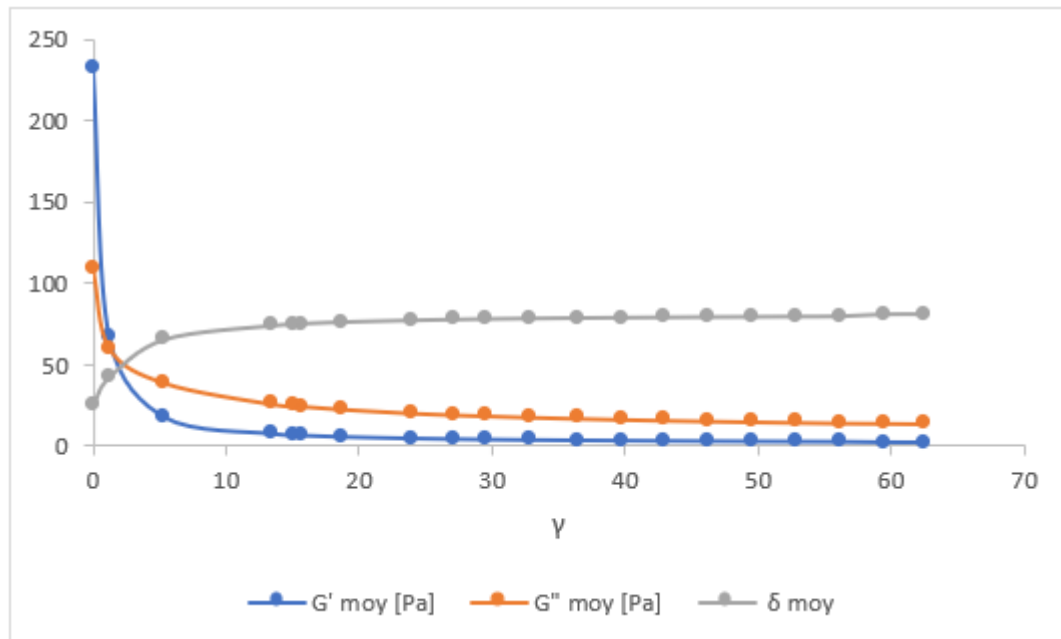
- Le module de stockage  $G'$  est très élevé ( $> 1200\text{ Pa}$ ) et domine largement le module de perte  $G'' \sim 200\text{ Pa}$ , cela traduit une structure fortement élastique et solide, typique d'un gel bien organisé.

- Quand  $\gamma$  augmente (1–10 % environ) :

- $G'$  chute progressivement mais reste supérieur à  $G''$ , la structure commence à se déstabiliser, mais le réseau polymérique résiste mieux que dans le cas 1Hz.

### c) Détermination de la LVR Matériau 3 à la fréquence de 1 Hz

La zone LVR du matériau 3 a 1 Hz s'est rétréci plus, le point d'inversion est situé à 1.21 de déformation, comme illustrée sur la figure ci-dessous.



**Figure IV- 41:** Courbe LVR pour matériau 3, mesuré à 1 Hz

Pour le matériau 3 (Carbopol + bentonite + huile), la région viscoélastique linéaire (LVR) est courte à 1 Hz (point d'inversion  $\approx 1,21$  %) indiquant une sensibilité aux faibles déformations. L'introduction de la phase huileuse confère un comportement intermédiaire : le module élastique initial reste élevé par rapport au Carbopol pur mais inférieur au système renforcé par bentonite, traduisant un réseau rigidifié mais localement fragilisé par les gouttelettes d'huile.

### Matériau 3 – Domaine viscoélastique linéaire (LVR) à $f = 10$ Hz

On observe dans la figure suivante que la zone LVR est un peu plus large que le matériau précédent

L'élargissement de la LVR à 10 Hz peut indiquer que, pour sollicitations plus rapides, la phase huileuse aide partiellement la matrice à résister.

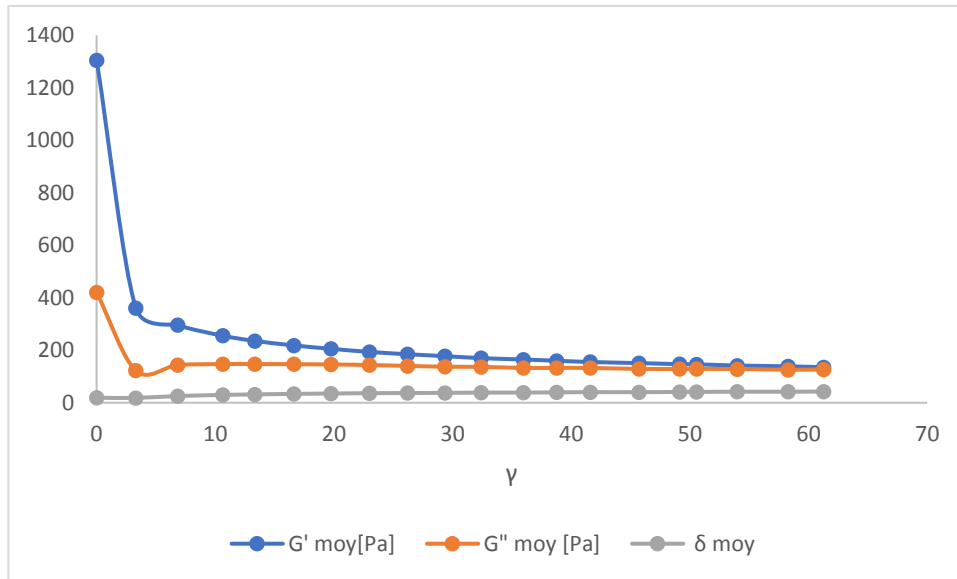


Figure IV- 42: Courbe LVR pour matériau 3, mesuré à 10 Hz

L’analyse comparative des trois formulations montre que le gel de référence, matériau 1 présente un domaine viscoélastique linéaire plus étendu mais un module élastique relativement faible, traduisant une structure peu organisée. L’ajout de bentonite matériau 2 augmente fortement le module  $G'$ , ce qui reflète un réseau plus rigide mais moins tolérant aux grandes déformations. L’introduction d’une phase huileuse matériau 3 confère au gel un comportement intermédiaire : la rigidité reste élevée mais légèrement inférieure à celle de matériau 2.

Afin de synthétiser ces observations, le tableau IV-11 récapitule les principaux paramètres de la LVR pour l’ensemble des matériaux.

Tableau IV- 11: Récapitule les principaux paramètres du LVR

Matériau	Fréquence	Point d’inversion $G'$ et $G''$ en déformation
M1	1HZ	1
M1	10HZ	3.30
M2	1HZ	1.2
M2	10HZ	13
M3	1HZ	1.2
M3	10HZ	Environ 60

### IV.3.6. Balayage en fréquence

Le balayage en fréquence a été réalisé en mode oscillatoire entre 0,1 et 100 Hz. Les autres paramètres (pré-cisaillement 60 s à 100 s<sup>-1</sup>, repos 60 s à 0 s<sup>-1</sup>) sont comme décrit plus haut.

#### a) Balayage en fréquence du matériau 1 de 0.1Hz jusque a 100Hz

La figure IV-43 présente l'évolution des modules de stockage ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ) du matériau 1 en fonction de la fréquence.

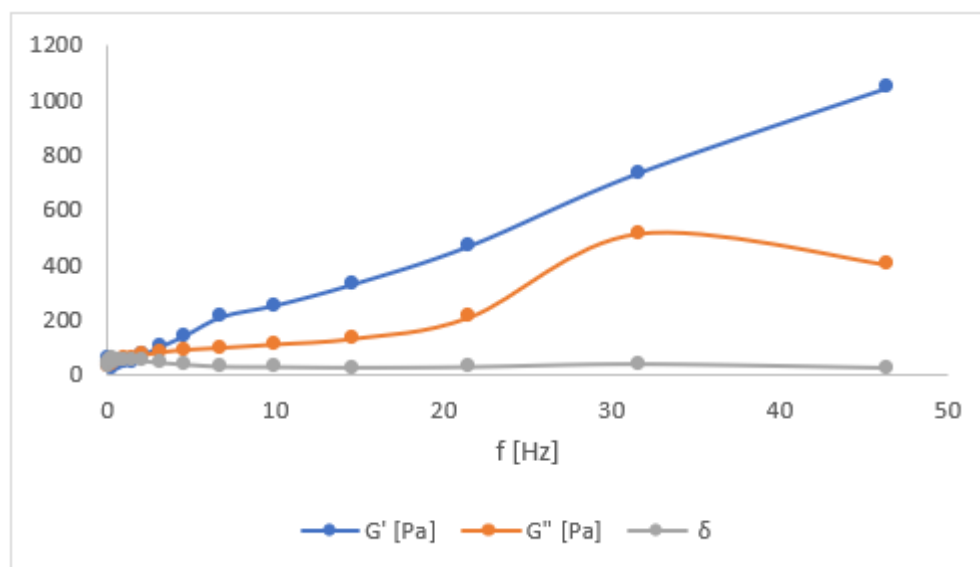


Figure IV- 43: Balayage en fréquence matériau 1

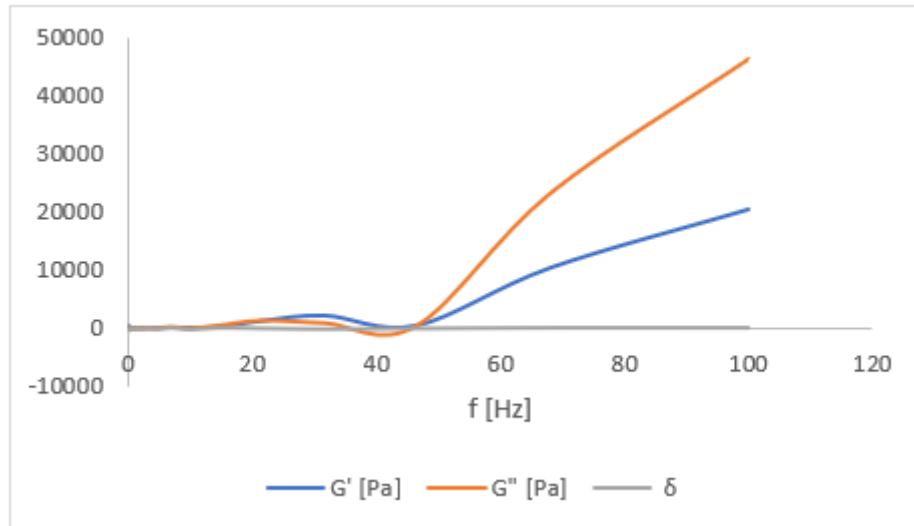
-  $G'$  (module de stockage) est supérieur à  $G''$  (module de perte) sur toute la gamme de fréquences, cela indique un comportement majoritairement élastique

-  $G'$  augmente régulièrement avec la fréquence, ce qui est typique des gels structurés (plus la sollicitation est rapide, plus la structure résiste). Le matériau possède une stabilité mécanique : la croissance continue de  $G'$  avec la fréquence traduit une bonne cohésion et rigidité du réseau

-  $G''$  présente un maximum autour de ~30 Hz avant de diminuer, ce pic correspond à une zone de relaxation, où le matériau dissipe plus d'énergie.

#### b) Balayage en fréquence du matériau 2 de 0.1Hz jusque a 100Hz

La figure IV-44 illustre le balayage en fréquence pour matériau 2 (Carbopol 940 + bentonite)



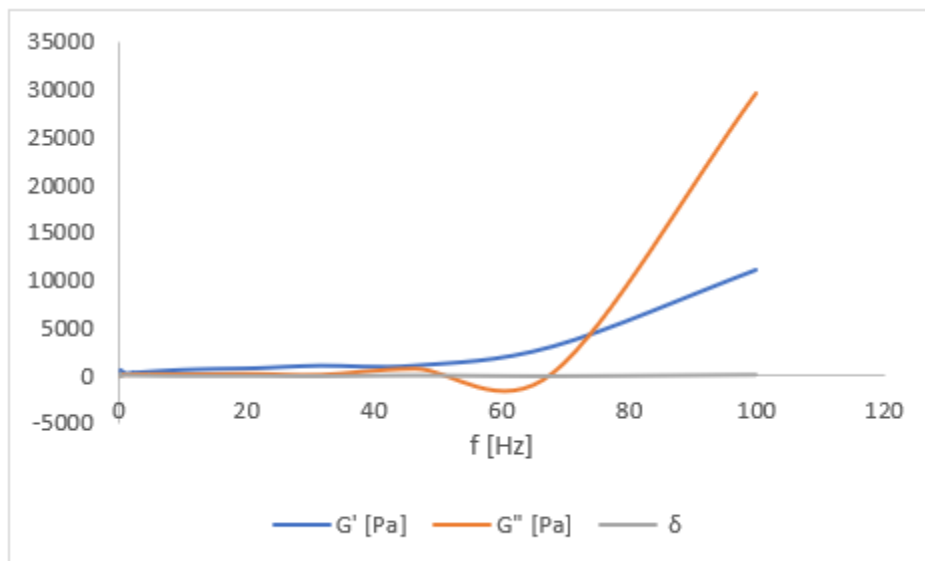
**Figure IV- 44:** Balayage en fréquence du matériau 2

Jusqu'à fréquence 42 Hz il y a une compétition entre le comportement visqueux et le comportement gel, au-delà de cette fréquence le comportement visqueux prédomine sur le comportement élastique c'est-à-dire  $G'' > G'$ .

La Bentonite dans le matériau 2 renforce fortement le réseau (augmentation marquée de  $G'$ ). Ses interactions solides (feuillet, attraction) augmentent la rigidité mais introduisent des modes de relaxation supplémentaires (couplage polymère–argile) qui peuvent favoriser la dissipation à certaines fréquences élevées, d'où la compétition/inversion observée.

### c) Balayage en fréquence du matériau 3 de 0.1Hz jusque a 100Hz

La figure IV-45 illustre le balayage en fréquence pour matériau 3.



**Figure IV- 45:** Balayage en fréquence du matériau 3

Jusqu'à fréquence 73 Hz le comportement est beaucoup plus élastique que visqueux au-delà de cette fréquence le comportement s'inverse devient visqueux. Le comportement est intermédiaire entre  $m_1$  et  $m_2$ .

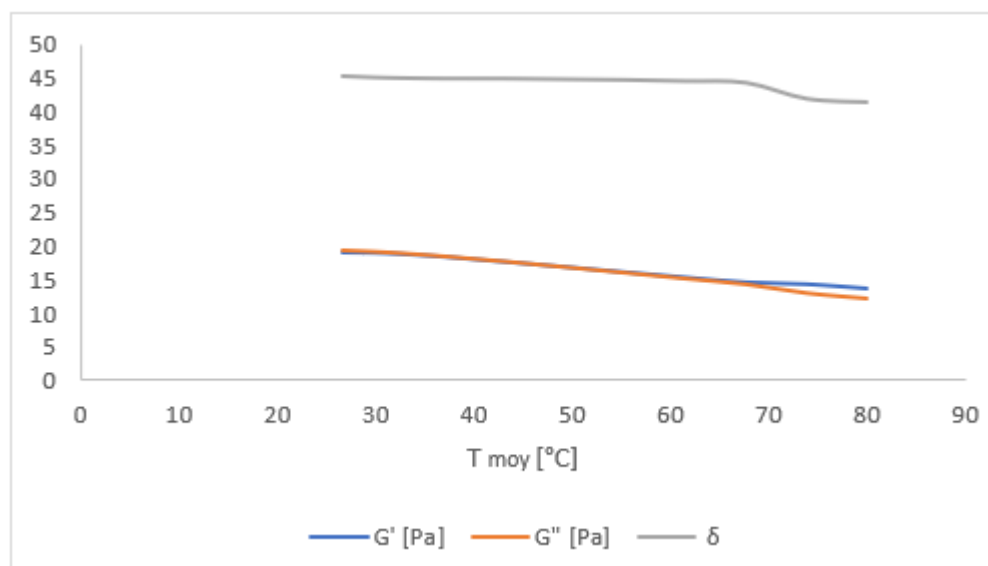
Les gouttelettes agissent comme charges dispersées — elles modulent les interactions polymère/argile. Elles peuvent diminuer les frictions interarticulaires (réduction relative de  $G'$  par rapport à  $m_2$ ).

### IV.3.7. Balayage en température

Le test de balayage en température a été réalisé dans le but d'analyser l'effet de la chaleur sur le comportement viscoélastique des gels étudié. L'évolution des modules de stockage ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ) a été suivie dans une plage de température allant de  $20\text{ °C}$  à  $70\text{ °C}$ , à une fréquence constante de 1 Hz. Pour chaque matériau, trois essais consécutifs ont été effectués afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Les courbes obtenues permettent de suivre la stabilité thermique des différents gels, ainsi que les éventuelles transitions viscoélastiques

#### a) Balayage en température matériau 1

La figure suivante montre que, jusqu'à  $80\text{ °C}$  le comportement rhéologique du gel, il est stable, on observe aussi la compétition entre le comportement gel et le comportement visqueux.



**Figure IV- 46:** Balayage en température du matériau 1

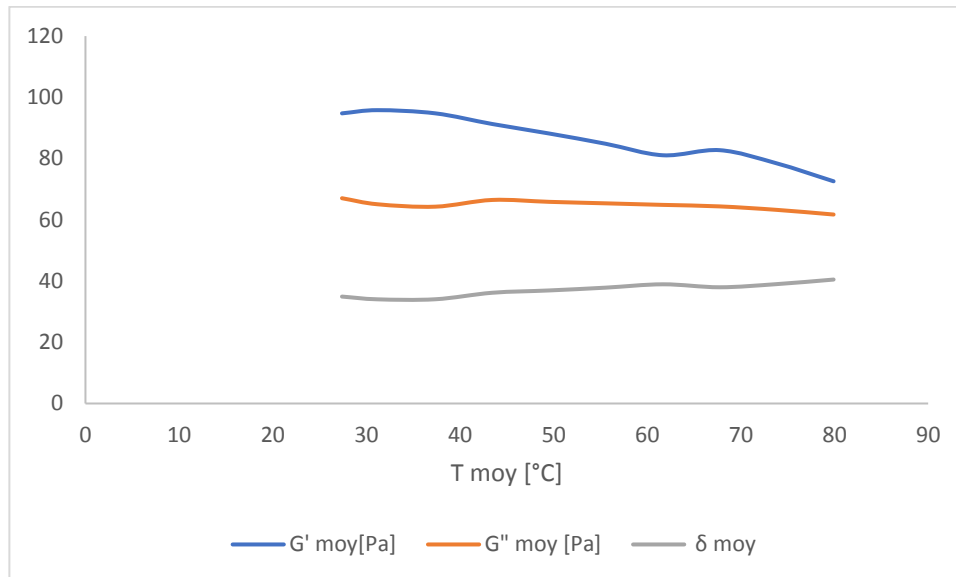
$G'$  chute progressivement de 19 Pa à 15 Pa dans l'intervalle de température de  $30\text{ °C}$  à  $70\text{ °C}$ .

Le croisement  $G'=G''$  se fait vers  $68\text{ °C}$  signifie que le réseau du Carbopol se fragilise, se relaxe sous l'influence de la chaleur (dénaturation partielle des interactions H, perte de réticulation effective). Perte de gel.

**b) Balayage en température matériau 2**

La Figure IV-47, illustre le balayage en température du Matériau 2,

On a remarqué que la température n'influe pas sur le comportement du matériau, le comportement élastique prédomine sur le comportement visqueux cela est due à l'introduction de la bentonite qui aide à épaissir le matériau.



**Figure IV- 47:** Balayage en température du matériau 2

G' élevé (commence par 100Pa), aucun croisement des deux modules G' et G'' sur toute la plage des températures, le matériau 2 a une très bonne stabilité thermique. L'ajout de bentonite améliore fortement la stabilité mécanique des gels

**c) Balayage en température matériau 3**

La Figure IV-48. Montre le balayage en température du matériau 3.

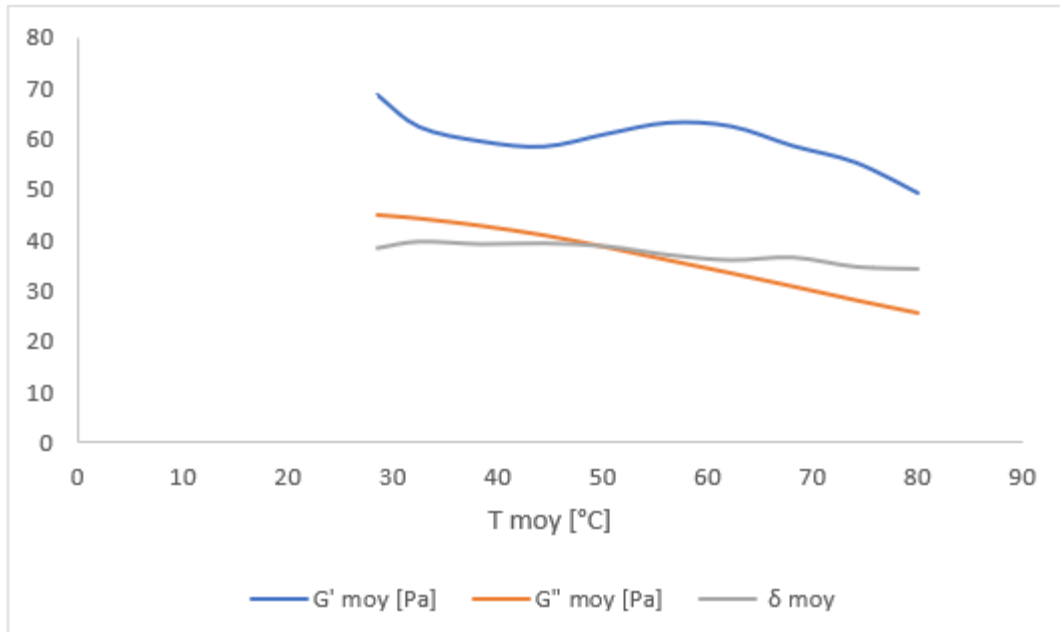


Figure IV- 48: Balayage en température du matériau 3

Le comportement du matériau 3 est similaire au comportement du matériau 2, avec un G' inférieur (70 Pa); pas de croisement, l'ajout de l'huile n'affecte pas la stabilité thermique fondamentale mais abaisse légèrement G', le matériau 3 reste stable thermiquement mais moins rigide que le matériau M2.

**d) Balayage en température Superposition des courbes des trois matériaux**

La Figure IV-49 illustre l'évolution du module élastique G' en fonction de la température (20–80 °C) pour les trois formulations.

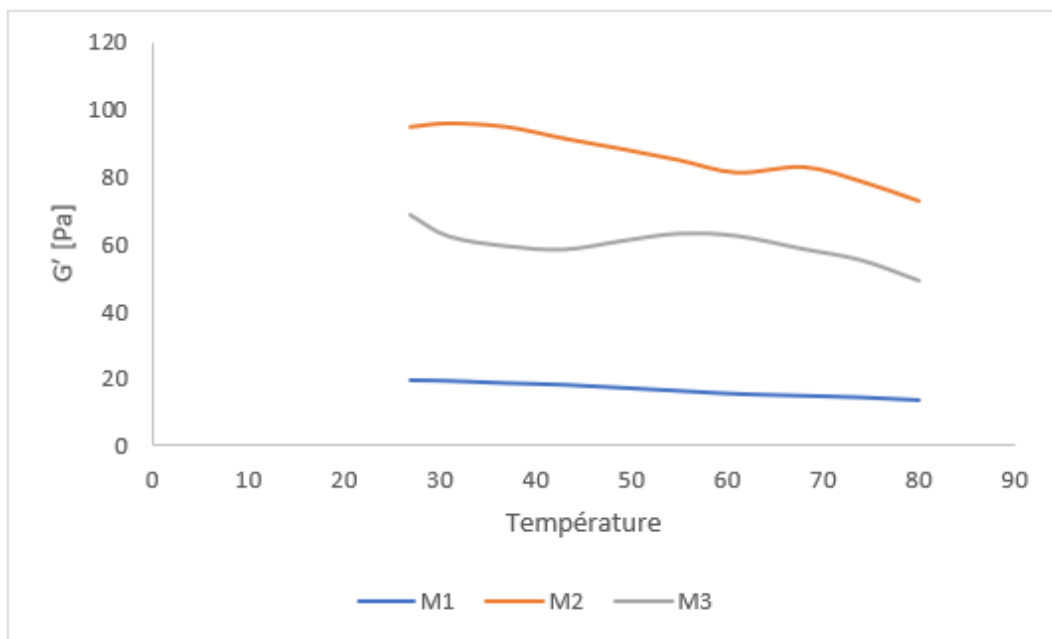


Figure IV- 49: Comparaison des trois matériaux : évolution de G'.

On observe clairement que M 2 présente les valeurs les plus élevées de  $G'$  sur toute la plage, traduisant une meilleure stabilité et une structure plus rigide. Matériau M 3 occupe une position intermédiaire, tandis que M 1 montre les valeurs les plus faibles et une chute progressive de  $G'$ , confirmant sa faible résistance thermique. L'ordre d'élasticité est donc :  $M 2 > M 3 > M 1$ .

Le tableau ci-dessous montre le module viscoélastique au cours du balayage en température des trois matériaux

**Tableau IV- 12:** Modules viscoélastiques au cours du balayage en température

Matériau	$G' (\approx 30 \text{ °C})$ [Pa]	$G' (\approx 50 \text{ °C})$ [Pa]	$G' (\approx 70 \text{ °C})$ [Pa]	T de croisement $G'=G''$
M1	~19	~17	~15	$\approx 68 \text{ °C}$ ( $G' \approx G''$ )
M2	~96	~88	~83	Aucun croisement
M3	~62	~61	~59	Aucun croisement

Le balayage en température montre que les trois gels sont sensibles à l'élévation thermique, mais de manière différente :

- M1 est le moins stable,
- M2 présente la meilleure stabilité,  $G'$  restant toujours supérieur à  $G''$ .
- M3 occupe une position intermédiaire, stable mais avec un module plus faible que M02.

### Conclusion

L'analyse physico-chimique et rhéologique des trois formulations de Carbopol 940 a montré que la bentonite et l'huile influencent fortement la microstructure, la composition et les propriétés viscoélastiques des gels.

L'observation au microscope optique du gel de référence (M1), carbopol 940, reflète une structure homogène. L'ajout de bentonite au carbopol 940, pour former le deuxième gel (M2) engendre une structure plus dense et granuleuse, les particules de bentonite sont dispersées dans le gel, toutes fois on observe des agrégats de bentonite.

L'observation au microscope optique du matériau M3, révèle à un système multiphasique à gouttelettes dispersées, L'analyse IFTR a confirmé l'existence des bandes caractéristiques du Carbopol (vibration essentiellement des groupement acides) ; l'apport de la bentonite dans le carbopol 940 engendre de nouvelles bandes caractéristiques correspondant aux liaisons (Si-O), ces deux éléments existant dans la bentonite. L'ajout de la bentonite a diminué de façon drastique la transmittance du matériau 2, passant d'une valeur de 100 pour le carbopol à la valeur de 3% pour le matériau 2. La bentonite a un effet absorbant de l'intensité du rayonnement IR. Le troisième spectre IFTR correspond au troisième matériau, ne présente pas d'informations supplémentaire par rapport à celui du deuxième matériau, en ce qui concerne les pics de transmittance, et cela s'explique par le fait que la formule chimique de l'huile minérale correspond à la formule chimique d'un alcane, hydrocarbure saturé ne contenant que des liaisons covalente de types( -C- H) ou( -C-C- ) ; Notons tout de même que la transmittance du matériau 3 est de l'ordre de 45°, nettement supérieur à celle du matériau 2, donc l'incorporation de l'huile dans le mélange gel plus bentonite à améliorer transmittance par l'effet couvrant de huile qui enrobe les grain de bentonite.

Les essais rhéologiques ont montré que tous les gels sont pseudoplastiques, décrits par le modèle de Herschel-Bulkley. La bentonite augmente la viscosité et la thixotropie du gel carbopol 940, alors que l'huile réduit légèrement la viscosité mais ralentit la reconstruction du réseau. L'étude de la LVR a confirmé que pour la fréquence de 1Hz, dès les faibles déformations, le réseau du gel carbopol 940 est détruit et son comportement est plutôt visqueux. Pour la fréquence de 10Hz les résultats ne sont pas concluant car le comportement visqueux prédomine dans la région LVR et inversement c'est le comportement élastique qui prédomine en dehors de la région LVR.

Pour le deuxième matériau, la détermination de la LVR à la fréquence de 1Hz montre que le système présente un comportement élastique dominant, le réseau polymérique du Carbopol est intact et renforcé par la présence de bentonite. La présence de la bentonite dans le réseau du carbopol fait augmenter les modules élastiques et cela pour les deux fréquences de 1 et 10 Hz.

Pour le troisième matériau, la zone LVR pour la fréquence de 1HZ, reste toujours réduite (comme dans le cas des deux autres matériaux, alors que pour la fréquence 10 Hz la zone LVR est très large, cela peut indiquer que, pour sollicitations plus rapides, la phase huileuse aide partiellement la matrice à résister.

Le balayage en fréquence de 0,1Hz à 10 Hz, montre une dominance du comportement élastique du carbopol 940 sur toute cette plage de fréquences, le matériau possède une stabilité mécanique,

une bonne cohésion et rigidité du réseau. Pour les deux autres matériaux, on observe une compétition entre le comportement élastique et le comportement visqueux des deux matériaux jusqu'à la fréquence de 42Hz, au-delà de cette valeur c'est le comportement visqueux qui prédomine. La bentonite renforce le réseau par Ses interactions solides (feuillets, attraction) augmentent la rigidité mais introduit des modes de relaxation supplémentaires (couplage polymère-argile) qui peuvent favoriser la dissipation d'énergie.

Les gouttelettes d'huiles modulent les interactions polymère/argile et diminuent les frictions interarticulaires (réduction relative de  $G'$  de m3 par rapport à m2).

Le Balayage en température de nos matériaux, montre que le carbopole 940 est affecté par l'augmentation de la température, son module élastique décroît doucement de la température 20 jusqu'à la température 68°C, dépassant cette température le gel se détériore et le comportement visqueux prédomine.

Les deux autres matériaux, carbopole plus bentonite et carbopol plus bentonite et huile, sont caractérisés par une stabilité thermique, l'ajout de la bentonite aide à épaissir le matériau et améliore fortement la stabilité mécanique des gels.

L'ajout de l'huile n'affecte pas la stabilité thermique fondamentalement mais abaisse légèrement  $G'$ .

# **Conclusion Générale**

### Conclusion

Le gel carbopol 940 est utilisé dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique pour contrôler la viscosité des crèmes, lotions et émulsions. La caractérisation physico chimique et l'étude rhéologique de ces gels permettent de mieux comprendre l'organisation du réseau polymérique et son influence sur les propriétés fonctionnelles du matériau. Elles offrent la possibilité d'évaluer la stabilité structurale du gel, sa réponse viscoélastique en conditions de sollicitation mécanique, ainsi que les paramètres influençant sa performance.

Dans ce concept, nous avons élaboré trois matériaux à base de gel carbopol 940 ; le matériau 1 est le carbopol 940 pur, le second matériau, matériau 2, est formé de carbopol 940 plus de l'argile (la bentonite purifiée), le troisième matériau, matériau 3 est un mélange de carbopol 940 plus de la bentonite plus une huile minérale.

Pour étudier le comportement rhéologique du gel carbopol 940 ainsi que l'influence de ces deux ajouts, la bentonite et l'huile minérale, nous avons caractérisé ces trois matériaux par différentes techniques tel que : l'observation optique, l'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IFTR) et une étude rhéologique menée avec le rhéomètre Haake rhéostress1 en géométrie Plan/Plan.

Les résultats obtenus confirment le rôle central du Carbopol 940 en tant qu'agent gélifiant efficace, capable de générer des gels transparents et visqueux à très faible concentration. L'incorporation de la bentonite a changé l'aspect visuel du carbopol 940 transparent, qui devient opaque avec un aspect laiteux et nacré, la texture du gel devient plus dense ou crémeuse et moins glissante, la sensation au touché plus consistante plus riche le gel devient moins collant.

L'observation au microscope optique révèle l'homogénéité du gel carbopol 940, alors qu'on voit pour le matériau 2 les grains de bentonite dispersés dans la matrice du carbopol ainsi que quelques agglomérations de bentonite. Pour le troisième matériau nous observons une structure hétérogène bise phasique.

L'analyse FTIR a révélé la présence de bandes caractéristiques confirmant la structuration du Carbopol (bande caractéristique des alcanes et des acides). Sur le spectre IFTR du matériau 2, on voit de nouvelles bandes d'absorption caractéristiques de la bentonite tel que les vibrations des liaisons (-O-Si-). La superposition des trois spectres montre que pour le troisième matériau, il n'y a aucune nouvelle bande d'absorption dû à l'incorporation de la phase huileuse car cette dernière appartient à la famille des alcanes, hydrocarbures saturés.

Les essais rhéologiques ont montré que tous les gels sont pseudoplastiques, décrits par le modèle de Herschel–Bulkley. La bentonite augmente la viscosité et la thixotropie du gel carbopol 940, alors que l'huile réduit légèrement la viscosité mais ralentit la reconstruction du réseau.

L'étude de la LVR a confirmé que pour la fréquence de 1Hz, dès les faibles déformations, le réseau du gel carbopol 940 est détruit et son comportement est plutôt visqueux. Pour la fréquence de 10Hz les résultats ne sont pas concluants car le comportement visqueux prédomine dans la région LVR et inversement c'est le comportement élastique qui prédomine en dehors de la région LVR.

Le balayage en fréquence de 0,1Hz à 10 Hz, montre une dominance du comportement élastique du carbopol 940 sur toute cette plage de fréquences. Pour les deux autres matériaux, une compétition entre le comportement élastique et le comportement visqueux existe jusqu'à la fréquence de 42Hz, au-delà de cette valeur c'est le comportement visqueux qui prédomine. La bentonite renforce le réseau par ses interactions solides (feuillettes, attraction) augmente la rigidité mais introduit des modes de relaxation supplémentaires (couplage polymère–argile) qui peuvent favoriser la dissipation d'énergie.

Le Balayage en température de nos matériaux, montre que le carbopole 940 est affecté par l'augmentation de la température, les deux autres matériaux, carbopole plus bentonite et carbopol plus bentonite et huile, sont caractérisés par une stabilité thermique, l'ajout de la bentonite aide à épaissir le matériau et améliore fortement la stabilité mécanique des gels. L'ajout de l'huile n'affecte pas la stabilité thermique fondamentalement mais abaisse légèrement  $G'$ .

Ces résultats soulignent l'importance des interactions physico-chimiques dans la conception et l'optimisation de gels à usage pharmaceutique et cosmétique. Ils montrent également que l'association de polymères synthétiques et de charges minérales constitue une voie prometteuse pour moduler les propriétés fonctionnelles des formulations, en fonction des contraintes d'application et des performances attendues.

En perspective, il serait intéressant d'élargir cette étude à d'autres agents gélifiants ou additifs fonctionnels ainsi qu'à d'autres argiles, afin de comparer leurs effets sur les propriétés rhéologiques et la stabilité des gels. Des analyses complémentaires, notamment en conditions de vieillissement ou d'utilisation simulée, permettraient également de mieux anticiper le comportement de ces matériaux dans des contextes réels d'application.

Ainsi, ce travail contribuera à une meilleure compréhension des systèmes polymères-minéraux multiphasiques et ouvre des perspectives pour le développement de formulations innovantes, stables et performantes dans les domaines pharmaceutiques et cosmétique.

# **Références bibliographiques**

- [1] Université Médicale Virtuelle Francophone, Support de Cours
- [2] I. Teraoka, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [3] "Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007. [CD]. Microsoft Corporation.
- [4] S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères ; Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [5] Buhleier, E., Wehner, W., Vögtle, F., Synthesis (1978), 155.
- [6] Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P., Polym. J. (1985), 17, 117.
- [7] G.R. Newkome, Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta. J. Org. Chem. 1985, 50, (2003).
- [8] "Différents types de matières plastiques" [http// : capsciences.net/upload/differents\\_plastiques](http://capsciences.net/upload/differents_plastiques).
- [9] "Aucun titre de diapositive " [http// : www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes\\_cours/5.2polymeres.pp6](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymeres.pp6).
- [10] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites ; (A3 040).
- [11] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 10th ed., Wiley.
- [12] Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., Wiley-Interscience.
- [13] Young, R. J., & Lovell, P. A. (2011). *Introduction to Polymers*, 3rd ed., CRC Press.
- [14] SPRINGINSFELD Fabrice Thèse pour l'obtention de Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie. Mécanismes de gélification et comportement rhéologique d'émulsions d'alcanes partiellement cristallisés. Université PIERRE ET MARIE CURIE – PARIS VI 2009.
- [15] BOUNOUIRA Fouad. Thèse pour l'obtention de Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie. Les gels, aspects théoriques et Applications. Université MOHAMMED V – RABAT 2015.
- [16] <https://www.lesielle.com/int/fr/carbopol-c-est-quoi-inci-cosmetique-353>  
<https://repository.enp.edu.dz/jspui/bitstream/123456789/5330/1/DERF.Mahmoud.pdf>

- [17] D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. *Dendrimers and other Dendritic Polymers*; Wiley, New York, (2001).
- [18] Rowe, R. C., Sheskey, P. J., & Quinn, M. E. *Handbook of Pharmaceutical Excipients*. 6<sup>e</sup> éd., Pharmaceutical Press, 2009.
- [19] Lubrizol Advanced Materials Inc. *Carbopol® Polymers Technical Data Sheet*. Lubrizol, 2019.
- [20] Barry, B. W. *Dermatological Formulations: Percutaneous Absorption*. CRC Press, 2001.
- [21] Tadros, T. *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2018.
- [22] Carbomer.com. *Carbomer 940: Essential Guide to Uses, Benefits, and Precautions*. Disponible sur : <https://carbomer.com/carbomer-940-essential-guide-to-uses-benefits-and-precautions/> (consulté en 2025).
- [23] Atlantis Press. *Overview: Application of Carbopol 940 in Gel*. Disponible sur : <https://www.atlantis-press.com/proceedings/ahms-20/125951906> (consulté en 2025).
- [24] Sahoo, S. K., et al. "Carbopol polymers in drug delivery applications." *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, vol. 66, 2021, 102873.
- [25] Thèse de doctorat de l'université de Nice-Sophia Antipolis (caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse).
- [26] Mlle BELBACHIR Ihssan « Modification de la Bentonite de Maghnia et Applications dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds », THÈSE LMD
- [27] Nabil BABAHOUM "Caractérisation, valorisation des bentonites Algériennes pour l'utilisation dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique : cas du gisement de Maghnia, Tlemcen-Algérie" Thèse de Doctorat.
- [28] GUENOUN Narimane GADA Sadia Activation de la Bentonite de Maghnia pour usage pharmaceutique. MEMOIRE DE MASTER
- [29] Harvey, C.C., Lagaly, G., 2013. Industrial applications. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science Techniques and Applications 5B. Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam.

- [30] Encyclopædia Universalis (2024). *Rhéologie*. Encyclopædia Universalis. Disponible sur : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/rheologie/>
- [31] Initiation à la rhéologie Institut Galien Paris-Saclay Faculté de Pharmacie Université Paris-Saclay
- [32] initiation à la RHEOLOGIE, G.COARRAZE et J.L.GROSSIORD, laboratoire de physique pharmaceutique centre de Chatenay-Malabry UNIVERSITE PARIS XI,3<sup>e</sup> édition
- [33] <https://opac.centre-univ-mila.dz/z//6215511.pdf>
- [34] KAMENI NGOUNOU, Dr. *Principes de rhéologie appliquée aux matériaux*. Support de cours
- [35] G. COURRAZE ; J. L. ROSSIORD « Initiation à la rhéologie » Tech et doc 1991.
- [36] TOTSCHNIG, W. P. Les fluides non-newtoniens : entre liquide et solide. Olympiades de Physique France, 8 Décembre 2017, l'INSA de Toulouse, la Société française de physique. France : 2017.
- [37] MICHEL ROQUES, « Contrôle Industriel et Régulation Automatique, Mécanique des fluides », 2005.
- [38] COUSSOT P., J-L GROSSIORD, « Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton », article : Des concepts aux outils, J.-L. GROSSIORD' et D. QUEMADA.
- [39] THOMAS, G.M. the rhéologique handbook. Second Edition. Hannover, Germany: Vincentz Network GmbH & Co.KG, 2006. 299 p. Technique & ingénierie.ISBN 3-87870-174-8.
- [40] H.-C. Kan, M.-C.Tseng, Y.-H. Chu, Bicyclic imidazolium-based ionic liquids: synthesis and characterization, *Tetrahedron* 63 (7) (2007) 1644e1653.
- [41] Danillo Camargo et al ; Investigation of the rheological properties of protic ionic liquids; *journal of physical organic chemistry* (2016).
- [42] André LALLEMAND, « Écoulement des fluides, Étude physique et cinématique », Techniques de l'Ingénieur, traité Génie énergétique.
- [43] C.I.ROHN«Analytical polymere rheology» Hanser, New York, 1995.

- [44] TOTSCHNIG, W. P. Les fluides non-newtoniens : entre liquide et solide. Olympiades de Physique France, 8 Décembre 2017, l'INSA de Toulouse, la Société française de physique. France: 2017.
- [45] RAO, A. Rheology of Fluid and Semisolid Foods Principles and Applications. Second edition. Gaithersburg, Maryland: Aspen Publishers, 1999. 337 p. ISBN 0-8342-1264-1.
- [46] A.C. Kleinschmidt, Produção de grafenopela abertura de nanotubos de carbono auxiliada por líquido iônico e uso em nanocompositos de resina epoxídica, 2014.
- [47] Newsim tech, Chapitre I introduction à la rhéologie, <http://dspace.univ-tiaret.dz/13/06/2015lien:http://dspace.univtiaret.dz/bitstream/123456789/11959/5/Chapitre%20I%20%281%29%281%29.pdf>
- [48] HAMMADI, L. Chapitre 2: Fluides Non-Newtoniens. Rhéologie des fluides complexes. USTOMB, Algérie.
- [49] SCHER, J. Rhéologie, texture et texturation des produits alimentaires. Technique de l'ingénieur, Décembre, 2006, Vol. 3. F3300. 16 p.
- [50] COUSSOT P., J-L GROSSIORD, « Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton », article : Des concepts aux outils, J.-L. GROSSIORD' et D. QUEMADA.
- [51] : Newsim tech, Chapitre I introduction à la rhéologie, lien: <http://dspace.univ-tiaret.dz/13/06/2015>
- [52] G. COURRAZE ; J. L. ROSSIORD « Initiation à la rhéologie » Tech et doc 1991.
- [53] NGUYEN, Q.D. BOGER, D.V. Thixotropic behaviour of concentrated real mud suspensions. Rheological acta, July, 1985, vol 24 n°4, p.427-437.
- [54] Mezger, T. G. (2020). *The Rheology Handbook*. Anton Paar.
- [55] TA Instruments (2021). *Basics of Rheology*. [www.tainstruments.com](http://www.tainstruments.com)
- [56] Barnes, H.A. (2000). *A Handbook of Elementary Rheology*. University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics.
- [57] NETZSCH Analyzing & Testing. (n.d.). Région Viscoélasticité Linéaire (LVER). Consulté le 21 juin 2025, à l'adresse <https://analyzing-testing.netzsch.com/fr/savoir-faire/glossaire/region-viscoelastique-lineaire-lver>

[58] Wikipédia. (n.d.). Viscoélasticité. Consulté le 21 juin 2025, à l'adresse <https://fr.wikipedia.org/wiki/Visco%C3%A9lasticit%C3%A9>

[59] Vail, J., Staub, M., & Ulrich, M. (2024, 14 mars). La rhéologie, un jeu d'enfant. TA Instruments. Consulté le 21 juin 2025, à l'adresse, <https://www.tainstruments.com/la-rheologie-un-jeu-denfant/?lang=fr>

[60] Initiation a la rhéologie Institut Galien Paris-Saclay Faculté de Pharmacie Université Paris-Saclay

[61] *"Rhéologie : des fondements aux applications"* (P. Coussot, J.-L. Grossiord).

[62] Initiation à la rhéologie Institut Galien Paris-Saclay Faculté de Pharmacie Université Paris-Saclay

## Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude et la caractérisation de gels formulés à base de **Carbopol 940**, en association avec de la **bentonite** et une phase huileuse. Trois échantillons ont été étudiés : le gel de Carbopol seul, le mélange Carbopol–bentonite et le système triphasique Carbopol–bentonite–huile. Les techniques utilisées incluent la **microscopie optique**, la **spectroscopie FTIR** et des **essais rhéologiques** (écoulement, LVR, balayages en fréquence et en température, thixotropie). Les résultats montrent que l'ajout de bentonite améliore la structure et la stabilité des gels, tandis que l'huile modifie leur organisation interne et accentue leur caractère thixotrope. Ces travaux mettent en évidence la synergie **Carbopol–bentonite** et ouvrent des perspectives pour des applications pharmaceutiques, cosmétiques et industrielles.

## Abstract

This dissertation focuses on the study and characterization of gels formulated with **Carbopol 940**, combined with **bentonite** and an oil phase. Three samples were investigated: Carbopol gel alone, Carbopol–bentonite mixture, and the triphasic Carbopol–bentonite–oil system. The experimental methods included **optical microscopy**, **FTIR spectroscopy**, and **rheological tests** (flow behavior, LVR, frequency and temperature sweeps, thixotropy). The results revealed that the addition of bentonite enhances the structure and stability of the gels, whereas oil modifies their internal organization and increases their thixotropic behavior. This work highlights the **Carbopol–bentonite synergy** and provides promising perspectives for pharmaceutical, cosmetic, and industrial applications.

## المخلص

يتناول هذا البحث دراسة وتوصيف الهلاميات المحضرة على أساس **كاربوبول 940** ، مع إضافة **البننتونيت** وطور زيتي. تم اختبار ثلاثة نماذج: هلام كاربوبول فقط، خليط كاربوبول–بننتونيت، والنظام ثلاثي المكونات كاربوبول–بننتونيت–زيت. شملت المنهجية المستعملة **المجهر الضوئي**، **مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)** و**الاختبارات الريولوجية** (السيلان، المجال الخطي المرن، المسح بالتردد والحرارة، و**التيكسوتروبيا**). أظهرت النتائج أنّ إضافة البننتونيت تعزز من البنية واستقرار الهلام، بينما يغيّر الزيت من التنظيم الداخلي ويزيد من الطابع **التيكسوتروبي**. يبرز هذا العمل التآزر بين **الكاربوبول والبننتونيت**، ويفتح آفاقاً لتطبيقات في المجالات الصيدلانية، التجميلية والصناعية.