



HAL
open science

Étude des transferts hydriques en milieu poreux en présence de polymères rétenteurs d'eau : Application au mortier

Claire Marlière

► **To cite this version:**

Claire Marlière. Étude des transferts hydriques en milieu poreux en présence de polymères rétenteurs d'eau : Application au mortier. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT: . tel-00940288v1

HAL Id: tel-00940288

<https://pastel.hal.science/tel-00940288v1>

Submitted on 31 Jan 2014 (v1), last revised 7 Apr 2014 (v2)

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

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

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par :

Claire Marlière

Sujet de la thèse :

**Étude des transferts hydriques en milieu poreux
en présence de polymères rétenteurs d'eau :
Application au mortier**

Soutenue le 31 octobre 2013

devant le jury composé de :

| | | | |
|------|----------|---------------------|--------------------|
| M. | Robert | Flatt | Rapporteur |
| M. | Dimitris | Vlassopoulos | Rapporteur |
| M. | Nicolas | Roussel | Président du jury |
| Mme. | Émilie | Verneuil | Examinatrice |
| M. | Hugues | Bodiguel | Examinateur |
| M. | Elyes | Mabrouk | Examinateur |
| M. | Philippe | Coussot | Directeur de thèse |

*La notion de passoire est indépendante
de la notion de trous,*

Les Shadoks¹



1. J. Rouxel, <http://www.lesshadoks.com/index2.php?page=11>

Remerciements

Je tiens à exprimer en premier lieu toute ma gratitude à Philippe Coussot qui m'a permis de faire cette thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces trois années et de m'avoir emmené sur les chemins de la modélisation qui étaient pour moi encore inconnus. Je le remercie pour sa disponibilité, son enthousiasme et ses critiques constructives qui m'ont permis d'avancer et d'accomplir ce travail.

Je souhaite remercier les membres du jury, Emilie Verneuil et Hugues Bodiguel, qui ont accepté d'examiner mon travail et tout particulièrement Dimitris Vlassopoulos et Robert Flatt d'avoir rapporté ma thèse. Merci à Nicolas Roussel d'avoir présidé mon jury et pour toutes les conversations très enrichissantes que nous avons pu avoir sur le sujet des éthers de cellulose au cours de ma thèse.

Un grand merci à Elyes Mabrouk et Marie Lamblet pour leur présence et leur encadrement au cours de ces trois années et demie. Merci à Jean-Baptiste Denis de m'avoir fait confiance et pour ses remarques pertinentes lors de nos réunions Saint-Gobain.

Je tiens tout particulièrement à remercier Paméla Faure de m'avoir encadré sur la partie IRM et d'avoir été présente lors des périodes de joie et de doutes et de m'avoir soutenu aux instants les plus durs. Merci pour tous ces bons moments passés ensemble.

Je souhaite remercier l'équipe technique transversale du laboratoire qui m'a permis de réaliser de nombreux montages que j'ai pu utiliser tout au long de ma thèse. Merci à Pascal Moucheron, David Hautemayou et Cédric Meziere, pour leur disponibilité et leur réactivité.

Au cours de ces trois années, j'ai eu l'occasion de collaborer avec de nombreuses personnes.

Je tiens donc à remercier Michel Cloitre et Jean-Baptiste D'Espinose pour leurs conseils et avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger.

Merci à François Guillemot et Emeline Brouillaud qui m'ont reçue dans leur laboratoire et m'ont permis de faire un traitement hydrophobe de mes billes de verre.

Un grand merci à Dimitris Vlassopoulos qui m'a accueillie dans son laboratoire afin que je puisse réaliser des expériences de caractérisation. Je suis très reconnaissante envers Dimitris Vlassopoulos, Benoit Loppinet et Antje Larsen de m'avoir accordé de leur temps et pour leurs discussions scientifiques, aussi bien qu'humaines, très enrichissantes.

Remerciements

Je souhaite également remercier Olivier Pitois qui a consacré beaucoup de son temps à synthétiser avec moi les microgels d'alginate.

Un grand merci à Julie Goyon pour sa disponibilité et son aide précieuse pour tout ce qui touche au laboratoire. Une pensée particulière pour nos heures de nettoyage dans 'ma' salle de manip.

Je remercie aussi Carmen Sanchez, Nathalie Cherer, Sandrine Coqueret, Eric Dias et Christophe Courrier pour leur aide au quotidien et tous ces bons moments passés à la cafèt. Merci à Laurent Tocquer pour ses mots toujours réconfortants !

Enfin, je tiens à remercier tous les doctorants et post-doctorants du laboratoire, Lucie Ducloué, Antoine Morandea, Guillaume Grampeix, Julie Desarnaud, Stéphanie Deboeuf et bien d'autres encore, pour leur amitié et pour tous ces moments inoubliables passés en leur compagnie. Merci à Mathilde Maillard et Marine Fourmentin pour les soirées 'gym', Florian Osselin et Adrien Blanc pour les soirées au bouillon belge.

Merci à Thibaud Chevalier qui m'a accompagné tout au long de cette thèse et avec qui j'ai eu la chance de passer de très bons moments. Merci à Jalila Boujlel qui a partagé mon bureau pendant presque trois ans pour toutes ces conversations que nous avons pu avoir (scientifiques et autres), pour toutes les bonnes idées de manip qu'elle m'a données et enfin pour cette amitié qui, je l'espère, durera longtemps.

Un grand merci à tout Képler avec qui j'ai pu partager de très bons moments.

Je remercie tout spécialement Emmanuel Keita pour ses bons conseils, son réconfort et qui, malgré la distance, m'a toujours soutenue.

Je pense à mes amis et proches de plus longue date, Lucie Besnard, Marion Chenal, Marina Cerda, Marie-Hélène Balasse, Valentine Roche, Engareh Alirezai, Julie Perrin et ma cousine et amie Cécile Corfdir qui ont été présentes et m'ont accompagnée au cours de ces trois années. Une immense pensée à ma famille, parents et frères. Enfin, ma dernière pensée va à ma grand-mère à qui je pense très fort.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 État des connaissances | 5 |
| 1.1 Contexte | 5 |
| 1.2 État de l'art | 7 |
| 1.2.1 Les éthers de cellulose | 7 |
| 1.2.1.1 Structure | 7 |
| 1.2.1.2 Rhéologie | 9 |
| 1.2.2 Impact des EC sur le mortier | 14 |
| 1.2.2.1 Changement de la microstructure | 14 |
| 1.2.2.2 Tests standards de rétention d'eau | 16 |
| 1.2.2.3 Rôle des EC dans la rétention d'eau | 19 |
| 1.3 Objectif de la thèse | 22 |
| 2 Matériel et Méthodes | 25 |
| 2.1 Matériaux utilisés | 27 |
| 2.1.1 Matériaux réels | 27 |
| 2.1.1.1 Mortier | 27 |
| 2.1.1.2 Solutions d'éthers de cellulose et éthers de guar | 27 |
| 2.1.2 Matériaux modèles | 30 |
| 2.1.2.1 Billes de verre | 30 |
| 2.1.2.2 Fluides Newtoniens | 30 |
| 2.1.2.3 Suspension de billes | 30 |
| 2.1.2.4 Microgels | 31 |
| 2.2 Protocoles expérimentaux | 40 |
| 2.2.1 Caractérisation des éthers de cellulose | 40 |
| 2.2.1.1 Granulométrie laser | 40 |
| 2.2.1.2 Cycles de centrifugation - récupération | 40 |
| 2.2.1.3 Microscopie optique | 40 |
| 2.2.1.4 Diffusion de la lumière (Dynamic Light Scattering) | 40 |
| 2.2.2 Rhéométrie | 42 |
| 2.2.2.1 Courbes d'écoulement | 42 |
| 2.2.2.2 Mesure des modules élastique et visqueux | 43 |
| 2.2.3 Modification des tests standards de rétention d'eau | 43 |
| 2.2.3.1 ASTM | 43 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.2.3.2 | DIN | 44 |
| 2.2.4 | Tests de filtration | 44 |
| 2.2.4.1 | Filtration sous pression | 45 |
| 2.2.5 | Tests d'imbibition | 45 |
| 2.2.6 | Imagerie par Résonance Magnétique | 48 |
| 2.2.6.1 | Principe | 48 |
| 2.2.6.2 | Protocole expérimental | 51 |
| 3 | Caractérisation des éthers de cellulose | 55 |
| 3.1 | Comportement rhéologique des solutions d'EC | 56 |
| 3.1.1 | Influence de la concentration : courbes d'écoulement | 56 |
| 3.2 | Les EC : des polymères différents des autres | 57 |
| 3.2.1 | Hypothèse classique d'un polymère en bon solvant | 58 |
| 3.2.2 | Calculs de la taille des éléments d'EC | 58 |
| 3.2.2.1 | A partir de la viscosité | 59 |
| 3.2.2.2 | Cas d'une suspension de billes dans une solution d'EC | 60 |
| 3.3 | Filtration | 62 |
| 3.3.1 | Filtration pour fluides de même viscosité | 62 |
| 3.3.2 | Filtrations successives en utilisant le fluide sorti | 63 |
| 3.3.3 | Influence d'un tensioactif | 63 |
| 3.3.3.1 | Impact sur la rhéologie | 64 |
| 3.3.3.2 | Tests de filtration | 65 |
| 3.4 | Caractérisation des éléments d'EC | 66 |
| 3.4.1 | Caractérisation préliminaire par granulométrie laser | 66 |
| 3.4.2 | Étude microscopique des gros éléments d'EC | 67 |
| 3.4.3 | Étude en diffusion de la lumière (DLS) des petits éléments d'EC | 67 |
| 3.4.4 | Propriétés mécaniques | 71 |
| 3.5 | Hypothèses sur la structure des EC : présence d'agrégats polydisperses | 73 |
| 3.5.1 | Agrégats de structure semi-cristalline | 73 |
| 3.5.2 | Agrégats par interaction hydrophobe | 74 |
| 3.5.3 | Ajout de tensioactif | 74 |
| 3.5.4 | Agrégats et solubilisation des EC | 75 |
| 4 | Filtration à travers un tamis | 79 |
| 4.1 | Etat de l'art | 80 |
| 4.1.1 | Jamming de suspension de sphères dures | 80 |
| 4.2 | Filtration de fluides modèles | 81 |
| 4.2.1 | Huile | 81 |
| 4.2.2 | Suspension de sphères dures | 83 |
| 4.2.3 | Solutions de microgels | 84 |
| 4.2.3.1 | Microgels d'alginate | 84 |
| 4.2.3.2 | Polymères Super-absorbants | 86 |
| 4.3 | Filtration de solution d'EC | 89 |
| 4.3.1 | Impact de la taille de maille de tamis | 91 |
| 4.3.2 | Impact de la concentration | 91 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.3.3 | Impact de la hauteur initiale | 94 |
| 4.3.4 | Influence de la pression imposée | 96 |
| 4.4 | Modèle statistique de filtration | 98 |
| 4.4.1 | Présentation du modèle | 99 |
| 4.4.2 | Comparaison du modèle avec les expériences | 102 |
| 4.4.2.1 | Calcul de la hauteur de billes accumulées | 102 |
| 4.4.2.2 | Détermination du rayon des particules | 104 |
| 5 | Écoulement en milieu poreux | 109 |
| 5.1 | Imbibition | 110 |
| 5.1.1 | État de l'art | 110 |
| 5.1.2 | Comparaison théorie - expérience dans le cas de l'eau | 112 |
| 5.1.3 | Imbibition de différents fluides | 113 |
| 5.2 | Imbibition sous gravité | 116 |
| 5.2.1 | Fluide Newtonien | 116 |
| 5.2.2 | Solutions d'éthers de cellulose | 122 |
| 5.2.2.1 | Solution à 0.34% d'EC de même viscosité que l'huile | 122 |
| 5.2.2.2 | Solution à 0.68% d'EC | 129 |
| 6 | Analyse de la rétention d'eau | 137 |
| 6.1 | Tests standards | 138 |
| 6.1.1 | ASTM | 138 |
| 6.1.1.1 | Avec différents matériaux | 138 |
| 6.1.1.2 | Perméabilité avec huile vs. solution d'EC | 139 |
| 6.1.2 | DIN | 141 |
| 6.1.2.1 | Étude de différents paramètres | 141 |
| 6.1.2.2 | Modélisation de l'expérience | 145 |
| 6.2 | Comparaison rétention - filtration | 152 |
| 6.2.1 | Impact de la masse molaire | 152 |
| 6.2.1.1 | Viscosité des solutions | 153 |
| 6.2.1.2 | Rétention | 153 |
| 6.2.1.3 | Filtration | 155 |
| 6.2.2 | Pour différentes molécules | 156 |
| 6.2.2.1 | Viscosité des solutions | 156 |
| 6.2.2.2 | Rétention | 158 |
| 6.2.2.3 | Filtration | 158 |
| | Conclusion générale | 163 |
| | Bibliographie | 172 |

Introduction

L'augmentation de la population ainsi que l'industrialisation rendent, à l'heure actuelle, les matériaux de construction indispensables dans notre société. Le béton, de production mondiale annuelle équivalente à 1m^3 par habitant, est le deuxième matériau minéral le plus utilisé dans le monde (après l'eau potable). Il se compose d'une phase granulaire contenant des grains de différentes tailles, allant du micromètre à plusieurs centimètres, et d'un liant, qui réagit avec l'eau, et qualifié d'hydrique si la prise se fait par hydratation, habituellement du ciment. Lorsque les granulats sont de taille inférieure au millimètre (souvent du sable), nous parlons de mortier. Le béton est un matériau qui vieillit et se dégrade face aux agressions extérieures telles que la pluie, le gel, la pollution, etc.

Actuellement, les enjeux industriels sont tels que de nombreuses études cherchent à comprendre et déterminer les paramètres qui impactent et conditionnent la qualité et les propriétés du matériau frais (maniabilité, homogénéité...) et durci (propriétés mécaniques, résistance au vieillissement). Afin d'optimiser et d'améliorer les caractéristiques du matériau (augmentation de la fluidité du ciment, retard à l'hydratation...) de nombreux adjuvants sont couramment ajoutés à la formulation.

Les éthers de cellulose (EC) sont des additifs très utilisés dans les mortiers car ils modifient de façon significative les propriétés du matériau. Dérivés de la cellulose naturelle par réaction d'éthérification ils sont souvent utilisés comme viscosifiants et plus particulièrement comme agents 'rétenteurs d'eau'. En effet, ils ont la propriété de 'retenir' l'eau au sein du mortier en limitant fortement la perte d'eau due à l'évaporation ou à l'absorption dans le substrat pendant la prise. Cela permet de maintenir une quantité d'eau plus importante dans le mélange, assurant de cette manière de bonnes conditions d'humidité pour la prise ainsi que de bonnes propriétés mécaniques pour le matériau final.

Il existe dans l'industrie des tests standards permettant de prédire la capacité de rétention d'eau des différents EC. Cependant, ces tests normés actuels sont, d'une part, lourds à réaliser car coûteux en matières premières et en temps, et ne permettent pas, d'autre part, de rendre compte de la complexité du phénomène de rétention.

Bien que la rétention d'eau en présence d'EC soit un sujet très étudié, les mécanismes d'action de ces molécules ne sont pas encore bien compris à ce jour. Actuellement, trois mécanismes de rétention ont été suggérés dans la littérature. Le premier est l'augmentation de la viscosité de la solution interstitielle due à la dissolution des EC dans l'eau, ce qui diminuerait nettement l'écoulement du fluide au sein de mortier et conduirait à une perte d'eau plus faible. Le deuxième mécanisme mis en évidence est l'adsorption des molécules d'EC sur les grains de ciment. De cette manière, les EC restent accrochés au

particules de ciment, diminuant ainsi la taille de pores du mortier ou les obstruant si une même molécule s'adsorbe sur deux grains adjacents (il y a alors création d'un pont de polymères). Le troisième mécanisme envisagé est le bouchage physique des pores par les polymères d'EC sous forme de gros amas enchevêtrés semblables à de larges particules de microgels. Ces amas se coinceraient alors dans les pores du mortier bloquant ainsi le flux de la solution interstitielle.

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre pourquoi et comment les transferts hydriques sont modifiés en présence d'éthers de cellulose afin d'analyser les mécanismes de la rétention.

Ce manuscrit est organisé en 6 parties :

Dans une première partie nous exposons l'état des connaissances sur le sujet de la rétention d'eau. Après une description du contexte du sujet nous détaillons les caractéristiques structurelles et rhéologiques complexes des solutions d'EC. Nous examinons ensuite l'impact des polymères d'EC sur le mortier vis à vis de la microstructure du matériau ainsi que leur rôle dans la rétention d'eau. Nous détaillons les différents mécanismes de rétention d'eau envisagés dans la littérature.

Dans le cadre de ce travail de thèse nous adoptons une approche basée sur l'utilisation de matériaux modèles, dans laquelle nous nous affranchissons du ciment et considérons une phase granulaire seule en présence d'une solution d'EC comme phase liquide. Par conséquent nous nous intéresserons seulement à l'impact de la viscosité de la solution ainsi qu'au bouchage physique des pores, dû à la présence d'amas d'EC, et laissons de côté les interactions chimiques entre les molécules d'EC et la phase cimentaire du mortier.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les matériaux et procédés expérimentaux utilisés tout au long de ce travail. Dans un premier temps nous détaillons les matériaux utilisés (matériaux réels et modèles) ainsi que leur préparation. Dans une deuxième partie nous exposons les procédures mises en place pour réaliser les expériences.

Le troisième Chapitre se consacre à l'étude et à la caractérisation des solutions d'EC. Après avoir montré que les solutions d'EC se différencient des autres solutions usuelles de polymère, nous mettons en évidence dans une deuxième partie, par l'intermédiaire de tests de filtration et grâce à la caractérisation des solutions d'EC par microscopie et diffusion de la lumière, la présence d'agrégats polydispersés d'EC.

Dans une quatrième partie, nous étudions le comportement de solutions d'EC à travers un milieu poreux dans une situation modèle la plus simple possible, à savoir un tamis. Ici, nous commençons par étudier l'écoulement de fluides modèles comme de l'huile, fluide Newtonien de même viscosité que notre solution d'EC de référence, ainsi que différentes suspensions de sphères dures (billes de polystyrène) et molles (polymères super-absorbants, microgels d'alginate) permettant de modéliser les agrégats d'EC. Dans un deuxième temps, nous étudions l'écoulement de solutions d'EC à travers le tamis en fai-

sant varier divers paramètres comme la concentration en EC, la taille de maille de tamis et la pression initiale appliquée. Nous mettons ici en évidence un phénomène de coincement ('jamming') dans le cas de solutions d'EC. Dans une dernière partie nous développons un modèle statistique de filtration qui nous permet de prédire la quantité de fluide qui peut s'écouler à travers le tamis avant blocage.

Dans le chapitre 5, nous tentons de voir si ce phénomène de coincement a aussi lieu dans un milieu poreux plus complexe. Pour cela nous étudions l'imbibition macroscopique de différents fluides (huile, solutions d'EC) à travers des milieux poreux constitués d'un empilement de billes de verre. Pour avoir des informations sur ce qui se passe à l'intérieur du milieu poreux nous utilisons l'Imagerie par Résonance Magnétique qui nous permet d'avoir des profils et des images de la distribution du fluide au sein du milieu. De cette manière nous suivons l'évolution de l'écoulement à travers l'empilement. Ces tests nous permettent de souligner le comportement très particulier des solutions d'EC qui bloquent l'écoulement du fluide dans le milieu poreux.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous revenons au matériau réel (le mortier) en analysant les tests standards de rétention d'eau (ASTM et DIN). Nous comparons ensuite ces tests de rétention à notre test de filtration (présenté dans le Chapitre 4) afin de voir s'il existe une corrélation entre les résultats de ces différents tests, ce qui suggérerait que le test de filtration est un bon test alternatif aux tests standards permettant de caractériser la capacité de rétention des différentes molécules.

Chapitre 1

État des connaissances

1.1 Contexte

Les bétons et les mortiers, matériaux incontournables du génie civil, sont pour l'essentiel composés d'un mélange de 'grains' (les granulats), dont les tailles s'échelonnent du micron à quelques centimètre, et d'un liant : le ciment, poudre qui a la propriété de réagir avec l'eau pour former un matériau dur. Malgré cet aspect rustique, le béton et les mortiers n'en sont pas moins des matériaux très techniques. Selon les applications visées, ils sont l'objet de diverses exigences : qui veut couler une dalle ou remplir un coffrage au ferrailage dense, demandera un mélange le plus fluide possible à l'état frais, tout en empêchant la sédimentation ou la ségrégation des granulats lors de l'écoulement. Qui veut construire un ouvrage audacieux souhaitera optimiser les propriétés mécaniques du mélange durci. Qui veut consolider les parois d'un puits de forage pétrolier voudra un matériau capable de prendre à grande profondeur, c'est-à-dire à haute température et haute pression. Par ailleurs, loin d'être un matériau éternel, le béton vieillit et se dégrade. Du particulier qui voit le crépi de sa maison se décoller à l'effondrement du terminal 2E de l'aéroport Charles de Gaulle en 2004, tout montre que le choix et la mise en oeuvre du bon matériau est essentiel et ne doit rien (ou du moins, ne devrait rien devoir) au hasard.

Les enjeux industriels sont tels que, de nos jours, les grandes industries cimentières étudient et cherchent à déterminer les éléments qui conditionnent la qualité du matériau frais (propriétés d'écoulement, maintien de l'homogénéité du mélange lorsqu'il est manipulé), les qualités du matériau pris (performances mécanique, porosité, résistance aux agressions extérieures telles que la pluie, le gel, les polluants), en passant par la prise elle-même (gonflement ou retrait du matériau, ressuage, risques d'apparition de fissures, etc.). Les spécialités mobilisées vont de la simulation à l'essais d'éprouvettes sous presse, en passant par la rhéologie, la chimie, la physico-chimie et la physique avec l'utilisation de nombreuses techniques de pointe (microscopie électronique, résonance magnétique, tomographie IRM et synchrotron...).

Aujourd'hui il n'existe pas un, mais toute une gamme de bétons, chacun adapté à des conditions d'emplois spécifiques. La multitude de ciments, d'enduits et de mortier-colle dans un simple magasin de bricolage en témoigne. A la formule de base ciment-eau-granulats se rajoutent alors régulièrement des 'additifs', produits qui modifient à coeur les

propriétés du mélange et améliorent les caractéristiques du matériau à l'état frais ou durci.



FIGURE 1.1 – Images de différentes applications du mortier utilisant les éthers de cellulose

Lors de la mise en oeuvre des mortiers, qu'il soient utilisés pour assembler des blocs de béton, pour des scellements ou parements, ou comme colle à carrelage (voir Figure 1.1), l'un des problèmes majeurs survient lorsqu'ils sont mis au contact de supports poreux (murs, briques) qui absorbent une grande partie de l'eau avant même que la prise n'ait lieu (Figure 1.2). Il en résulte une prise imparfaite, l'apparition de fissures, et des propriétés mécaniques bien en deçà de celles qu'un mélange isolé aurait dû avoir.

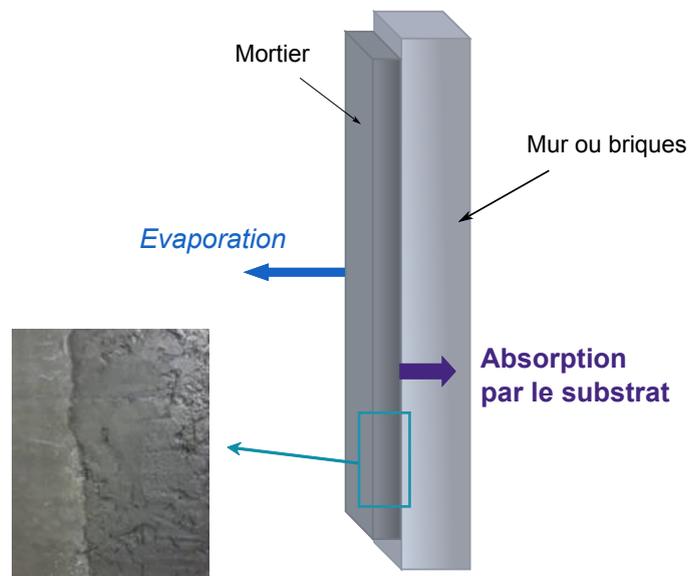


FIGURE 1.2 – Perte d'eau du mortier lors de la projection contre un mur, par évaporation et absorption par le substrat.

Une des solutions utilisées par les industriels pour remédier à ce problème est l'addition, dans la formulation des mortiers, de polymères 'rétenteurs d'eau' : les éthers de cellulose (EC). En effet, ces molécules semblent avoir la capacité de 'retenir' plus facilement l'eau du mortier initial lors de la prise en limitant son absorption dans le substrat poreux. Cela

permet de maintenir une concentration en eau plus importante dans le mélange, assurant ainsi une meilleure maniabilité du matériau à l'état frais, et d'optimiser, en laissant plus d'eau dans le matériau frais, les réactions d'hydratation du ciment ce qui améliore les propriétés mécaniques du matériau durci.

Cependant, bien que ces polymères semblent effectivement être capables d'assurer une bonne rétention d'eau, les mécanismes mis en jeu restent à ce jour encore mal compris et de nombreuses questions restent encore sans réponses.

Que signifie exactement cette propriété de 'rétention d'eau' ? Quelles techniques existent-il pour caractériser ce phénomène ? Est-il possible de mettre en place de nouvelles techniques plus pertinentes ? Quel est le phénomène physique à l'origine de cette rétention d'eau ? Quel est l'impact des propriétés spécifiques (physico-chimie, rhéologie) du rétenteur d'eau sur la rétention : y-a-t-il modification de la microstructure, des interactions chimiques avec le ciment, un simple effet de la viscosité ?

L'objectif de ce travail est donc de répondre à tout ou partie de ces questions afin de mieux comprendre les mécanismes d'action des polymères d'éthers de cellulose sur la rétention d'eau dans le but d'obtenir une meilleure formulation du matériau ainsi que de meilleures conditions d'utilisation.

Dans cette optique, dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps des considérations générales sur les polymères d'EC, molécules particulièrement complexes. Après une analyse de leur structure nous étudierons les propriétés rhéologiques des solutions d'EC. Dans une deuxième partie, nous nous attacherons à leurs interactions avec la phase cimentaire ainsi qu'à leur propriété de rétention d'eau. Nous essayerons de comprendre comment leur structure peut impacter la rétention d'eau dans le mortier. Enfin nous détaillerons la logique de notre étude présentée dans ce manuscrit.

1.2 État de l'art

1.2.1 Les éthers de cellulose

Les éthers de cellulose sont des polymères très couramment utilisés, pas seulement en tant que rétenteurs d'eau, mais aussi comme viscosifiants, épaississants, gélifiants, émulsifiants, lubrificateurs ou stabilisateurs de suspensions dans de nombreux domaines tels que la pharmaceutique, l'agroalimentaire, les cosmétiques, la peinture, etc.

1.2.1.1 Structure

Les éthers de cellulose (EC) sont des polymères synthétiques dérivés de la cellulose naturelle. La cellulose, que l'on trouve dans le coton ou le bois, est insoluble dans l'eau en raison de la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires (Figure 1.3).

Les éthers de cellulose sont synthétisés par réaction d'éthérification en milieu alcalin [10, 28]. La structure des éthers de cellulose est détaillée dans la figure 1.4.

Lors de la synthèse d'EC, des fonctions éthers à caractère hydrophobe sont greffées (par substitution des groupements hydroxyles -OH) sur le squelette hydrophile de la cellulose

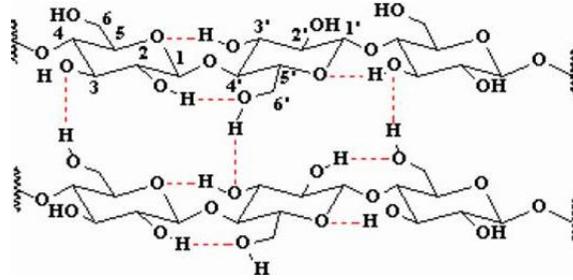


FIGURE 1.3 – Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires au sein d'une fibre de cellulose.

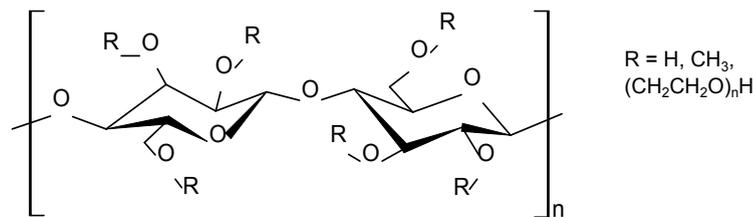


FIGURE 1.4 – Structure d'un éther de cellulose.

naturelle. Ces groupes hydrophobes permettent alors de casser les liaisons hydrogènes intramoléculaires préexistantes dans la cellulose pour créer de nouvelles liaisons H avec les molécules d'eau ; rendant ainsi la majorité des éthers de cellulose solubles dans l'eau.

Cependant, si le nombre de substitutions est trop élevé, l'éther de cellulose devient à nouveau insoluble du fait de la présence d'un trop grand nombre de groupements hydrophobes.

Les molécules d'éthers de cellulose sont caractérisées par leur masse molaire M_w et deux autres paramètres qui déterminent la nature, l'arrangement et le degré de substitutions du polymère : le DS (*Average Degree of Substitution*) correspond au nombre moyen de -OH par unité d'anhydroglucose ayant subi un greffage. Il est compris entre 0 et 3. Le MS (*Molar degree of Substitution*) est le nombre moyen de groupements substitués par unité d'anhydroglucose. Il peut, quant à lui, être supérieur à 3.

Il existe trois grandes familles d'EC :

- les alkyles avec des groupements CH_3 , CH_2CH_3 comme le méthylcellulose (MC) ou l'éthylcellulose (EC) ;
- les hydroxyalkyles (groupements $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$) dont font partie les éthers de cellulose les plus utilisés comme l'hydroxyéthyle cellulose (HEC), l'hydroxyéthyle méthyle cellulose (HEMC) et l'hydroxypropyle méthyle cellulose (HPMC) ;
- et les carboxyalkyles (groupements CH_2COOH) comme le carboxyméthyle cellulose (CMC).

Lors de leur utilisation dans l'industrie les EC sont mélangés et dissous dans de l'eau ou une solution aqueuse. Il est donc intéressant de comprendre comment se comportent ces molécules en solution.

1.2.1.2 Rhéologie

Comportement en solution La structure et la conformation moléculaires d'une solution de polymères est essentielle pour comprendre le comportement rhéologique de la solution. En effet, en solution, les polymères adoptent une conformation spatiale qui dépend de la structure de la molécule ainsi que des interactions polymère/solvant et polymère/polymère.

Dans le cas d'un solvant 'idéal' (i.e. l'effet de volume exclu est exactement compensé par l'effet des interactions entre les molécules) le polymère forme une pelote statistique (sphère) de rayon de giration $R_g = b\sqrt{N}/\sqrt{6}$, où N est le nombre de monomères et b la longueur de persistance de la chaîne polymérique. Cette conformation permet d'expliquer l'augmentation de la viscosité des solutions de polymères.

Or dans de nombreux cas les interactions polymère/solvant et polymère/polymère ne sont pas négligeables et le solvant ne peut plus être considéré comme idéal.

Ainsi, dans le cas des solutions de polymères, et ici pour des solutions d'EC, il est possible de définir différents régimes de solutions selon la concentration et la masse molaire du polymère. La transition d'un état à l'autre dépend de l'amplitude des différentes interactions intra et inter moléculaires et, pour une même molécule, de la concentration.

Le premier régime, dilué, correspond aux solutions très peu concentrées où les interactions inter-moléculaires (interactions entre deux pelotes statistiques distinctes) sont supposées nulles.

Ce régime est valable pour des concentrations en polymères inférieures à une concentration critique c^* , appelée concentration de recouvrement ou *overlap concentration*.

Cette concentration critique correspond au moment où les pelotes de polymères commencent à s'interpénétrer (voir Figure 1.5).

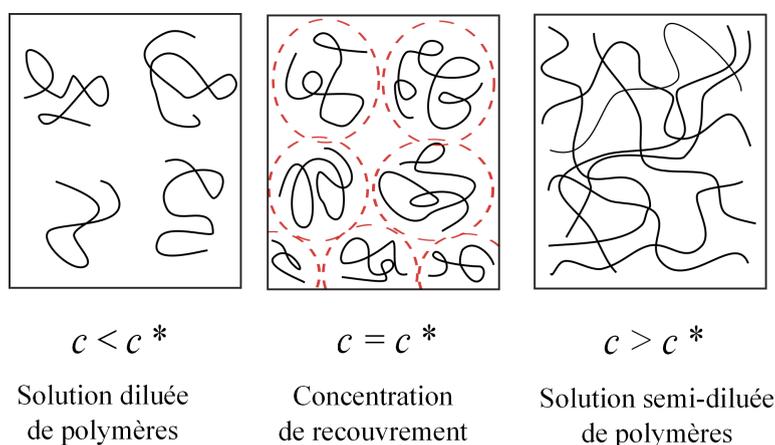


FIGURE 1.5 – Comportement d'une solution de polymères en fonction de la concentration.

Selon cette définition de la concentration de recouvrement, nous pouvons écrire $c^* \propto N/R_g^3$ où N est le nombre de monomère et R_g le rayon d'une pelote de polymère.

Or la viscosité intrinsèque $[\eta]$, viscosité réduite d'une molécule individuelle de polymère aux très faibles cisaillements, est définie telle que :

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{1}{c} \cdot \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s}$$

avec c la concentration en polymère, η_0 représente la viscosité de la solution de polymère pour les faibles gradients de vitesse et η_s la viscosité du solvant pur).

En faisant l'hypothèse que nos pelotes de polymères se comportent comme des sphères dures nous pouvons réécrire la viscosité intrinsèque en utilisant la relation d'Einstein comme :

$$[\eta] \simeq 2.5 \frac{\phi}{c} \propto \frac{R_g^3}{N}$$

Ainsi en combinant la valeur de c^* et de $[\eta]$ nous obtenons une relation simplifiée de $c^* \simeq \frac{1}{[\eta]}$.

Lorsque la concentration augmente et devient supérieure à la concentration c^* , nous entrons dans une régime semi-dilué où les interactions inter-moléculaires commencent à jouer un rôle.

Enfin, pour des concentrations plus élevées, certains auteurs définissent d'autres régimes. Graessley [27] décrit pour $c > c^*$ trois autres états allant du régime semi-dilué au réseau concentré en passant par un état de solution concentrée, tandis qu'Arvidson [3] définit un seul et dernier régime où la solution de polymère est sous forme de solution enchevêtrée pour $c > c_e$, où c_e est la concentration d'enchevêtrement $c_e \simeq 5 - 10 c^*$.

Bien que les termes définissant les différents régimes divergent pour $c > c^*$, tout le monde s'accorde sur la définition de c^* .

Ainsi, selon les différents régimes, plusieurs équations, déterminées empiriquement, ont été mises en place permettant de relier la viscosité des solutions à des paramètres structurels du polymère comme la masse molaire ou le rayon de giration.

Pour les solutions **diluées** (i.e. $c < c^*$), le rayon de giration peut, s'écrire sous la forme :

$$R_g = K_{R_g} M_\omega^\nu \tag{1.1}$$

Cette relation, appelée $R_g - M_\omega$, relie le rayon de giration R_g à un paramètre chimique structurel, la masse molaire M_ω . K_{R_g} et ν sont des constantes dépendant de la structure du polymère.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ peut ensuite être reliée à la masse molaire du polymère par la relation structure-propriétés $[\eta] - M_\omega$ de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = K_\eta M_\omega^a \tag{1.2}$$

| Coefficient a | Géométrie du polymère |
|-----------------|-----------------------------|
| 0,33 | sphère compacte |
| [0,5;0,67] | pelote plus ou moins étirée |
| [0,67;1] | bâtonnet semi-flexible |
| 1 | bâtonnet rigide |

TABLE 1.1 – Dépendance du coefficient a de la relation $[\eta] - M_w$ sur la structure moléculaire du polymère

où K_η et a sont des paramètres décrivant la structure du polymère (voir Table 1.1).

Cette masse molaire (aussi appelée masse molaire moyenne viscosimétrique) n'est pas une valeur absolue et dépend du solvant utilisé et de la température.

Dans le cas de solutions d'éthers de cellulose, ces relations 1.1 et 1.2 sont couramment utilisées pour la détermination de la masse molaire ainsi que du rayon de giration. Dans ce cas, les paramètres K_{R_g} et ν ainsi que K_η et a ont été déterminés empiriquement par Clasen et Kulicke [17] pour différents dérivés de la cellulose (MC, HPMC, HEMC). Pour ces polymères, il a d'autre part été montré que ces coefficients sont corrélés tels que $a = 3\nu - 1$ et $K_{R_g} = 0.075K_\eta^{1/3}$ [17].

Dans la cas de solutions **semi-diluées** de dérivés cellulosiques, pour $c > c^*$, la viscosité de la solution croît considérablement. Ce phénomène peut s'expliquer par l'accumulation des points d'enchevêtrement des chaînes de polymères entrelacées et la formation d'un réseau semi-dilué en solution (*semidilute network solution* [17]).

Nous avons donc vu qu'il est possible de prédire empiriquement et approximativement, la viscosité d'une solution d'EC à partir de paramètres structuraux comme la masse molaire ou le rayon de giration ainsi qu'en fonction de la concentration.

D'autre part, la structure des EC, polymères très complexes, semble gouverner le comportement des solutions. En effet, de nombreux paramètres chimiques peuvent influencer la viscosité comme la masse molaire, le DS ou la concentration en EC [67], tout comme la température qui joue un rôle majeur.

Impact de la température Ces éthers de cellulose, solubles à faible température, qui correspond au cas traité précédemment, ($T < \text{LCST}$ 'Lower Critical Solution Temperature'¹), se transforment en un gel turbide pour des températures plus élevées.

Cependant, ce processus de gélification dépend de la concentration. En effet, si la concentration de la solution d'EC est inférieure à une valeur seuil proche de la concentration de recouvrement c^* (de l'ordre de quelques pour cents à quelques dizaines de pour cents pour certains EC), il n'y a pas formation de gel mais seulement un trouble de la solution, correspondant au 'Cloud Point' (ou point de trouble)² (CP). A l'inverse, si la

1. température critique en dessous de laquelle les composants d'un mélange sont miscibles quelle que soit la composition

2. température à laquelle les particules dissoutes ne sont plus complètement solubles et commencent à précipiter donnant un aspect trouble à la solution

concentration est suffisamment élevée ($c \gg c^*$), il y aura gélification de la solution accompagnée d'une séparation de phase.

La courbe typique de viscosité d'une solution d'éthers de cellulose, pour une concentration à 2% supérieure à c^* , est donnée en Figure 1.6 [66]. Ce phénomène est réversible dès que nous abaissons la température mais présente une hystérèse, qui pourrait s'expliquer par une différence de cinétiques dans la formation et la destruction du gel.

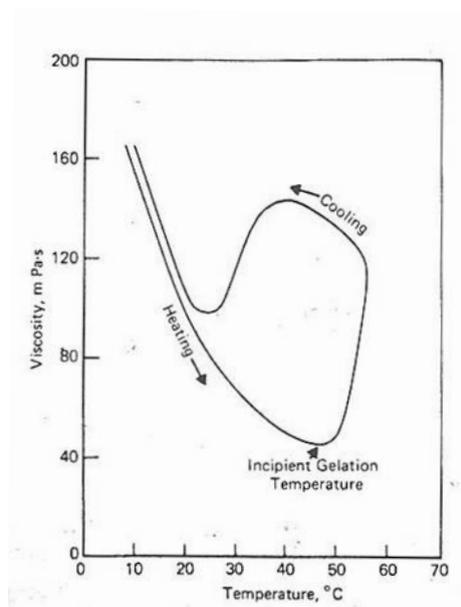


FIGURE 1.6 – Courbe de viscosité d'une solution aqueuse de méthylcellulose à 2%, [66].

Lors de l'augmentation de la température, la viscosité de la solution d'EC diminue dans un premier temps selon la loi d'Arrhénius du fait de la fragilisation des interactions intermoléculaires. Cependant, au dessus d'une température critique la viscosité de la solution va brusquement augmenter pour former un gel. Les raisons de cette forte augmentation de la viscosité ne sont pas encore très claires mais elle est souvent associée à processus de gélification en deux étapes [25]. De nombreux auteurs tels que Kobayashi [40] ou Silva [73] ont interprété cette gélification comme dans un premier temps i) la formation d'agrégats par associations hydrophobes pour une température inférieure à la température de gélification T_{gel} , puis ii) la formation d'un réseau en trois dimensions, ou gel, qui s'accompagne d'une séparation de phase et d'expulsion d'eau (synérèse).

Haque et Morris [29], de même que Bajwa [4] associent la première phase à la rupture des liaisons hydrogènes conduisant à la cassure des amas issus de la cellulose naturelle tandis que des agrégats hydrophobes se forment lors la deuxième phase conduisant simultanément à la gélification et à une séparation de phase.

Plusieurs études ont cherché à établir le lien entre la gélification, déterminée par rhéométrie par la brusque augmentation des modules élastiques et visqueux G' , G'' ; la turbidité de la solution observée en spectroscopie par l'intermédiaire du 'Cloud Point' (CP) et la séparation de phase. Cependant, le lien entre ces différents phénomènes n'est toujours pas

très bien compris.

Certaines études indiquent la transition sol-gel (passage de la solution à l'état de gel) pour des températures inférieures ou égales au Cloud Point et tracent un diagramme de phase [32] donnant la phase en présence en fonction de la température et de la concentration (voir Figure 1.7) :

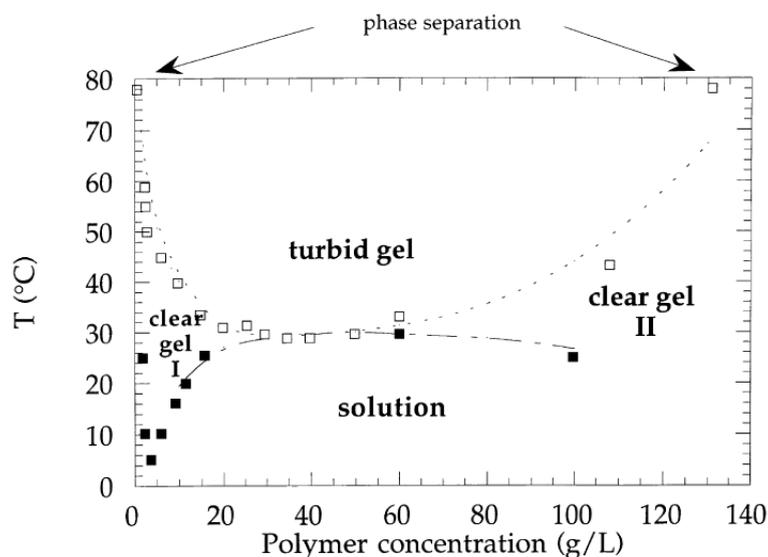


FIGURE 1.7 – Diagramme de phase d'une solution aqueuse de méthylcellulose incluant la courbe de turbidité (en blanc) et la transition solution-gel (en noir), [32].

- pour des températures inférieures à la gélification i.e. $T < T_{gel}$ nous sommes en présence d'une solution ;
- pour des températures intermédiaires comprises entre la gélification et le 'Cloud Point' ($T_{gel} < T < T_{CP}$) la solution gélifie et nous obtenons un gel translucide ('clear gel') ;
- pour des températures au dessus du point de turbidité : $T > T_{CP}$, le gel se transforme en un gel turbide : il y a séparation de phase.

Récemment, Arvidson et al [3] ont montré que dans le cas des méthylcelluloses (MC), le processus de gélification, qui dépend de la vitesse de chauffage, ne se produit qu'en une seule étape et s'accompagne simultanément d'une séparation de phase. Dans ce cas, le diagramme de phase présente une seule transition entre l'état de solution et le gel turbide (Figure 1.8).

En outre, dans cet article, bien que les mesures de G' mettent en évidence une taille de maille du gel de l'ordre de quelques dizaines de nm, les auteurs supposent le développement d'hétérogénéités de tailles nettement supérieures à celles trouvées allant même jusqu'au micromètre.

D'autre part, pour ces solutions de polymères, le cisaillement peut induire une com-

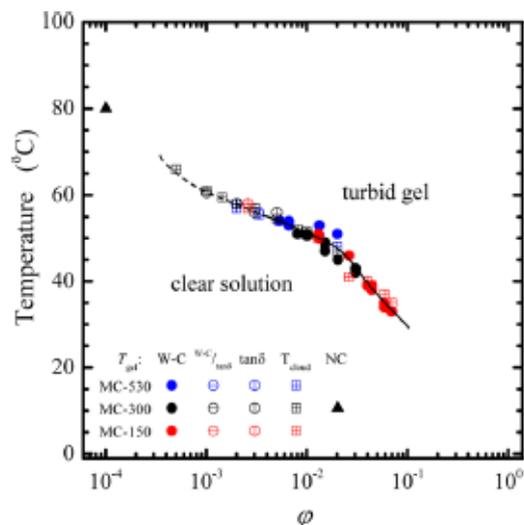


FIGURE 1.8 – Diagramme de phase d’une solution aqueuse de méthylcellulose, déterminé par la mesure de G' , G'' ainsi que par le Cloud Point pour différents MC, [32].

pétition entre la formation d’agrégats favorisée par l’orientation privilégiée des macromolécules et la détérioration de ces amas sous l’effet du cisaillement. Ainsi, selon le gradient de vitesse imposé, il est possible d’avoir une *démixion* (*demixing*), pour les faibles cisaillements, ou un *mélange* (*mixing*), pour les forts cisaillements [68].

Ainsi, nous avons vu que les éthers de cellulose sont des molécules complexes et dont la structure impacte directement le comportement ainsi que la rhéologie de la solution. L’augmentation brutale de la viscosité avec la concentration ou la température pourrait être la conséquence d’interactions spécifiques (associations hydrophobes, liaisons hydrogènes...) inter et intra-moléculaires.

Cette augmentation de la viscosité et la structure particulière des éthers de cellulose pourraient être à l’origine de leurs propriétés de rétention d’eau.

1.2.2 Impact des EC sur le mortier

Les éthers de cellulose par leurs diverses propriétés sont très utilisés dans l’industrie des matériaux de construction. Même ajoutés en très faible quantité (quelques pour cents en poids) ils modifient significativement les propriétés des matériaux. De nombreux travaux récents ont étudié et tenté de déterminer les interactions entre les éthers de cellulose et la matrice cimentaire.

1.2.2.1 Changement de la microstructure

Lors de leur ajout dans le mortier, les EC interagissent avec le ciment en modifiant la microstructure du matériau.

Il a été montré [51], [24], [62] que l’adsorption d’EC sur certaines phases cimentaires, lors de leur ajout dans le mortier, retarde considérablement l’hydratation du ciment.

Cependant la précipitation de la portlandite, bien que retardée par la présence des EC, semble plus abondante [61].

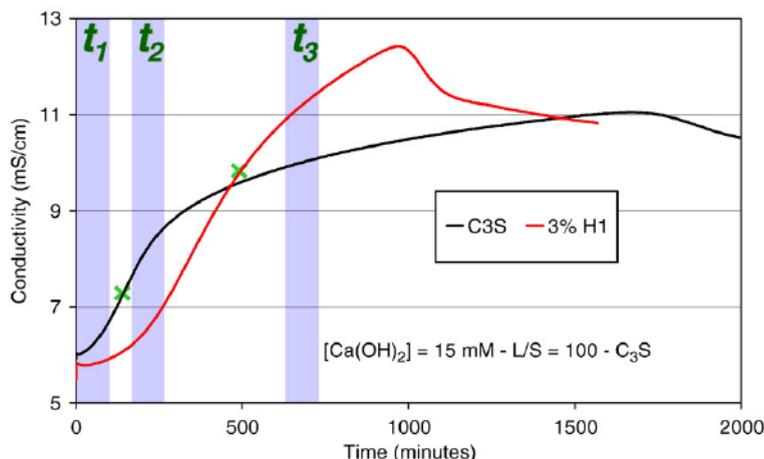


FIGURE 1.9 – Retard à l'hydratation en présence d'EC (mesures conductimétriques), [61].

Les éthers de cellulose de faible tension de surface ont la propriété de modifier la microstructure du matériau poreux en introduisant, comme tout autre tensioactif ou entraîneur d'air, de l'air dans le mortier [63] augmentant ainsi la taille des pores [72]. Ces polymères peuvent aussi former, à l'interface eau/air, des films transparents d'EC qui recouvrent la surface des pores (trous d'air) du mortier créant ainsi des 'bulles' de polymères (Figure 1.10) [37], [39].

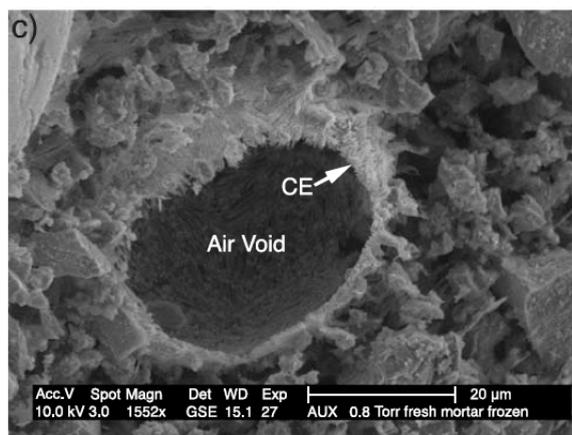


FIGURE 1.10 – Image ESEM ('Environmental Scanning Electron Microscope') d'un trou d'air recouvert d'éthers de cellulose, [37].

De nombreuses études ont mis en évidence l'impact des caractéristiques chimiques des EC (masse molaire, DS, MS) [63] sur les transferts hydriques, les changements de microstructure ou la rétention d'eau [57] : tandis que l'influence du DS n'est pas directe, une augmentation de la masse molaire impacte la structure du milieu en accroissant la taille des pores ainsi que la perméabilité du mortier. Enfin, une étude récente sur les

transferts hydriques avec des EC a montré que le coefficient de diffusion n'est pas modifié par la présence de ces polymères en solution.

1.2.2.2 Tests standards de rétention d'eau

Avant d'essayer de comprendre le rôle des EC dans la rétention d'eau, il est intéressant de présenter les différents tests normés mis en place et utilisés dans l'industrie pour mesurer et quantifier la rétention d'eau des mortiers en présence ou non d'éthers de cellulose.

Standard américain ASTM C1506-09 Le test standard américain ASTM consiste à mesurer la quantité d'eau perdue par le mortier lorsqu'une dépression est appliquée de part et d'autre du matériau. Le schéma du montage (a) et la norme (b) sont présentés dans la Figure 1.11.

Le montage est composé d'une coupelle perforée en aluminium soutenue par un récipient (ici en plexiglass), connecté à une pompe à vide. Un filtre fin de papier (densité 85g/m² et de taille de pore 8μm) humidifié est placé sur la coupelle afin d'empêcher les particules de ciment de passer à travers les trous de la coupelle. Le matériau fraîchement malaxé est ensuite versé sur le filtre dans la coupelle. L'excès de mortier est arasé à l'aide d'une règle et une dépression de 50 mmHg (= 67 mmbars) est appliquée pendant 15 minutes. A la fin du test, la coupelle contenant le mortier est pesée, ce qui nous donne, par comparaison avec la masse initiale de l'échantillon, la masse d'eau sortie (m_{sortie}).

La rétention d'eau est ensuite définie comme :

$$WR(\%) = \frac{m_0 - m_{sortie}}{m_0} \times 100 \quad (1.3)$$

où m_0 est la masse d'eau initiale présente dans l'échantillon.

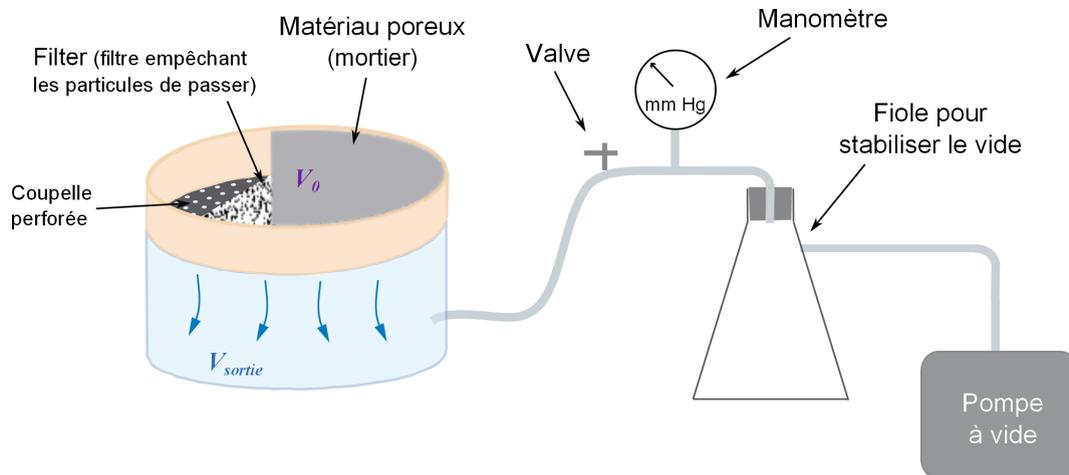
Standard allemand DIN 18-555 Le deuxième test industriel de rétention d'eau est le standard allemand DIN.

Ce test consiste à verser le mortier dans un anneau légèrement conique (de 17cm de diamètre extérieur) sur un ensemble de filtres. Comme pour le test ASTM nous plaçons un filtre très fin (que nous appellerons 'filter') qui permet d'empêcher les grains de ciment de passer dans les filtres. L'excès de matériau est enlevé afin d'obtenir une surface plane. Une plaque de PVC est posée sur l'anneau le temps de l'expérience pour éviter l'évaporation. Le mortier est laissé en contact avec les filtres pendant 5min. La mesure de la rétention se fait, comme précédemment, par mesure de la quantité d'eau absorbée par le filtre après 5 minutes.

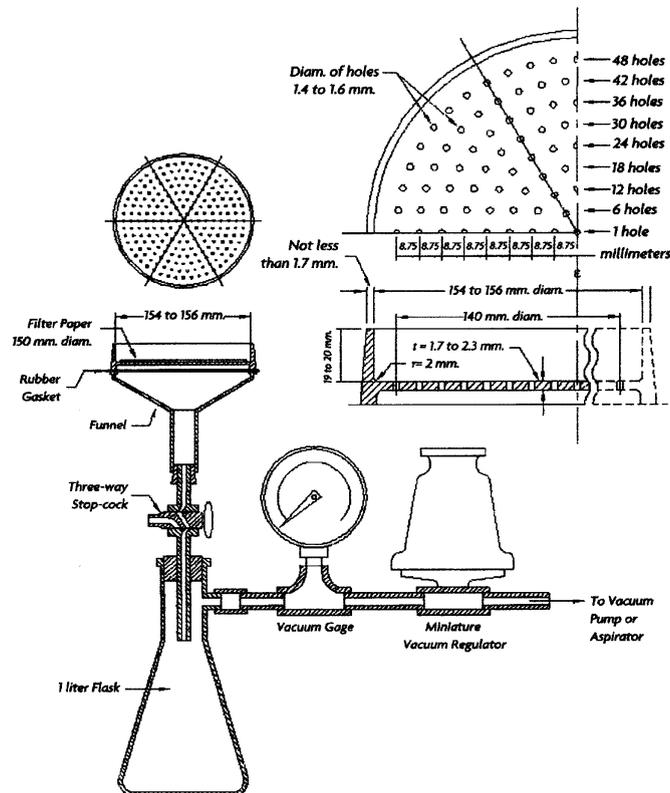
Le montage du test DIN est détaillé dans la Figure 1.12.

Analyse critique des tests standards Ces différents tests soulèvent cependant plusieurs questions. Nous pouvons nous demander quelle est la pertinence de ces tests vis à vis de la situation réelle : le filtre introduit entre le mortier et la coupelle ou les filtres absorbants ne joue-t-il pas lui-même un rôle ?

Bien que ces deux méthodes donnent des résultats proches (avec un écart maximum de 5% environ, voir Figure 1.13) [56], [59], les mécanismes mis en jeu semblent très différents.



(a) Montage du test ASTM



(b) Schéma de la norme du test standard ASTM

FIGURE 1.11 – Schémas du montage du test standard ASTM C91

En effet, dans le premier test (ASTM), le fluide est mis sous dépression tandis qu'il s'écoule librement à travers le milieu poreux par effets capillaires dans le test DIN.

En outre, ces tests standards permettent de classer les matériaux étudiés selon leur capacité à retenir l'eau en trois catégories (norme DTU 26.1) :

- $WR < 86\%$: matériaux de faible rétention d'eau ;

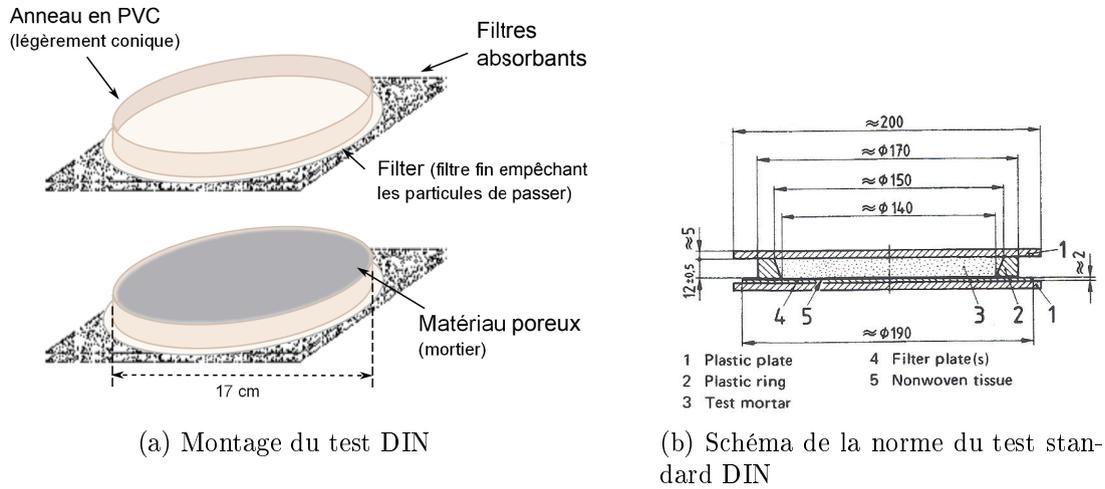


FIGURE 1.12 – Schémas du montage du test standard DIN 18-555

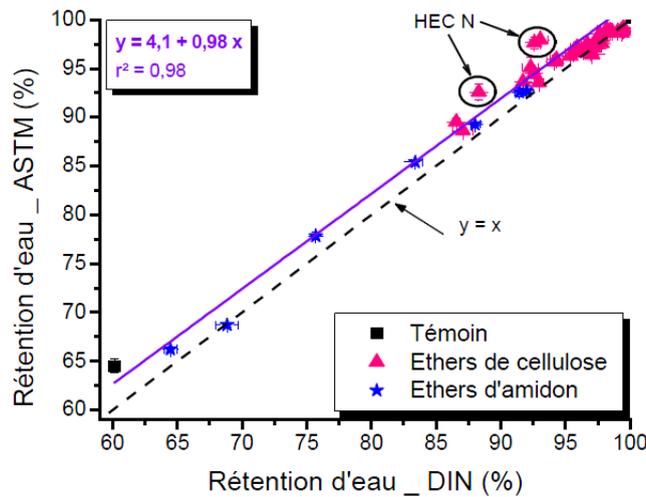


FIGURE 1.13 – Comparaison des résultats de rétention d'eau sur mortier par les méthodes ASTM C1506-09 et DIN 18-555 [56].

- $86\% < WR < 94\%$: matériaux de rétention d'eau moyenne ;
- $WR > 94\%$: matériaux de forte rétention d'eau .

En pratique, les industriels cherchent des matériaux de forte rétention d'eau, i.e. pour des valeurs de $WR > 94\%$. Cependant, cette définition de bon rétenteur d'eau reste peu précise face aux tests standards de rétention. En effet, pour certaines formulations, l'agent rétenteur d'eau (principalement les éthers de cellulose), pourra alors être qualifié de bon ou de moyen rétenteur d'eau selon le test utilisé.

Enfin, ces deux tests nous donne une valeur de rétention d'eau à un temps donné. Cependant le processus de rétention d'eau (qui n'est pas vraiment défini) n'étant pas statique, ces tests standards ne fournissent qu'une fraction de l'information concernant le phénomène de rétention. En effet, une deuxième mesure de WR avec le test DIN à

un temps plus long (après 15 minutes) nous permet de voir que la rétention diminue dans le temps (voir Figure 1.14). Il serait donc intéressant d'avoir plus d'informations sur l'évolution temporelle de la rétention.

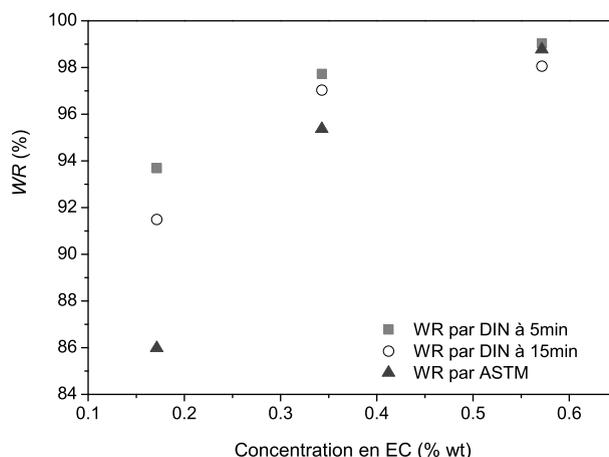


FIGURE 1.14 – Rétention d'eau en fonction de la concentration en EC avec du mortier par les tests ASTM et DIN après 5 et 15 minutes.

Ainsi, nous voyons que ces tests standards posent de nombreuses questions quant à leur pertinence et sur les mécanismes de la rétention mis en jeu.

1.2.2.3 Rôle des EC dans la rétention d'eau

Dans la littérature, la rétention d'eau est un sujet très étudié. De manière générale trois principaux mécanismes à l'origine de la rétention d'eau sont envisagés. Ces mécanismes ont été suggérés par Desbrières [20, 21] dans ses travaux sur la filtration de pâte de ciment au contact d'un substrat en présence d'additifs polymériques.

1) Le premier mécanisme correspond à l'augmentation de la viscosité de la solution interstitielle du mortier due à la dissolution des éthers de cellulose. Ainsi, en présence d'EC, la phase liquide plus visqueuse que l'eau seule, s'écoule plus lentement à travers le milieu poreux, conduisant à une plus faible perte d'eau et à une diminution du taux de filtration, à l'origine d'une meilleure rétention d'eau [11]. Dans ce cas, il suffirait d'attendre assez longtemps pour observer l'écoulement plus lent mais complet de la solution d'EC. Cela montre donc l'importance de l'évolution temporelle du phénomène de rétention d'eau.

2) Le deuxième mécanisme de rétention d'eau mis en évidence dans la littérature est l'adsorption des polymères sur les particules de ciment. Cet effet d'adsorption est très étudié pour les superplastifiants [81], [33], [26]. Dans le cas des EC, en s'adsorbant sur les grains de ciment, les polymères ne vont plus s'écouler dans le mortier mais vont rester accrochés aux grains et ainsi diminuer la taille des pores du milieu. La phase liquide devra alors s'écouler à travers un milieu poreux de taille de pores inférieure. En s'adsorbant sur les particules chargées, les éthers de cellulose peuvent en outre créer des ponts de

polymère entre deux particules de ciment [11] obstruant ainsi les pores du mortier. Ces deux mécanismes sont illustrés dans la Figure 1.15.

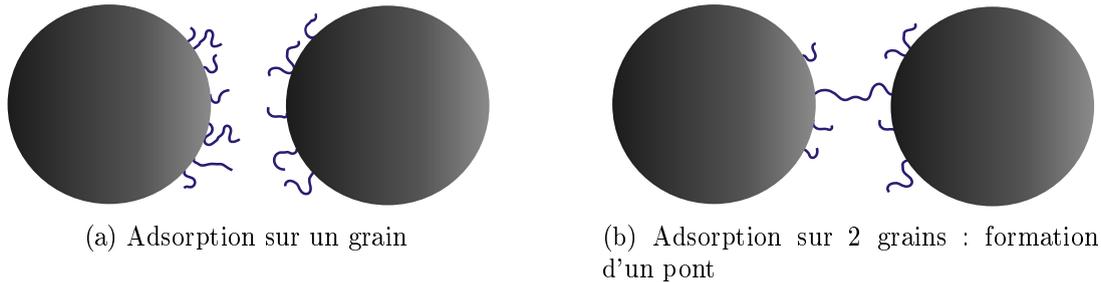


FIGURE 1.15 – Adsorption des molécules d'EC à la surface des grains de ciment

Les particules de ciment étant chargées positivement, cette adsorption se produit principalement pour les polymères anioniques. Cependant, la majorité des EC utilisés pour la rétention d'eau sont neutres (MC, HEMC, HPMC, etc.) et seuls les CMC (de structure COO^-), très peu utilisés dans le domaine des matériaux de construction, sont chargés négativement [50]. L'adsorption des EC non chargés sur les grains de ciment est donc très peu probable. Il a cependant été montré [60] que la dégradation alcaline des EC pourrait être à l'origine de l'adsorption des molécules. En effet, l'hydrolyse des polymères d'EC en milieu fortement alcalin peut conduire à la formation des fragments ioniques tels que des hydroxy acides (acide glycolique, acide lactique). Ces produits de dégradations, bien qu'en très faible quantité, ont une forte capacité à s'adsorber sur la phase cimentaire.

3) Enfin, le troisième mécanisme possible à l'origine de la rétention d'eau serait le bouchage physique des pores par les molécules de polymères sous forme d'associations formant un réseau d'enchevêtrement comparable à de larges particules de microgel [9]. Dans ce cas là, les EC ne sont pas adsorbés à la surface des grains mais se présentent sous forme de gros amas de chaînes de polymères qui se coincent entre deux grains à cause de leur taille importante (voir Figure 1.16).

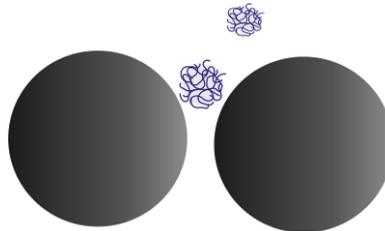


FIGURE 1.16 – Bouchage physique des pores du mortier par les molécules d'EC formant des associations semblables à des microgels.

Bülichen et al. [7] ont récemment étudié les mécanismes de rétention d'eau en mesurant la quantité d'EC retenus dans la matrice cimentaire (analyse au Total Organic Carbon, TOC) après un test de filtration statique pour différentes concentrations. En comparant

ces résultats à des mesures de rétention ils ont montré que la rétention d'eau n'est pas uniquement le résultat d'adsorption d'EC sur les grains de ciment. En effet, si l'adsorption était prédominante, à une concentration suffisamment élevée, la quantité d'EC retenus devrait atteindre un plateau associé à la saturation en EC adsorbés à la surface des particules de ciment. A l'inverse, ils ont constaté une plus forte augmentation de la quantité d'EC retenus pour des concentrations plus élevées (cf Figure 1.17). En outre, grâce à la diffusion de la lumière, ils ont pu mettre en évidence la présence de gros agrégats d'EC (de l'ordre de $4\mu\text{m}$).

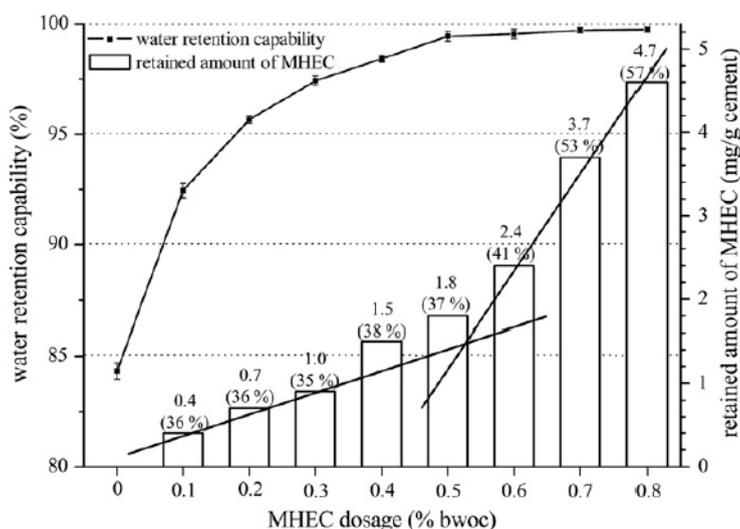


FIGURE 1.17 – Rétention d'eau et quantité d'EC retenus (adsorbés) en fonction du dosage en polymère, [7].

Ces auteurs ont suggéré [7] que la rétention d'eau est alors due à la formation d'agglomérats d'EC qui, en raison de leur grande taille, bouchent physiquement les pores de la matrice cimentaire. Cette interprétation est en accord avec l'observation (par fluorescence) d'une accumulation d'EC à l'interface avec le substrat dans les colles à carrelage [38, 36].

Récemment différents auteurs ont suggéré que la rétention d'eau pourrait en fait être due à l'addition de plusieurs mécanismes. En effet, Bülichen [8] puis Brumaud [12] ont mis en évidence, grâce à des mesures par TOC de la quantité d'EC retenus dans la phase cimentaire, que les trois mécanismes 1) et 2) puis 3) peuvent avoir lieu selon la concentration en EC. En effet :

i) pour les faibles concentrations ($c < c^*$) où il n'y a pas formation d'associations de polymères, la rétention d'eau peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité de la solution interstitielle, due à la présence des polymères en solution (sous forme de pelotes statistiques), ainsi que par l'adsorption en faible quantité des chaînes de polymères d'EC à la surface des grains. Ainsi, ces deux mécanismes permettent de diminuer le flux de la solution d'EC à travers le milieu poreux et d'augmenter la rétention d'eau.

ii) pour les concentrations plus élevées ($c > c^*$), les agglomérats alors formés sont

retenus physiquement dans les pores de la matrice cimentaire grâce à leur importante taille, bloquant ainsi la solution d'EC à l'intérieur du milieu poreux. Ce dernier mécanisme pourrait expliquer la très bonne rétention d'eau en présence d'EC pour des concentrations élevées.

1.3 Objectif de la thèse

Ces études suggèrent que l'origine de la rétention d'eau ne se trouve pas uniquement dans les interactions physico-chimiques entre le mortier et les éthers de cellulose. En effet, l'ensemble du processus d'extraction de l'eau doit être pris en compte, que ce soient les interactions entre les différents composants ou l'écoulement à travers un matériau poreux complexe tel que le mortier.

En conséquence, dans ce travail nous avons adopté une approche analytique afin de mieux comprendre et quantifier l'impact des EC sur le transport de l'eau dans les mortiers et plus généralement à travers tout milieu poreux.

Dans ce but, nous considérons que le mortier est constitué de différentes phases :

- i) une phase (principalement composée de particules colloïdales) comprenant notamment le ciment, les cendres volantes ou des particules de silice ;
- ii) une phase granulaire incluant toutes les autres particules solides (non colloïdales) ;
- iii) une phase liquide comprenant l'eau et les additifs (tensio-actifs, EC) : mélange constitué d'éléments (molécules) en général beaucoup plus petits que les particules des autres phases.

Dans une telle description, la phase liquide représente le liquide interstitiel d'un ensemble de 2 phases solides qui peuvent être considérées comme un milieu poreux. Afin d'évaluer l'impact sur la rétention d'eau des interactions entre la phase colloïdale (le ciment) et liquide (la solution d'EC), il est utile d'effectuer des tests en enlevant la phase colloïdale, c'est à dire avec seulement les phases liquides et granulaires. Dans cette optique, nous avons simplifié le problème et nous nous sommes affranchis de la phase colloïdale en utilisant comme phase granulaire des matériaux poreux modèles et notre solution d'EC comme phase liquide.

De ce fait, nous ne regardons pas les phénomènes d'adsorption des EC sur la phase cimentaire, et laissons de côté le mécanisme n° 2, pour nous intéresser uniquement à l'impact possible de la viscosité (mécanisme n° 1) et du bouchage physique des pores (mécanisme n° 3). Cela se justifie par la mise en évidence de l'existence d'un phénomène de rétention dans un milieu poreux, même en l'absence de ciment (voir section 6.1.1, p.138).

Dans une première partie (Chapitre 2) nous détaillons tout d'abord les matériaux utilisés allant des matériaux réels (mortier, solutions d'EC) à des matériaux plus modèles (empilements de billes de verre, fluides simples Newtoniens), ainsi que les procédures expérimentales mises en place.

Afin de savoir quels sont les mécanismes qui jouent un rôle dans la rétention d'eau il est nécessaire de mieux comprendre la structure des éthers de cellulose, donnée essentielle du phénomène de rétention car elle impacte directement la viscosité de la solution

et pourra permettre de confirmer ou non la formation d'amas d'EC. Dans cette optique, dans le Chapitre 3, nous avons essayé de caractériser les solutions d'EC par l'intermédiaire de tests de filtration ainsi que par les méthodes usuelles de caractérisation telles que la microscopie et la diffusion de la lumière.

Pour analyser plus précisément le phénomène de bouchage physique en présence d'EC (mécanisme n° 2), dans le Chapitre 4, nous étudions l'écoulement d'une solution d'EC à travers un milieu poreux modèle très simplifié, à savoir à travers un tamis. Dans l'optique de mieux comprendre le coincement ('jamming') de la solution d'EC observé lors de cette expérience nous utilisons différents fluides modèles tels que l'huile, fluide simple Newtonien de même viscosité que notre solution d'EC de référence, ainsi que différentes suspensions de sphères dures (billes de polystyrène) et molles (polymères super-absorbants et microgels d'alginate) permettant de modéliser et mimer les agrégats d'EC. Enfin, pour mieux appréhender le mécanisme d'action de ces polymères d'EC nous avons étudié l'impact de différents paramètres (concentration, taille de maille de tamis, pression appliquée) et développerons un modèle statistique permettant de prédire la fraction de fluide sorti en fonction de la taille de tamis.

Après l'étude de cette situation modèle très simple, dans le Chapitre 5 nous passons à un milieu poreux plus complexe constitué d'un empilement de billes de verre. Dans un premier temps nous étudions l'imbibition macroscopique de solutions d'EC à travers les billes de verre. Cependant, le problème majeur de cette expérience est que nous n'avons pas d'informations quant à ce qui se passe à l'intérieur du milieu poreux. Ainsi, pour contourner cette difficulté nous avons, par la suite, utilisé l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) qui nous permet d'avoir des profils et des images de la distribution du fluide au sein de milieu. De cette manière nous suivons l'écoulement de différents fluides (solutions d'EC, huile) dans des empilements de billes de verre lors d'expériences d'imbibition sous gravité.

Enfin, dans le dernier Chapitre (6), nous revenons au matériau réel, le mortier, en analysant tout d'abord, les tests standards de rétention d'eau (ASTM et DIN) de manière plus précise en modifiant légèrement les protocoles expérimentaux et en utilisant différents fluides (solution d'EC, huile) et différents matériaux (mortier, billes de verre). Dans une deuxième temps, dans le but de montrer que ce phénomène de coincement peut être à l'origine du mécanisme de rétention d'eau et afin de proposer un test alternatif pour quantifier la rétention nous réalisons une comparaison des tests de rétention avec le test de filtration (présenté dans le Chapitre 4).

Chapitre 2

Matériel et Méthodes

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| 2.1 Matériaux utilisés | 27 |
| 2.1.1 Matériaux réels | 27 |
| 2.1.1.1 Mortier | 27 |
| 2.1.1.2 Solutions d'éthers de cellulose et éthers de guar | 27 |
| Éthers de cellulose | 27 |
| Éthers de guar | 29 |
| 2.1.2 Matériaux modèles | 30 |
| 2.1.2.1 Billes de verre | 30 |
| 2.1.2.2 Fluides Newtoniens | 30 |
| Huile | 30 |
| Solution de SDS | 30 |
| 2.1.2.3 Suspension de billes | 30 |
| Dans l'huile | 31 |
| Dans une solution d'éthers de cellulose | 31 |
| 2.1.2.4 Microgels | 31 |
| Polymères Super-absorbants | 31 |
| Microgels d'Alginate | 33 |
| 2.2 Protocoles expérimentaux | 40 |
| 2.2.1 Caractérisation des éthers de cellulose | 40 |
| 2.2.1.1 Granulométrie laser | 40 |
| 2.2.1.2 Cycles de centrifugation - récupération | 40 |
| 2.2.1.3 Microscopie optique | 40 |
| 2.2.1.4 Diffusion de la lumière (Dynamic Light Scattering) | 40 |
| 2.2.2 Rhéométrie | 42 |
| 2.2.2.1 Courbes d'écoulement | 42 |
| 2.2.2.2 Mesure des modules élastique et visqueux | 43 |
| 2.2.3 Modification des tests standards de rétention d'eau | 43 |
| 2.2.3.1 ASTM | 43 |

| | |
|--|----|
| Test de perméabilité | 43 |
| 2.2.3.2 DIN | 44 |
| 2.2.4 Tests de filtration | 44 |
| 2.2.4.1 Filtration sous pression | 45 |
| 2.2.5 Tests d'imbibition | 45 |
| 2.2.6 Imagerie par Résonance Magnétique | 48 |
| 2.2.6.1 Principe | 48 |
| Profil double-écho | 49 |
| Imagerie 2D | 50 |
| 2.2.6.2 Protocole expérimental | 51 |

Dans ce chapitre, nous détaillerons les matériaux utilisés ainsi que les méthodes expérimentales mises en place tout au long de cette thèse.

2.1 Matériaux utilisés

Afin de comprendre les différents phénomènes physiques mis en jeu, notre démarche a été de partir du matériau réel et de le simplifier jusqu'à obtenir des matériaux modèles similaires que ce soit pour les milieux poreux ou pour les fluides. Ainsi, pour le milieu poreux, nous avons commencé à étudier le mortier puis nous sommes passés à des matériaux poreux simplifiés de granulométrie similaire tels que du sable seul, des billes de verre ou même un tamis, milieu poreux modèle dans sa plus simple forme. Dans le cas des fluides, après une première comparaison de nos solutions d'éthers de cellulose avec des fluides Newtoniens simples comme l'huile ou une solution contenant des tensioactifs, nous avons utilisé des fluides modèles tels que des suspensions de sphères dures ou des solutions de microgels (sphères molles).

Nous détaillerons donc dans cette partie les différents matériaux utilisés.

Sauf indication contraire, toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

2.1.1 Matériaux réels

2.1.1.1 Mortier

Le mortier est un matériau très couramment utilisé dans l'industrie de construction comme élément de liaison ou scellement ou comme enduit.

Le mortier que nous avons utilisé dans ces travaux de thèse est un mortier de ciment composé de 60% wt de sable (Quartz SiO_2) provenant de *Glaser Trockensand GmbH* de taille de grain de 0.1-0.4mm ou 0.3-0.9mm, 20% wt de ciment de Portland (CEM I 52.5R de nom commercial Normo5R) acheté chez *Holcim* et de 20% wt de calcaire (98,9% CaCO_3) de *Kraft* aussi appelé 'filler'. Nous avons travaillé avec un taux d'eau (masse d'eau sur masse totale de poudres) de 17,5% soit une fraction volumique de 0,68.

La préparation du mortier consiste à mélanger les poudres inorganiques, dans les proportions détaillées plus haut, à l'aide d'un malaxeur automatique Mixmatic pendant 30 secondes à 140tr/min. Nous ajoutons ensuite l'eau (eau du robinet) et nous malaxons de nouveau 30s puis 1min. Entre les deux derniers malaxages il est nécessaire de vérifier que toutes les poudres ont été humidifiées uniformément et qu'il ne reste pas de poudres sèches.

Lors d'essais en présence d'éthers de cellulose, nous rajoutons ces derniers aux poudres sèches avant gâchage.

2.1.1.2 Solutions d'éthers de cellulose et éthers de guar

Éthers de cellulose Les éthers de cellulose (EC) sont des polymères synthétiques dérivés de la cellulose naturelle (voir Chapitre 1, section 1.2.1). La structure de l'éther de cellulose est détaillée dans la Figure 1.4, p.7.

Dans notre cas nous nous attacherons en particulier aux hydroxyéthyle méthyle cellulose (HEMC) présentant différentes substitutions. Sa structure est détaillée dans la Figure 2.1.

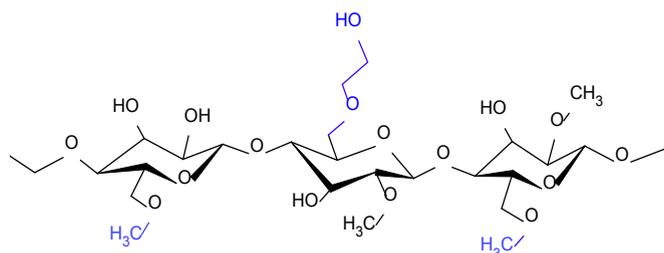


FIGURE 2.1 – Structure d'un éther de cellulose.

Pour la préparation des solutions d'éther de cellulose (EC), il est à noter que ces adjuvants sont peu solubles à température ambiante et des grumeaux se forment rapidement. Ainsi, leur dissolution à froid et l'obtention d'une solution bien homogène peut prendre jusqu'à plusieurs jours (entre 24h et une semaine). Pour s'affranchir de cette contrainte, nous procédons à la solubilisation de la poudre d'EC à chaud, en augmentant la température de l'eau au dessus de la température de solubilisation, appelée aussi LCST (Lower Critical Solution Temperature) $\approx 60\text{-}70^\circ\text{C}$. Nous ajoutons ensuite très lentement la poudre d'EC sous forte agitation en maintenant le chauffage, de façon à bien disperser la poudre sans former d'amas. La solution devient alors légèrement trouble. Nous arrêtons ensuite le chauffage et la solution d'EC est laissée refroidir à température ambiante sous forte agitation pendant au minimum 24h afin de solubiliser la poudre dispersée. Une fois les molécules d'EC bien hydratées, la solution devient translucide, homogène et plus ou moins visqueuse selon la concentration en EC.

Cette méthode est appelée 'hot/cold' et se sert de l'insolubilité de l'EC à haute température [1, 40] pour obtenir ensuite une bonne dissolution. Il existe d'autres méthodes de dissolution comme la dispersion en eau froide [79, 2], le mélange à sec dans le cas de mélanges avec d'autres poudres (cf. 2.1.1.1 dans le cas du mortier), ayant toutes des durées d'hydratation/dissolution très différentes (allant de 12h à plusieurs semaines).

Il est intéressant de noter la difficulté à dissoudre les EC si l'agitation est insuffisante dans le cas de solutions fortement concentrées (pour des concentrations souvent supérieures à 0,34% wt) avec la possible formation d'un film de polymère blanchâtre en surface. Ce film peut ensuite être re-dissous si l'agitation est maintenue pendant une durée suffisante. Dans le cas inverse, il est nécessaire de préparer une nouvelle solution. Si nous observons attentivement la solution nous constatons la présence d'objets translucides en suspension qui sédimentent lorsque nous laissons la solution au repos (sans agitation) pendant plusieurs jours. Leur remise en suspension nécessite ensuite une vigoureuse agitation.

La présence de gros objets translucides, en désaccord avec l'hypothèse habituelle de chaînes de polymères en solution formant des pelotes statistiques de quelques nanomètres de rayon, peut rendre la caractérisation des solutions d'EC délicate comme nous le verrons dans le Chapitre 3.

Pour nos différentes expériences, nous avons utilisé divers éthers de cellulose provenant de différentes entreprises. Les caractéristiques des éthers de cellulose utilisés par la suite sont données dans le tableau 2.1 ci-dessous.

L'éther de cellulose que nous prendrons comme référence est le HEMC Tylose MH 100000 P6 fourni par *Shinetsu* (Japan), de degré de substitution (DS=1.5 et de degré de substitution molaire MS=0.15).

| Nom EC | DS | MS | Viscosité (mPa.s) ¹ | Fournisseur |
|------------------|------|------|--------------------------------|-----------------|
| Tylose MH 100000 | 1,5 | 0,15 | 100000 | <i>Shinetsu</i> |
| Tylose MH 60000 | 1,59 | 0,12 | 60000 | |
| Tylose MH 15000 | - | - | 15000 | |
| MKX 40000 | 1,6 | 0,25 | 40000-47000 | <i>Dow</i> |
| MKW 20000 | 1,6 | 0,10 | 20000-27000 | |

TABLE 2.1 – Caractéristiques des HEMC utilisés

Nous avons préparé des solutions d'EC à différentes concentrations massiques de 0.08 à 1%wt. Les concentrations massiques étudiées ici sont définies comme la masse de poudre d'EC sur la masse d'eau, ce qui diffère des concentrations massiques utilisées en industrie.

Éthers de guar L'éther de guar (EG) est issu du Guar, plante originaire d'Afrique de l'Ouest cultivée pour ses graines, comme fourrage ou comme légume. Extraite des graines, la gomme de guar (galactomannane) est un polysaccharide hydrosoluble à froid utilisé en industrie comme agglutinant, épaississant et stabilisant dans les aliments (sauces, crèmes glacées, produits laitiers, etc.).

L'éther de guar, de formule chimique proche de l'éther de cellulose (voir Figure 2.2), a récemment montré de bonnes propriétés de rétention d'eau similaires à celles de l'éther de cellulose [58].

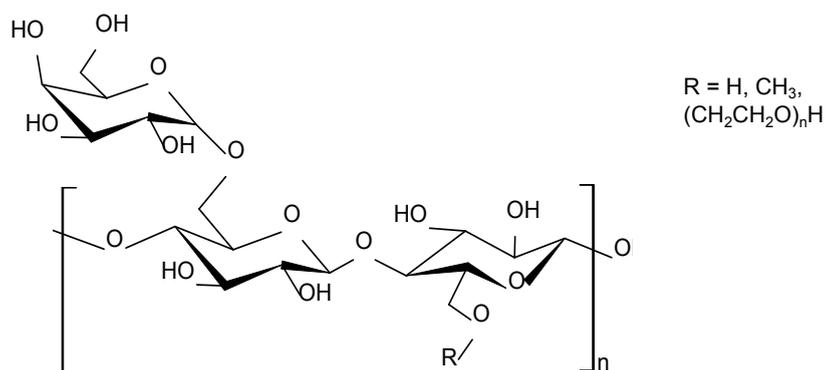


FIGURE 2.2 – Structure d'un éther de guar.

1. Données du fournisseurs : viscosité d'une solution à 2% dans l'eau à 20 ° C selon la méthode de Höppler pour Tylose et à un taux de cisaillement de 2.55s⁻¹ pour les EC de *Dow*

Dans cette optique, nous avons réalisé quelques essais avec des solutions d'éthers de guar. L'éther de guar utilisé par la suite est le HydroxyPropylGuar (HPG) Polycol WP06 provenant de *Polygal*. Le protocole de préparation des solutions d'éther de guar est le même que détaillé ci-dessus pour les solutions d'EC.

2.1.2 Matériaux modèles

2.1.2.1 Billes de verre

Dans le but de simplifier le problème nous avons modélisé le mortier par un empilement aléatoire de billes de verre provenant de *CVP Abrasif & Broyage* (France). Nous avons étudié l'impact de la granulométrie en utilisant des billes de différentes gammes de taille : 45-90 μm , 150-250 μm , 250-425 μm , 425-850 μm . Ces billes ont été utilisées sans lavage préalable.

2.1.2.2 Fluides Newtoniens

Huile Afin de comparer notre solution d'éther de cellulose de référence à 0.34%wt à un fluide Newtonien simple, nous avons utilisé de l'huile de tournesol (provenant de *Carrefour*) de viscosité similaire environ égale à 60-70mPa.s et de densité 0,92.

Solution de SDS De la même manière, pour étudier l'impact de la tension de surface du fluide et de nos solutions d'EC nous avons réalisé une solution de tensioactif. Pour cela, nous nous sommes servi d'un tensioactif ionique couramment utilisé en chimie, le Sodium dodecyl sulfate (SDS) (*Sigma Aldrich*). Pour préparer les solutions, nous dissolvons la poudre de SDS dans l'eau sous agitation pendant quelques minutes. La concentration étudiée est la concentration micellaire critique $cmc = 8 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$ afin d'avoir une tension de surface $\gamma_{cmc} = 37 \pm 1 \text{mN/m}$ proche de la tension de surface de notre solution d'éther de cellulose à 0.34% wt : $\gamma_{cmc} \approx \gamma_{0.34\%MH100}$. Dans le cas de solutions de tensioactifs, leur tension de surface décroît quand la concentration en surfactant augmente pour $c < cmc$ puis atteint un plateau où $\gamma_{c \geq cmc} = \gamma_{cmc}$. Notons d'autre part que la présence du tensioactif ne modifie pas la viscosité de l'eau (10^{-3}Pa.s)

Nous avons aussi réalisé des solutions d'EC avec ajout de tensioactif à 10, 15 et 20 $\cdot 10^{-3} \text{mol/L}$: nous ajoutons à température ambiante et sous agitation le SDS à notre solution d'EC préalablement préparée (voir page 28). La solution est ensuite laissée sous agitation pendant au moins 12h afin d'avoir la dissolution complète du tensioactif.

2.1.2.3 Suspension de billes

Pour la réalisation de nos suspensions, afin de minimiser les problèmes de sédimentation nous utilisons des billes de polystyrène (PS) de densité égale à 1.05. Ces billes Dynoseeds TS40 et 80 ont été fournies par *Microbeads*.

Dans l'huile Dans le but de comparer nos solutions d'éthers de cellulose à des suspensions de sphères dures nous avons réalisé des suspensions de billes de PS (Dynoseeds TS80), de diamètre $80\mu\text{m}$, dans l'huile à différentes concentrations volumiques : 0.47 ; 0.93 et 1.84% vol. Malgré la faible densité des billes de PS, il pourrait subsister des problèmes de sédimentation dus à la grosseur des billes utilisées. Pour s'en affranchir nous avons utilisé une huile de silicone 550 (de *Chimie-Plus Laboratoires*) de viscosité élevée 132,5mPa.s, rendant ainsi la sédimentation très lente, et de densité 0,982.

Lors de la préparation de ces suspensions, pour éviter l'intrusion d'air, nous versons doucement les billes de PS sur l'huile silicone et laissons l'huile imbiber progressivement les billes. Une fois toutes les billes mouillées, nous agitons doucement afin d'homogénéiser la suspension.

Dans une solution d'éthers de cellulose Afin d'étudier le comportement de sphères dures dans une solution d'EC nous avons réalisé des suspensions de billes dans une solution d'éthers de cellulose. Pour cela, nous avons introduit des billes de PS (Dynoseeds TS40) de $40\mu\text{m}$ dans une solution d'éther de cellulose à 0.68% wt à différentes concentration volumiques allant de 0.9 à 51.2% vol.

Dans ce cas précis, pour s'affranchir d'éventuelles interactions physico-chimiques entre les particules de PS (fabriquées par voie chimique en solvant d'où la possible présence en surface de résidus issus de la synthèse) et la solution d'EC, nous procédons, préalablement, au lavage par ultrasons des billes de PS [48] : les billes immergées dans de l'eau distillée sont mises sous ultrasons pendant 20min. Après 5 minutes nous enlevons le surnageant mousseux et complétons à l'eau distillée. Les billes sont ensuite rincées à l'eau distillée à l'aide d'un tamis de $20\mu\text{m}$ puis laissées à l'étuve pour la nuit afin de les faire sécher.

2.1.2.4 Microgels

Dans le but de modéliser nos solutions d'éthers de cellulose par des suspensions de sphères molles nous avons réalisé des solutions de microgels. L'avantage de ces molécules est qu'il est possible de contrôler et faire varier leur taille. Pour cela nous avons utilisé deux types de microgels : des polymères super-absorbants commerciaux et des microgels d'alginate synthétisés au laboratoire.

Polymères Super-absorbants Les polymères super-absorbants (SAP), qui se présentent sous forme de poudre blanche, sont couramment utilisés dans les couches pour enfants ou pour contrôler l'humidité. En effet, ils sont formés d'un réseau d'enchevêtrements de chaînes, souvent chargées (polyélectrolytes), réticulées et ont ainsi la capacité d'absorber une très grande quantité d'eau (jusqu'à 100 ou 1000 fois leur masse). En gonflant les SAP forment alors des microgels² translucides. Dans l'eau pure leur taille est contrôlée par la taille de la particule sèche (poudre), de l'ordre de plusieurs centaines de

2. microgel : gel formé à partir d'un réseau de filaments microscopiques de polymère, de diamètre équivalent allant de 0,1 à $100\mu\text{m}$

microns à quelques millimètres.

Grâce aux effets osmotiques il est aussi possible de faire varier leur taille en ajoutant du sel. En effet, lors d'ajout de sel, sous l'effet de la pression osmotique (pression minimum qu'il faut exercer pour empêcher le passage d'un solvant d'une solution moins concentrée à une solution plus concentrée au travers d'une membrane semi-perméable), les ions ne pouvant pas migrer dans le microgel, l'eau sera expulsée du polymère afin de contrebalancer la différence de concentration. Ainsi, plus la concentration en sel sera importante plus nos SAP seront de petite taille.

Dans cette optique nous nous sommes servis de cette propriété pour faire varier la taille de nos particules super-absorbantes en ajoutant du sel NaCl.

Comme SAP, nous avons étudié différents acides polyacryliques / acrylates de sodium (structure chimique détaillée dans la Figure 2.3 :

- Luquasorb 1161 provenant de *BTC* du groupe *BASF*
- Aquakeep de *Arkema*
- un acide polyacrylique acheté chez *Aldrich*

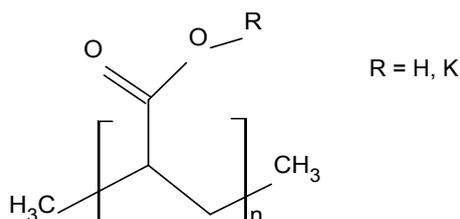


FIGURE 2.3 – Structure d'un superabsorbant acide polyacrylique.

Pour les deux premiers matériaux il a été constaté qu'une fois gonflés, l'eau est libre de passer à travers le réseau enchevêtré et qu'il y a donc un transfert possible entre de l'eau 'bulk' (non présente dans le réseau polymérique) et l'eau coincée/absorbée par le microgel. Cela pourrait s'expliquer par la structure du milieu poreux, créé par les enchevêtrements, qui semblent être lâches i.e. avec des interstices importants de sorte que la pression capillaire γ/r (où r est le rayon d'un interstice entre deux chaînes polymériques) à vaincre pour permettre au fluide de s'infiltrer dans le réseau poreux est très faible.

A l'inverse, pour le troisième SAP provenant de *Sigma Aldrich*, les microgels paraissent imperméables et l'eau ne parvient pas à couler à travers. Dans la suite de la thèse, ce sont ces SAP que nous avons étudiés de manière plus approfondie.

Pour la réalisation des solutions de super-absorbants nous introduisons la poudre de SAP dans l'eau sous agitation puis nous laissons les microgels gonfler sous agitation pendant plusieurs minutes. Il a été observé qu'il faut ensuite attendre deux semaines pour avoir des microgels stables, i.e. de taille précise et qui ne varie plus. Les essais réalisés avec ces solutions de SAP ont donc été effectués après 2 semaines.

Nous avons étudié deux concentrations en SAP 0.05 et 0.1% wt (masse de poudre sur masse d'eau) ainsi que différentes concentrations en sel NaCl (provenant de *Sigma Aldrich*) : sans sel ajouté, avec 0.005 et 0.01% wt NaCl. Pour la réalisation des solutions en

présence de NaCl nous préparons dans un premier temps la solution salée en introduisant la quantité voulue de sel dans l'eau sous agitation puis nous ajoutons les super-absorbants. De même que précédemment nous laissons la solution se stabiliser pendant au minimum deux semaines.

Malgré la préparation et l'utilisation rapide et facile de ces microgels, un inconvénient de ces microgels reste que i) leur taille n'est pas bien connue, difficile à évaluer et polydisperse et ii) ce ne sont pas des particules sphériques mais de forme assez variable.

Nous avons donc décidé d'étudier d'autres microgels de taille et forme mieux définies et contrôlées. Dans cette optique nous avons synthétisé, au laboratoire, des microgels de diamètre de l'ordre de quelques dizaines de microns.

Microgels d'Alginate Dans la littérature de nombreuses synthèses de microgels de poly(N-isopropylacrylamide) (appelé poly(NIPAM)) très contrôlées ont été mis au point permettant d'obtenir des particules de taille bien définie et monodisperses ([54], [52], [42], [53]). Cependant la voie chimique ne permet pas de faire des microgels de diamètre supérieur à quelques microns [55], [49]. Quelques travaux concernant des microgels de poly(NIPAM) de l'ordre de 10 à 100 μ m ont toutefois été réalisés grâce à l'utilisation d'un dispositif microfluidique ([70]).

Un autre type de microgel aussi couramment utilisé est le microgel d'alginate. Sa synthèse se fait par microfluidique ce qui permet d'obtenir des particules de l'ordre de quelques microns à quelques centaines de microns ([75], [46], [34]). Nous nous inspirerons de ces différents travaux pour synthétiser des microgels d'alginate par voie microfluidique.

L'alginate est très utilisé dans l'industrie agroalimentaire comme épaississant, stabilisant ou gélifiant. C'est un polysaccharide extrait des algues brunes constitué de deux types de monomères : le mannuronate (M) et le guluronate (G) (voir Figure 2.4). Il se présente sous forme de poudre jaunâtre. Sa composition chimique et la répartition de ces deux monomères varie selon les espèces d'algue ce qui engendre une forte variation des propriétés physiques et chimiques de l'alginate.

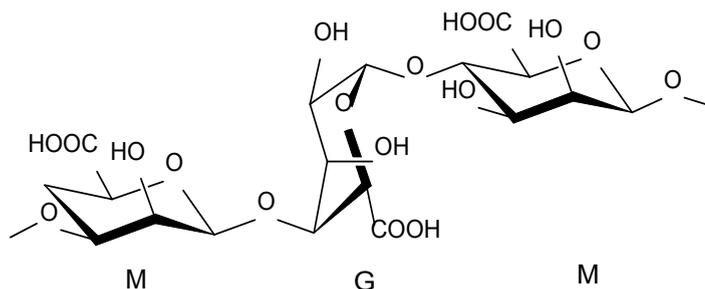


FIGURE 2.4 – Structure de l'alginate de sodium.

En présence d'ions divalents ou trivalents (à l'exception de Mg²⁺ de trop petite taille), des ponts électrostatiques se créent entre les chaînes du polysaccharide et les ions formant

ainsi un gel visqueux. L'ion le plus couramment utilisé est le Ca^{2+} sous forme de CaCl_2 .

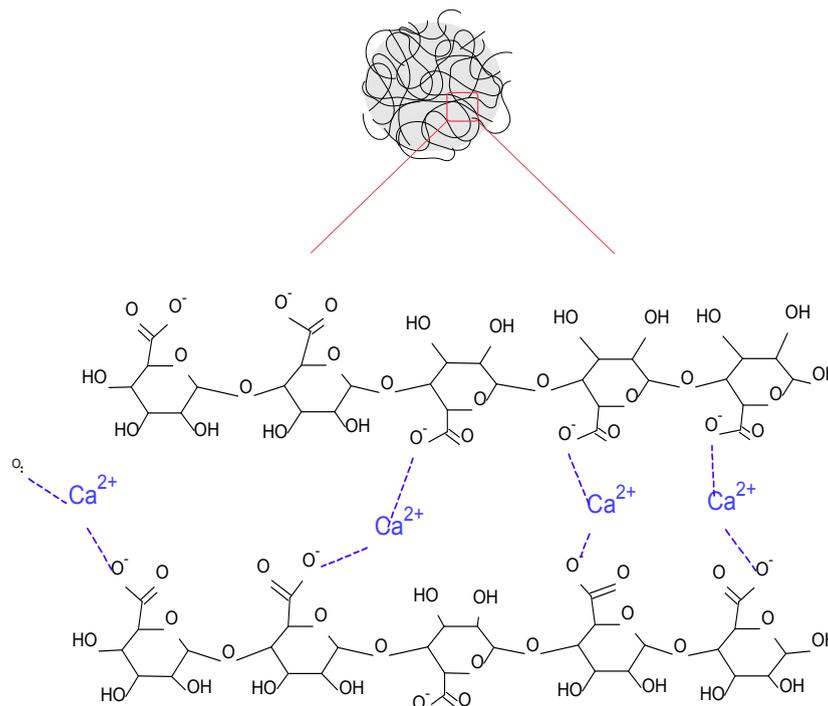


FIGURE 2.5 – Structure de l'alginate de sodium.

L'idée générale pour cette synthèse de microgels d'alginate est de produire des petites gouttes de solution d'alginate à l'aide d'un dispositif microfluidique puis de les faire gélifier. Pour cela nous réalisons une 'émulsion indirecte' diluée en injectant une solution aqueuse d'alginate dans une phase continue constituée d'huile contenant du tensioactif (qui permet de stabiliser l'émulsion) afin de former des gouttes millimétriques. Dans une deuxième étape nous utilisons un milieu poreux fait de billes de verre qui permettra de cisailer les grosses gouttes et de les fractionner en gouttes plus petites. Il sera ensuite possible de jouer sur le débit imposé et la taille des billes du poreux pour faire varier les tailles de gouttes et donc de microgels. L'étape de gélification consistera ensuite à créer des ponts électrostatiques à l'aide d'ions Ca^{2+} .

Le problème majeur rencontré dans cette synthèse est l'étape de gélification qui doit avoir lieu après la formation des petites gouttes, afin de ne pas boucher le milieu poreux. Notre solution d'alginate se trouvant dans les gouttes entourées d'huile, l'objectif de la synthèse est de réussir à mettre notre solution aqueuse contenue dans les gouttes micrométriques en contact avec des ions Ca^{2+} . Pour cela nous nous sommes, dans un premier temps, inspirés de l'article de Hu [34] qui utilise du n-decanol comme phase huileuse. L'avantage de cette huile est qu'il est possible de dissoudre une petite quantité de Ca^{2+} . De cette manière il est possible, à la fin du fractionnement des gouttes de faire tomber ces dernières dans un bain contenant l'huile et le Ca^{2+} dissout.

Pour cette synthèse nous avons donc préparé différentes solutions :

1. Phase dispersée : solution aqueuse d'alginate à 1,5%wt
Nous dissolvons à chaud ($\approx 50^\circ\text{C}$) et sous agitation 3g d'alginate de sodium (*Sigma Aldrich*) dans 200g d'eau distillée ;
2. Phase continue : huile avec tensioactif à 5%wt
Nous mélangeons 10g de Span 80 (*Fluka*) dans 200g de n-decanol (*Acros Organics*) ;
3. Bain de gélification : huile avec tensioactif à 5%wt contenant du Ca^{2+} à 1,5%wt
Nous dissolvons dans un premier temps 5g de Span 80 dans 100g de n-decanol puis nous ajoutons 1,52g de CaCl_2 à chaud sous agitation. La solution est maintenue sous agitation et chauffage pendant plusieurs minutes afin d'optimiser la dissolution du CaCl_2 . Malgré cela, il reste encore du CaCl_2 non dissout après 15 minutes .

Le schéma du montage microfluidique est présenté Figure 2.6. Nous injectons la phase dispersée (la solution d'alginate) et la phase continue, composée d'huile et de tensioactif, aux deux entrées du circuit constitué de tuyaux de diamètre $\phi = 3\text{mm}$. Pour cela nous utilisons deux seringues de 20 et 50mL contrôlées par des pousses seringues dont les débit imposés sont respectivement 9,76mL/min et 30mL/min. Des gouttes de l'ordre du millimètre se forment à la jonction T. Ces gouttes sont ensuite fractionnées par le milieu poreux en de plus petites gouttes de l'ordre de quelques dizaines à centaines de microns. Nous récupérons finalement les gouttes dans le bain de gélification composé de n-decanol, tensioactif et de CaCl_2 , mis sous vigoureuse agitation pour éviter la coalescence des gouttes avant leur gélification. Nous laissons sous agitation environ 1h afin de laisser le temps au CaCl_2 de diffuser dans la phase aqueuse et de gélifier l'alginate.

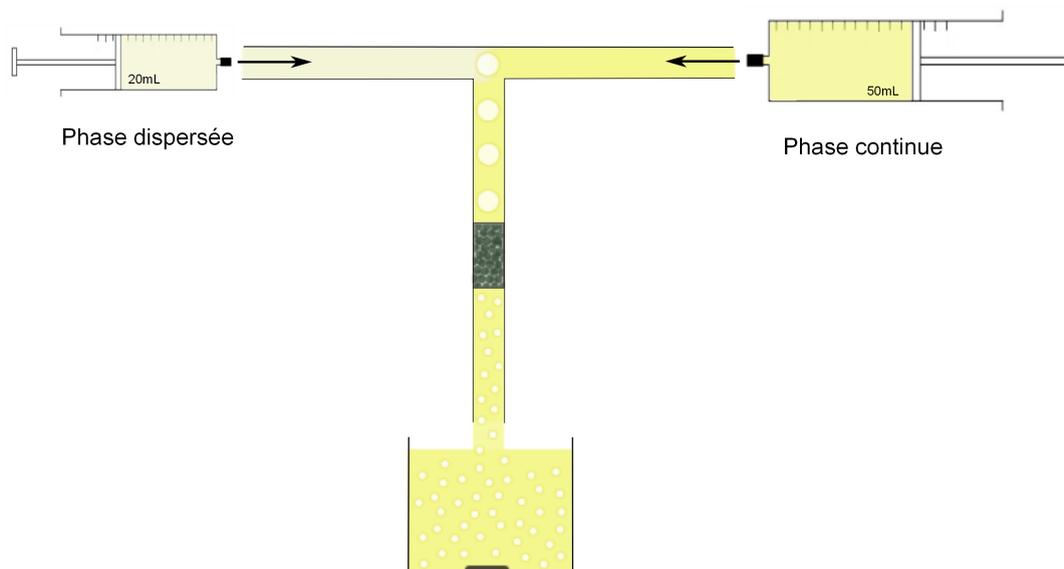


FIGURE 2.6 – Schéma du dispositif microfluidique pour la synthèse des microgels d'alginate.

Après 1h nous récupérons la suspension de microgels dans l'huile. Les microgels d'alginate sont lavés à l'eau grâce à des cycles de centrifugation (à 800 rpm pendant 2 minutes trois fois) en retirant à chaque fois le surnageant et en complétant à de l'eau distillée. Avant la première centrifugation, nous laissons les microgels sédimenter pendant quelques minutes puis nous retirons l'excès d'huile à la pipette.

Après centrifugation nous constatons que i) le volume de microgels final obtenu est nettement inférieur à celui que nous avons avant centrifugation, et ii) les microgels semblent plus petits.

Lors de l'observation de nos microgels au microscope, nous constatons que nos microgels sont non sphériques, très déformés et de taille très inférieure à celle observée directement à la sortie de la synthèse (avant lavage). Nous supposons donc qu'il a du y avoir expulsion d'une partie de l'eau contenue dans les microgels lors des cycles de centrifugation. L'explication probable à cette observation est que lors de notre synthèse nous avons réticulé/gélifié nos microgels uniquement en surface. En effet, le CaCl_2 contenu dans l'huile n'a pas pu diffuser jusqu'à l'intérieur de la phase aqueuse pour atteindre le coeur des gouttes. Nos 'microgels' ne sont donc formés que d'une coque réticulée extérieure contenant à l'intérieur une solution d'alginate non gélifiée. Ainsi, lors de la centrifugation toute l'eau contenue dans le coeur de nos microgels est expulsée et ne reste alors que des coques vides gélifiées et déformées.

Cette première méthode de synthèse nous a donc permis d'avoir une gélification de surface de nos gouttes mais ne nous permet pas de fabriquer des microgels d'alginate gélifiés à coeur. Il nous a donc fallu trouver une autre technique permettant de mettre les ions Ca^{2+} dans tout le volume de goutte d'alginate afin d'obtenir une gélification en volume.

Il est important de rappeler qu'en présence de Ca^{2+} la gélification de l'alginate est immédiate. Il est donc impossible d'introduire, dans le dispositif microfluidique, le Ca^{2+} avant le milieu poreux (voir Figure 2.6) sous peine de faire gélifier l'alginate dans le milieu poreux.

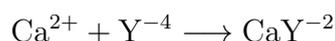
Une des solutions est donc d'ajouter un retardateur de gélification qui nous permettrait d'introduire le Ca^{2+} dans la solution d'alginate au début du montage tout en ayant une gélification tardive, après création des petites gouttes micrométriques.

Pour se faire, nous nous sommes appuyés sur les travaux de thèse de Yann Y.C Sang ([80]) qui utilise l'EGTA pour complexer les ions Ca^{2+} .

Nous allons donc présenter la méthode de gélification retardée utilisée pour la synthèse des microgels d'alginate.

L'idée est de complexer en milieu basique les ions divalents Ca^{2+} grâce à l'EGTA (retardateur) et d'ajouter un 'déclencheur', le GDL, qui permettra l'acidification du milieu et ainsi le relargage des Ca^{2+} .

L'EGTA (ou ethylene glycol-bis(2-aminoethylether)-N,N,N',N'-tetraacetic acid) aussi symbolisé par H_4Y sous sa forme acide (Figure 2.7) est un agent chélatant (complexant) similaire à l'EDTA³ mais possédant une meilleure affinité pour les ions Ca^{2+} .



Nous profiterons du fait que l'EGTA n'est pas soluble sous forme acide pour jouer sur le pH pour complexer ou relarguer les ions Ca^{2+} . Ainsi la complexation n'aura lieu

3. acide éthylène diamine tétraacétique

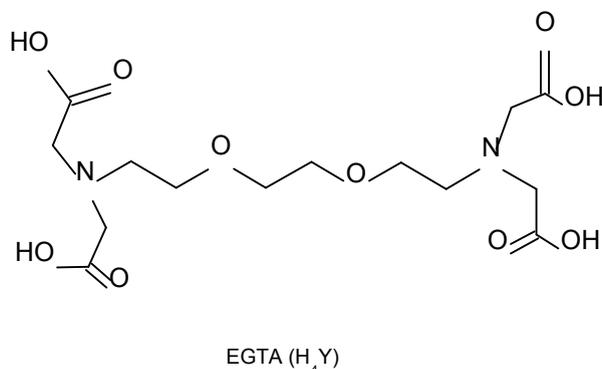


FIGURE 2.7 – Structure chimique de l'EGTA.

qu'à pH supérieur à 7 ce que nous obtenons par ajout de soude en solution. A l'inverse le relargage des Ca^{2+} s'effectuera après diminution du pH. Pour cela nous introduisons dans la solution, contenant l'alginate et les ions Ca^{2+} complexés, du GDL (D-gluconique acide lactone). En milieu aqueux, le GDL s'hydrolyse petit à petit pour former l'acide gluconique (de $\text{pK}_a = 3,8$) (voir Figure 2.8) qui va acidifier ($\text{pH} < 7$) la solution.

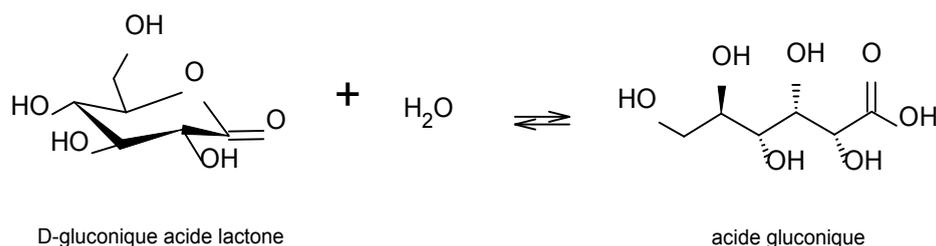


FIGURE 2.8 – Mécanisme d'hydrolyse du GDL.

Pour réaliser la solution d'EGTA- CaCl_2 , qui nous servira pour la suite, nous avons dissout 1,84g de CaCl_2 (d'*Acros Organics*) dans 25mL d'eau distillée, après dissolution totale nous avons ajouté 4,75g d'EGTA (provenant de *Sigma Aldrich*). A ce moment là, la solution est à $\text{pH} = 2 - 3$ et l'EGTA ne se dissout pas (l'EGTA reste sous forme de poudre blanche) : la solution est trouble. Comme expliqué plus haut il faut rendre le milieu basique pour complexer les ions calcium. Nous ajoutons donc progressivement de la soude (pastilles de NaOH de 0,2g environ achetée chez *Sigma Aldrich*) jusqu'à obtenir un $\text{pH} > 7$, soit environ 1,20g de soude environ.

Il est intéressant de noter que lors de l'ajout de soude le pH augmente petit à petit jusqu'à 7 puis passe tout d'un coup (saut de pH) à 10. Bien que l'EGTA se dissolve dès que le pH atteint 7 il faut attendre d'atteindre un $\text{pH} > 7$ pour ne pas avoir de gélification immédiate lorsque nous mettons en contact l'alginate avec la solution d'EGTA- CaCl_2 .

Nous ajouterons ensuite du GDL (provenant de *Sigma Aldrich*) qui permet, par hydrolyse, d'acidifier la solution afin de libérer les ions calcium.

Nous avons réalisé un premier essai de gel d'alginate macroscopique (sans montage

microfluidique) avec cette méthode en utilisant les proportions données dans la thèse de Yann Y.C Sang : soit une solution d’alginate à 0.5%wt, de la solution EGTA-CaCl₂ décrite ci-dessus telle que le ratio EGTA-CaCl₂ sur solution d’alginate soit égal à 0.022, et 1.67%wt GDL. Avec ces proportions nous constatons que la solution d’alginate en présence de Ca²⁺ devient très visqueuse mais ne gélifie pas, même après plusieurs heures. Il faut donc augmenter les quantités des réactifs (alginate et CaCl₂) afin d’obtenir un gel homogène et résistant.

Dans cette optique nous avons réalisé une étude préliminaire sur les quantités nécessaires de réactifs pour former un gel dur et homogène dans un intervalle de temps défini, assez long pour nous permettre ensuite de former les gouttes à travers le milieu poreux mais pas trop long pour que le temps de gélification soit raisonnable. Les différentes proportions de réactifs étudiées sont résumées dans le tableau 2.2.

| Paramètres | Alginate % wt | Solution EGTA-CaCl₂ Ratio EGTA-CaCl ₂ / Alg | % wt GDL % wt |
|------------|-------------------------|---|-------------------------|
| Quantités | | 0,022 | |
| | 0,5 | 0,044 | 1,67 |
| | 1 | 0,088 | 3 |
| | 2 | 0,176 | 5,83 |
| | | 0,352 | |

TABLE 2.2 – Paramètres étudiés pour la synthèse de microgels d’alginate

Finalement, le gel présentant les meilleures propriétés en gardant une quantité optimale de réactifs est le gel formé à partir d’une solution à 2%wt en alginate, un ratio EGTA-CaCl₂ de 0.176 et une quantité de GDL de 3%wt (en gras dans le tableau).

Par la suite nous avons donc utilisé ces proportions pour synthétiser nos microgels. Les solutions préparées sont les suivantes :

1. Solution aqueuse d’alginate à 2%wt
Nous dissolvons à chaud ($\approx 50^\circ\text{C}$) et sous agitation 4g d’alginate de sodium dans 200g d’eau distillée ;
2. Solution EGTA-CaCl₂
Nous dissolvons 3,7g de CaCl₂ dans 50g d’eau distillée, une fois tout le calcium dissout nous ajoutons 9,5g d’EGTA puis progressivement 3,5g de soude jusqu’à dissoudre totalement l’EGTA et avoir un pH de 10.
3. Phase dispersée : solution aqueuse d’alginate à 2%wt avec EGTA-CaCl₂ + GDL
Nous mélangeons 3,64g de solution n° 2 d’EGTA-CaCl₂ à 20g de solution n° 1 d’alginate. Nous ajoutons ensuite, au dernier moment, 0,60g GDL ;

D’autre part, n’ayant plus besoin de dissoudre du CaCl₂ dans l’huile et le n-decanol ayant une odeur assez désagréable nous avons par la suite utilisé du dodécane (provenant de *Acros Organics*).

4. Phase continue et bain de gélification : huile avec tensioactif à $\sim 5\%$ wt

Nous mélangeons 18g de Span 80 dans 353g de dodécane. Nous prélevons ensuite 50mL de cette solution à la seringue et nous gardons le reste pour le bain de gélification. Ce sera dans ce bain qu'aura lieu la gélification interne des microgels.

Pour cette synthèse de microgels nous utilisons le même dispositif microfluidique que précédemment (Figure 2.6) avec un milieu poreux long de 1.2cm composé de billes de $540\text{-}580\mu\text{m}$. Nous remplaçons les différentes phases du système par les nouvelles solutions en imposant comme débits respectifs pour la phase dispersée et la phase continue 10mL/min et 20mL/min. La synthèse des gouttes d'alginate non gélifiées ne dure que 5 minutes mais nous laissons les gouttes en suspension dans le bain de gélification sous agitation pendant 1h30.

Afin de se débarrasser des microgels de toute petite taille, provenant des gouttes satellites lors du fractionnement des grosses gouttes dans le milieu poreux, nous faisons sédimenter la suspension de microgels dans une colonne en verre (de 25cm de haut et quelques cm de diamètre) et récupérons tous les microgels ayant sédimenter pendant un temps inférieur à 6 minutes. De cette façon tous les microgels de taille inférieure à $80\mu\text{m}$ sont retirés.

Nous lavons ensuite les microgels par centrifugation. Dans un premier temps le surplus d'huile est enlevé à la pipette. Nous ajoutons ensuite une solution d'eau distillée + Triton X100 (tensioactif non ionique) et nous centrifugeons à 500-g pendant 2min. Les microgels tombent alors au fond des tubes de centrifugations et nous obtenons un volume total de microgels d'environ 20mL. Nous enlevons à nouveau le surnageant, ajoutons de l'eau distillée et centrifugeons à 500-g pendant 2min. Après cette centrifugation, les microgels sont plus difficiles à observer, cependant il est quand même possible de les apercevoir. Nous réalisons un dernier lavage à l'eau en centrifugeant à 800-g pendant 2min.

Afin de vérifier la taille des microgels synthétisés nous les observons au microscope optique. Il faut cependant noter que ces microgels ne sont pas discernables en solution aqueuse et qu'il est nécessaire de faire évaporer l'eau qui les entoure pour les apercevoir. De cette manière nous constatons (Figure 2.9) que nos microgels sont sphériques et leur la taille comprise entre 100 et $300\mu\text{m}$ environ.

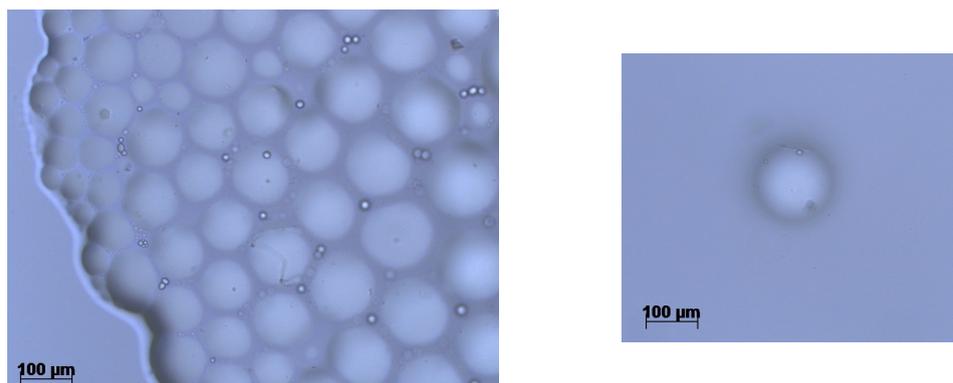


FIGURE 2.9 – Observation au microscope optique des microgels d'alginate.

2.2 Protocoles expérimentaux

2.2.1 Caractérisation des éthers de cellulose

2.2.1.1 Granulométrie laser

Le diamètre des particules d'EC ainsi que leur polydispersité ont été mesurés à l'aide d'un granulomètre laser (Mastersizer 2000, Malvern) en utilisant la théorie de la diffraction de Mie (en couplant diffraction et diffusion). L'analyse a été faite en supposant que les particules sont sphériques et décrites par un indice de réfraction complexe. Il est important de noter que dans le cas des éthers de cellulose, étant donné les différentes formes des éléments contenus en solution, les résultats obtenus par granulométrie laser ne nous donneront qu'une information qualitative.

2.2.1.2 Cycles de centrifugation - récupération

Dans le but de séparer par taille les éléments d'EC contenus en solution nous réalisons plusieurs cycles de centrifugation - récupération qui consistent à centrifuger une solution d'éthers de cellulose à 3500rpm pendant 5 minutes deux fois puis une troisième fois à 3500rpm pendant 10 minutes. Après chaque centrifugation, nous récupérons le fond du tube centrifugé et remettons le surnageant à centrifuger.

De cette façon, au cours des centrifugations successives et étant donné que la vitesse de sédimentation dépend de la taille des particules, nous avons été capables de séparer les gros éléments des petits.

A la fin de ces cycles, du fait que plus nous centrifugeons plus nous récupérons les petits éléments, nous avons analysé les plus grosses particules, obtenues dans les fonds des tubes de centrifugation, par microscopie optique et rhéologie (G' , G'') tandis que les plus petites molécules restant dans le dernier surnageant ont été étudiées par diffusion de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS).

2.2.1.3 Microscopie optique

Pour les observations au microscope nous avons utilisé un microscope optique équipé de deux filtres polarisants, appelés polariseur et analyseur. La présence de ces deux filtres permet la visualisation de matériaux cristallins. En effet, certains cristaux ont la propriété de diviser la lumière en deux faisceaux de différente polarisation. Dans ce cas, tandis que les matériaux non cristallins ne laisseront passer aucune lumière à travers les deux polariseurs, certains cristaux anisotropes laisseront passer un faisceau lumineux dont l'angle de déviation dépend de la structure cristalline du matériau.

2.2.1.4 Diffusion de la lumière (Dynamic Light Scattering)

Le diffusion de la lumière est une technique d'analyse non destructive donnant la taille de particules ou polymères en suspension (pour des tailles allant de quelques nm à la centaines de nm).

Nos mesures de diffusion de la lumière (Dynamic light scattering ou DLS) ont été réalisées sur un ALV-5000 (provenant de *ALV GmbH Langen*) équipé d'un laser Nd :Yag (*Torus*) de puissance de sortie max égale à 130mW et de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm.

Nous plaçons la solution contenant les particules à analyser dans une microcuvette à travers laquelle nous faisons passer le faisceau lumineux du laser. Dans le cas de particules inférieures à la longueur d'onde du laser, le faisceau lumineux va diffuser dans toutes les directions (diffusion de Rayleigh) lorsqu'il atteint une particule. Les particules diffusantes étant soumises au mouvement brownien (ou marche aléatoire) sous l'effet de l'agitation thermique, la distance entre ces dernières varie constamment au cours du temps. En conséquence, la figure d'interférence ainsi que l'intensité diffusée résultante, détectée à un angle de diffusion donné, changent aussi avec le temps.

Le principe de fonctionnement de la mesure de diffusion de la lumière est détaillé dans le schéma de la Figure 2.10.

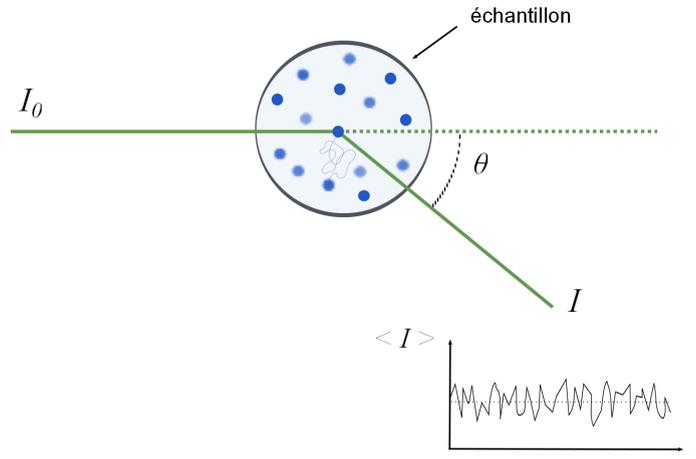


FIGURE 2.10 – Principe de mesure de la DLS pour une suspension.

La fonction d'auto-corrélation, obtenue à partir des fluctuations dues au mouvement brownien des particules en solution, est définie par la probabilité de trouver une particule donnée à l'instant $t + \partial t$ et à la position $r + \partial r$ si la même particule, à l'instant t , se trouvait à la position r . Comme cette probabilité diminue avec t la fonction d'auto-corrélation est une fonction décroissante. Elle est mesurée à partir du champ électrique résultant de la lumière diffusée par les particules dans le temps. La fonction de corrélation est ensuite analysée avec un programme d'inversion de Laplace pour les systèmes polydisperses (CONTIN). Le temps de relaxation Γ , obtenu à partir de la fonction de corrélation, est relié au coefficient de diffusion D par $\Gamma = D \cdot q^2$, où $q = 4\pi n/\lambda \cdot \sin(\theta/2)$ est le vecteur d'ondes et θ l'angle de détection. L'équation de Stokes-Einstein permet ensuite d'obtenir le rayon hydrodynamique R_h tel que :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (2.1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue, et η la viscosité du solvant.

Avant toute mesure de diffusion de la lumière, les échantillons ont été préparés avec de l'eau ultra-pure puis mis à l'équilibre à température ambiante pour la nuit avant d'être filtrés à travers des filtres de cellulose de taille de pores $0.8\mu\text{m}$. Pour étudier l'impact de la température sur les solutions diluées d'EC, avant toute mesure, nous avons laissé les échantillons au repos à l'intérieur de l'appareil à la température imposée pendant 15 min, pour permettre à la solution de s'équilibrer en température.

Ici nous avons étudié différentes solutions obtenues à partir du surnageant de la solution centrifugée 3 fois : le surnageant obtenu directement après la 3^{ème} centrifugation sans dilution, cette solution 55, 5000 puis 500000 fois diluée.

2.2.2 Rhéométrie

2.2.2.1 Courbes d'écoulement

Les comportements rhéologiques de nos matériaux ont été mesurés à température ambiante ($20-22^\circ\text{C}$) à l'aide d'un rhéomètre Bohlin VOR-C équipé d'une géométrie cône / plan ($4^\circ / 40\text{mm}$). Nous avons suivi le même protocole pour tous les matériaux : nous déposons le fluide sur le plan recouvert de papier de verre (afin d'éviter le glissement), nous descendons le cône jusqu'à avoir un gap de $150\mu\text{m}$ entre la base du cône et le plan et nous retirons le surplus de matière à l'aide d'une spatule. Après un précisaillement à vitesse élevée afin de mettre notre matériau dans une état initial identique avant chaque mesure, nous imposons une rampe logarithmique croissante puis décroissante en contrainte.

Dans le cas des solutions d'EC nous avons observé que la courbe croissante est très proche de la courbe décroissante. Cela signifie que nos matériaux ne sont pas thixotropes. Dans certains cas (notamment à de faibles concentrations) nous avons pu constater une légère différence entre les deux courbes, écart que nous attribuons à une possible évolution de la forme de la surface libre de la solution à la périphérie de la géométrie. Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur la courbe croissante et la considérons pour tous nos fluides comme la courbe d'écoulement du matériau.



FIGURE 2.11 – Principe de la mesure de rhéométrie avec les géométries cône/plan (à gauche) et plan/plan (à droite).

2.2.2.2 Mesure des modules élastique et visqueux

Ces mesures rhéologiques du module élastique G' et du module visqueux G'' ont été réalisées à 19 ° C avec un rhéomètre Anton Paar équipé d'une géométrie plan / plan de 8mm. Comme précédemment le matériau est placé sur le plan inférieur, la géométrie supérieure est baissée jusqu'à obtenir un gap de 0.8mm, et le surplus de matière est enlevé. Pour ces mesures là, qui durent au minimum 30 minutes, nous plaçons un piège à solvant afin d'éviter (ou diminuer) l'évaporation de la solution pendant les mesures. Nous réalisons ensuite un premier balayage en déformation (Dynamic Strain Sweep, DSS) qui consiste à fixer une fréquence angulaire constante ω et imposer une rampe logarithmique croissante puis décroissante en déformation. Nous nous plaçons ensuite dans le régime linéaire où G' et G'' sont constants en imposant une déformation γ constante et réalisons une rampe log en fréquence, c'est la 'Dynamic Frequency Sweep' (DFS).

2.2.3 Modification des tests standards de rétention d'eau

Dans le cas des tests de rétention d'eau nous avons procédé à quelques modifications des tests standards ASTM et DIN présentés dans la section 1.2.2.2 page 16 Chapitre 1. Nous ne présenterons ici que les modifications apportées à ces tests.

Dans un premier temps nous avons étudié différents milieux poreux comme le sable seul ou les billes de verre et différents fluides comme des solutions d'EC à différentes concentration ou de l'huile.

Dans le cas des billes de verre avec une solution d'éthers de cellulose, il a été nécessaire de changer le protocole de malaxage lors des tests de rétention. En effet, contrairement à ce qui se passait avec les poudres composant le mortier, la surface des billes étant lisse, la poudre d'EC ne se mélange pas bien lors du malaxage et reste concentrée au fond du récipient. Ainsi, lors de l'ajout d'eau, la poudre d'éthers de cellulose forme des gros amas qui n'ont pas le temps de se dissoudre avant l'essai. Afin d'avoir une solution homogène, nous avons donc mis en place un protocole de malaxage alternatif qui consiste à préparer de la solution d'EC de façon indépendante, comme détaillé dans la section 2.1.1.2 (p.28). Nous mélangeons ensuite cette solution d'EC avec les billes au malaxeur puis réalisons le test de rétention d'eau.

Dans ces tests modifiés, où l'eau peut être remplacée par un autre fluide, nous parlerons de rétention de fluide plutôt que de rétention d'eau.

2.2.3.1 ASTM

Test de perméabilité Ce test reprend le test ASTM présenté plus haut (voir Chapitre 1, p.16) en y intégrant quelques modifications. Afin d'ajouter du liquide au-dessus du milieu poreux nous plaçons sur la coupelle en aluminium, contenant le milieu poreux, un cylindre de plexiglas permettant de contenir du liquide. Le protocole expérimental reste le même que pour l'essai de WR en ajoutant au dessus du milieu poreux un volume de fluide allant de 250 à 300 mL. De façon à avoir une pression hydrostatique constante tout au long de l'expérience, nous nous assurons que la hauteur de fluide reste à peu près constante en ajoutant du liquide si nécessaire. A la fin du test, nous pesons l'ensemble de

la coupelle avec le milieu poreux et par analogie avec la définition de la rétention d'eau, nous définissons un 'paramètre de rétention de fluide' dans le cas du test de perméabilité comme $WR' = m_f / (m_f + m_{sortie})$, où m_f est la masse d'eau restant dans l'échantillon poreux à la fin de l'essai et m_{sortie} la masse de fluide sorti.

2.2.3.2 DIN

Pour ce test nous avons, dans un premier temps, diminué les dimensions de l'anneau afin de réduire la quantité de matières premières consommées en utilisant un anneau de 10cm de diamètre (contre 17cm du test standard). La deuxième modification du test a été d'étudier la rétention dans le temps. En effet, le test standard ne fournit qu'une valeur ponctuelle et donc limitée de la rétention alors que ce phénomène semble évoluer dans le temps. Ainsi dans l'optique d'avoir de plus amples informations sur le comportement en rétention des fluides nous avons étudié l'évolution de la rétention de fluide au cours du temps en réalisant un suivi de mesures à 5, 15 et 30min puis toutes les 30 minutes jusqu'à 3h.

Le protocole expérimental reste le même que décrit dans la section ???.

2.2.4 Tests de filtration

Pour les tests de filtration nous avons utilisé un tube en plexiglas de diamètre intérieur de 7cm et de 24cm de long que nous fixons verticalement à une barre au dessus d'un récipient en verre (bêcher de 1L). Nous fixons à l'extrémité inférieure de la colonne un tamis avec fond en toile métallique (provenant de chez *Saulas*) de diamètre 75mm et une règle graduée de 20cm est attachée sur la surface extérieure du tube. Le montage est détaillé dans la Figure 2.12.

A l'aide d'un bêcher nous pesons 400mL de la solution étudiée que nous versons ensuite le long des parois du tube pour éviter la formation de bulles. Afin de maintenir l'ensemble du fluide dans le tube et éviter qu'il commence à couler avant la fin du remplissage, nous bloquons l'extrémité inférieure du tube à l'aide d'un bouchon en mousse que nous plaçons sous la toile de tamis. Une fois tout le fluide versé, à l'instant initial t_0 nous retirons le bouchon en mousse et laissons le fluide s'écouler librement à travers le tamis. La masse de fluide passé à travers le tamis en fonction du temps est enregistrée à l'aide d'une balance monitorée.

A partir de cette masse de fluide écoulé nous pouvons en déduire la fraction de fluide sorti égale à la masse de fluide sorti sur la masse initiale de fluide. Nous pouvons ré-écrire cette fraction de fluide sorti comme $1 - WR$ où WR est la rétention d'eau (ou plus généralement de fluide) définie précédemment dans les tests standards de rétention : fraction de fluide sorti = $\frac{m_{outlet}}{m_0} = 1 - WR$. Il est d'autre part intéressant de noter que la fraction de fluide sorti n'atteint jamais les 100% dû à la perte de fluide sur les parois des récipients utilisés (bêcher lors du versement de la solution dans la colonne) ou sur les parois de la colonne et du tamis. En réalité nous atteignons au maximum une fraction de fluide sorti, $1 - WR$, de 98% environ.

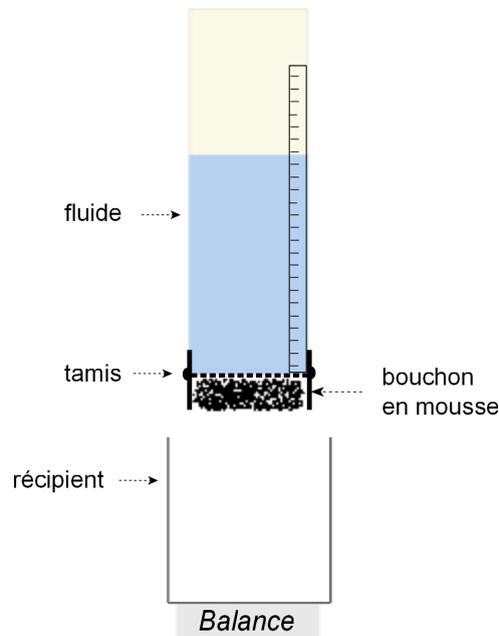


FIGURE 2.12 – Schéma du montage du test de filtration.

Pour ces tests de filtration nous avons étudié l'impact de la taille de maille en utilisant des tamis de différentes tailles de maille (allant de $20\mu\text{m}$ à $160\mu\text{m}$) ainsi que l'impact de la pression en faisant varier la hauteur initiale de fluide (5, 10 et 20cm).

2.2.4.1 Filtration sous pression

Pour étudier l'influence de la pression imposée dans une expérience de filtration nous utilisons le montage décrit ce dessus et fermons le haut de la colonne à l'aide d'un bouchon en plexiglas troué au centre pour ne laisser passer qu'un tube relié à l'air comprimé. La pression que nous souhaitons imposer étant faible (entre 0.01 et 0.12 bars) nous la contrôlons à l'aide de deux débitmètres placés en série et d'un capteur de pression situé à la fin du montage, juste avant l'entrée de la colonne. De cette manière, une fois le flux d'air stabilisé à la pression désirée, nous faisons entrer l'air dans le tube de filtration qui poussera le fluide à travers le tamis. Il est nécessaire de bien maintenir le bouchon supérieur afin qu'il ne saute pas et de faire attention aux surpressions qui peuvent avoir lieu au cours de l'expérience en cas de bouchage de l'extrémité inférieure du tube (où se trouve le tamis). De même que précédemment nous mesurons la masse de fluide écoulé au cours du temps et en déduisons la fraction de fluide écoulé.

Nous étudions différentes pressions (0.01, 0.05, 0.09 et 0.12) bars à travers différents tamis de 20 à $100\mu\text{m}$

2.2.5 Tests d'imbibition

Pour les tests d'imbibition nous avons utilisé le même tube que pour le test de filtration (de hauteur 24cm et diamètre 7cm) fermé à son extrémité inférieure par un tamis. Nous

remplissons la colonne avec des billes de verre que nous tassons manuellement en tapotant pendant 1min. Nous choisissons le tamis de façon à ce que la taille de maille soit la plus grande possible tout en empêchant les billes de passer au travers, soit des tamis de $315\mu\text{m}$ et $500\mu\text{m}$ pour des billes de diamètre $150\text{-}250\mu\text{m}$ et $250\text{-}425\mu\text{m}$ respectivement. La colonne est accrochée par le dessus à une balance (voir schéma du montage de la Figure 2.13) et nous fixons une règle le long du tube. En dessous du tube nous plaçons un cristallisoir (de diamètre 21.2cm et de hauteur 7cm) sur un boy (ou support élévateur) permettant de placer le fluide contenu dans le cristallisoir au contact de la colonne contenant le milieu poreux.

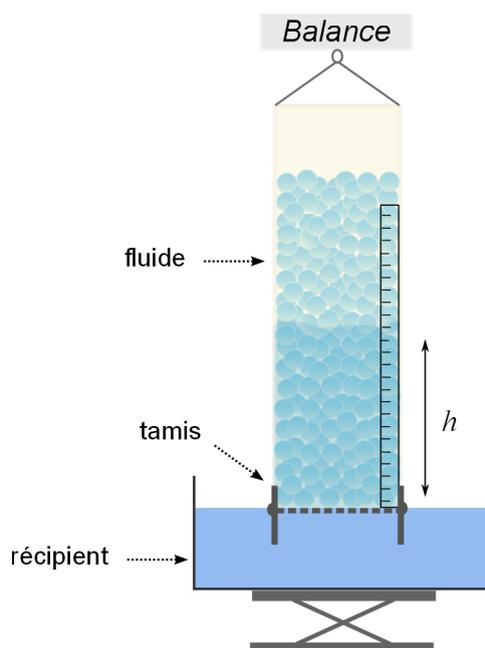


FIGURE 2.13 – Schéma du montage du test d'imbibition.

L'imbibition commence lorsque la colonne de billes entre au contact du fluide. Nous suivons l'évolution temporelle de la masse de fluide imbibé à l'aide d'une balance monitorée. L'acquisition des données débute avant la mise en contact de la colonne avec le fluide et s'arrête lorsque la masse mesurée atteint un plateau apparent.

Dans cette expérience la masse mesurée n'est pas directement la masse de fluide imbibée mais prend en compte plusieurs autres composantes. Si nous voulons remonter à la masse de fluide imbibé seule il est donc nécessaire de comprendre quelles sont ces composantes et comment pouvons nous en affranchir.

Le poids mesuré par la balance P_A inclut donc différentes contributions de force : le poids du tube contenant les billes sèches P_T , le poids du fluide imbibé P , la poussée d'Archimède B de la partie immergée du tube et la force capillaire que le fluide exerce sur le tamis C : $P_A = P_T + P + B + C$.

Etant donné le faible volume de la partie immergée du cylindre dans notre expérience nous supposerons la poussée d'Archimède négligeable en comparaison du poids total.

A l'inverse, la force de tension de surface exercée par le fluide sur les bords du tamis est significative et semble augmenter avec la quantité de fluide imbibé. En effet, contrairement aux précédents travaux de la littérature sur l'imbibition capillaire [44], [43] réalisés sur de petits échantillons (du millimètre à quelques cm), dans notre cas, la quantité de fluide qui pénètre le milieu poreux est importante. Le volume total de fluide étant constant dans toute l'expérience, cette forte diminution du volume de fluide contenu dans le cristalliseur (due à la pénétration dans le milieu poreux) implique une baisse de la hauteur de la surface libre du récipient. Or du fait de la géométrie particulière du tamis, qui présente un 'bourrelet' au niveau de la toile de tamis, cet abaissement du niveau de fluide induit des modifications des caractéristiques de contact entre la surface libre du fluide et le tamis (voir Figure 2.14).

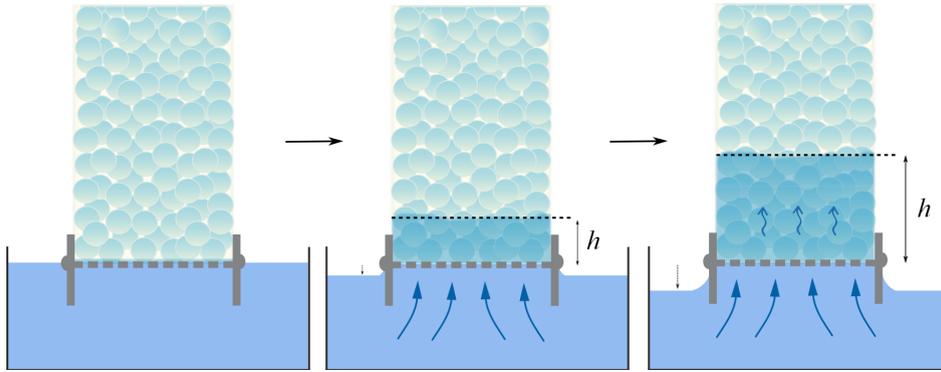


FIGURE 2.14 – Montée capillaire à travers les billes de verre.

Pour essayer d'éliminer cette contribution qui varie au cours du temps et pour chaque essai, nous avons réalisé une autre expérience qui consiste à 'imbiber' le tube vide + tamis. Nous retirons ensuite progressivement un volume connu de fluide correspondant à un poids ΔP . Tout au long de cette expérience le fluide reste en contact avec la toile de tamis grâce aux effets capillaires dus aux pores du tamis. Ainsi, la force exercée par cette fraction de fluide sur le cylindre ne varie pas. A l'inverse, la force due aux effets de tension de surface le long de la face extérieure du tamis évolue quand le niveau de fluide du cristalliseur diminue. Cette tension de surface étant la force principale agissant sur le tamis nous pouvons suivre les variations de cette force capillaire ($\Delta C = C - C_i$, où C_i est la force capillaire à l'état initial) en fonction de la quantité de fluide retiré du récipient ΔP . Les résultats de cet essai pour différents tamis ($315\mu\text{m}$ et $500\mu\text{m}$) et différents fluides montrent que $\Delta C = \alpha \Delta P$ avec $\alpha = 0,138$ (Figure 2.15).

Ainsi, pour un test d'imbibition en présence du milieu poreux (constitué de billes) dans la colonne il est possible d'exprimer la différence entre le poids apparent à l'instant t et à l'instant initial tel que $\Delta P_A = \Delta P + \Delta C$, où ΔP est le poids de fluide imbibé par le milieu poreux à l'instant t . Puisque le fluide imbibé vient du cristalliseur nous savons que l'impact de l'effet de tension de surface sur le tamis est décrit par l'équation ci-dessus. Ainsi, le poids de fluide imbibé peut s'exprimer comme :

$$\Delta P = \frac{\Delta P_A}{1 + \alpha} \quad (2.2)$$

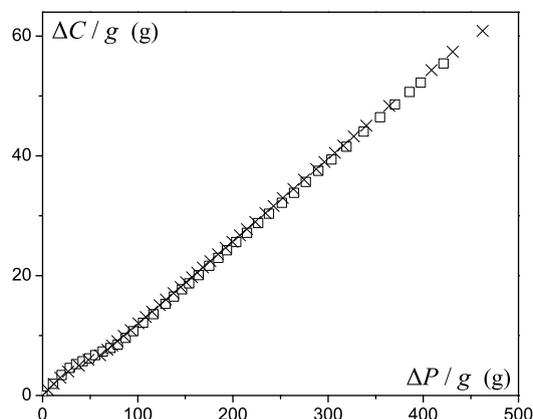


FIGURE 2.15 – Variation du poids apparent en fonction de la quantité de fluide retiré du cristalliseur lors du test d'imbibition avec colonne et tamis à vide, pour 2 ensembles de données sous les mêmes conditions expérimentales.

La masse de fluide imbibé est alors simplement $\Delta m = \Delta P/g$

2.2.6 Imagerie par Résonance Magnétique

Dans une dernière partie nous avons utilisé l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) pour suivre et visualiser l'évolution d'une expérience d'imbibition sous gravité de fluides à travers un milieu poreux.

Dans cette section nous détaillerons dans un premier temps le principe des mesures IRM avant de présenter le protocole expérimental mis en place pour la visualisation des expériences d'imbibition/drainage.

2.2.6.1 Principe

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique d'analyse non destructive très utilisée en chimie et biologie pour l'étude de la structure chimique des molécules et protéines ainsi qu'en physique pour l'étude des matériaux. L'application la plus célèbre, l'Imagerie par Résonance Magnétique (ou IRM), connue grâce à l'imagerie médicale, est une méthode expérimentale permettant d'accéder à la densité en noyaux caractéristique, dans le cas des protons, de la teneur en eau et lipides de l'échantillon.

La RMN est basée sur l'interaction entre un champ magnétique externe et le moment cinétique de spin des noyaux des atomes. Dans notre cas, nous utiliserons la RMN du proton (de spin 1/2) qui est l'atome le plus couramment utilisé car en proportion très importante dans les échantillons (sous forme d'eau libre ou lipides), en abondance naturelle (99.985%) et de rapport gyromagnétique important ($42.6\text{MHz}\cdot\text{T}^{-1}$).

Le principe de la RMN consiste à placer l'échantillon dans un champ magnétique homogène B_0 et d'appliquer une impulsion courte radiofréquence d'un angle θ de façon à exciter les spins et perturber l'équilibre. Après excitation, les spins reviennent à leur

état d'équilibre en relaxant. Au cours de cette relaxation il est alors possible de mesurer le temps de relaxation T_1 correspondant au retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale M_z (selon l'axe z), ainsi que le temps de relaxation T_2 de l'aimantation transversale M_{xy} (dans le plan xOy).

L'intensité du signal RMN est directement reliée à la densité en protons. Pour mesurer la teneur et la répartition spatiale en proton de notre échantillon, nous réalisons des profils IRM qui consistent à récupérer le signal RMN dans une tranche d'échantillon dans une direction donnée (ici z). Ces profils nous informent sur la quantité d'eau ou lipides présente dans une tranche.

Profil double-écho Les profils IRM sont acquis grâce à l'utilisation d'une séquence double-écho de spin qui consiste à appliquer :

- une impulsion $\pi/2$ permettant de créer une aimantation transversale (dans le plan xOy);
- une impulsion π pour inverser le déphasage sans modifier le sens de rotation, permettant de réaligner les spins selon l'axe y ;
- acquisition du premier écho, en même temps que l'application d'un gradient de lecture responsable du 'codage' du signal à l'écho 1;
- une deuxième impulsion π ;
- acquisition du deuxième écho.

Pour différencier les protons en fonction de leur situation géographique dans l'échantillon, nous appliquons un gradient de champ magnétique selon z de façon à modifier linéairement le champ B_0 . De cette manière, selon leur hauteur dans l'échantillon, les protons vont relaxer avec un déphasage différent ce qui nous permettra d'obtenir la quantité de signal et donc d'eau contenue dans chaque tranche. Finalement la lecture du signal RMN se fait à l'aide d'une bobine (ou antenne) réceptrice placée dans le plan (xOy), qui peut être la même que la bobine excitatrice.

La séquence pour la réalisation de ces profils IRM est détaillée dans la Figure 2.16.

Ainsi, grâce à cette séquence double échos de spin nous obtenons des profils IRM donnant directement la teneur en eau de notre échantillon en fonction de la hauteur.

Nous privilégions ici une séquence double-écho par rapport à une séquence simple-écho car cette dernière est pondérée en T_2 . Cette pondération variant d'un échantillon à l'autre nous avons donc réalisé une séquence double-écho qui nous permet de nous affranchir de cette pondération.

Nous nous affranchissons de la pondération en T_2 grâce à une extrapolation du signal.

Cette extrapolation nous permet de remonter à la quantité réelle d'eau dans l'échantillon. Le décroissance temporelle du signal RMN s'écrit sous la forme $S_i = \exp(-T_{E_i}/T_2)$. Dans le cas de notre séquence double-écho comme nous avons l'acquisition du signal du premier écho après un temps T_E et l'acquisition du deuxième écho après un temps $2T_E$ (voir Figure 2.17), l'extrapolation exponentielle nous donne le signal réel tel que :

$$\text{Signal extrapolé} = \frac{(\text{Signal écho 1})^2}{\text{Signal écho 2}}$$

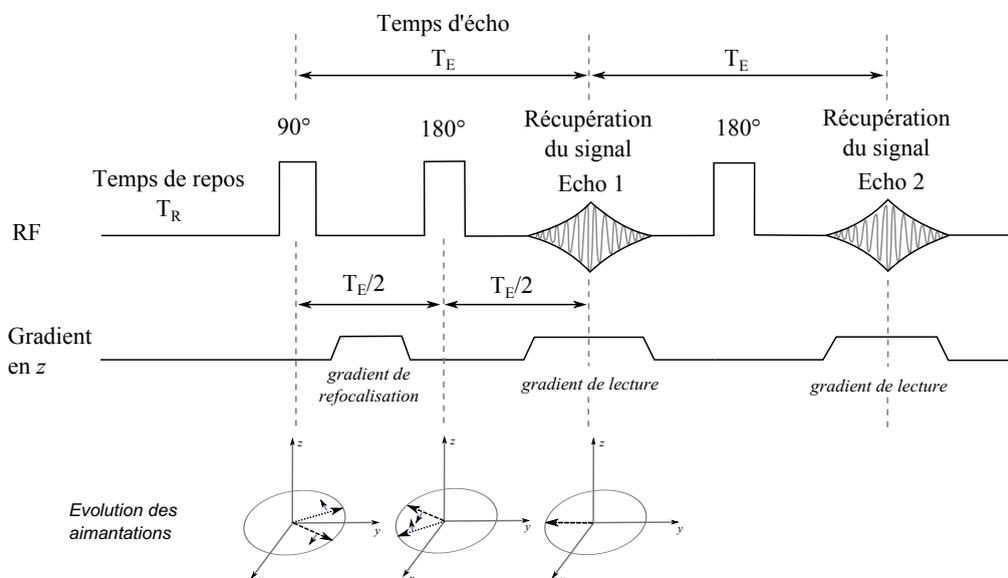


FIGURE 2.16 – Schéma de la séquence double échos.

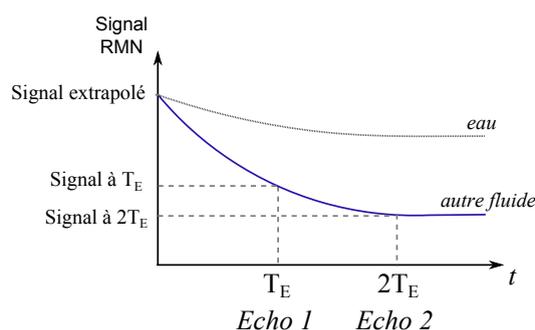


FIGURE 2.17 – Lien entre la quantité d'eau dans l'échantillon et le profil IRM obtenu grâce à la séquence double écho.

Imagerie 2D Nous avons d'autre part réalisé des images IRM 2D (coupe) dont la séquence est détaillée dans la Figure 2.18.

Ainsi pour l'image d'une coupe de l'échantillon nous utilisons une séquence écho de spin en remplaçant la première impulsion $\pi/2$ par une impulsion dite molle. Cette impulsion, que l'on accompagne d'un gradient de sélection de tranche, permet (comme son nom l'indique) de faire résonner et ainsi de sélectionner une tranche particulière de l'échantillon. Une fois une tranche sélectionnée, il faut ensuite différencier les protons contenus dans cette tranche. Pour cela nous appliquons un gradient de champ (selon un axe perpendiculaire à l'axe du gradient de sélection de tranche), appelé gradient de codage, qui permet de différencier les protons au sein de la tranche sélectionnée. Nous faisons ensuite varier l'amplitude de ce gradient de codage de manière à faire résonner et donc à distinguer chaque proton d'une tranche selon sa position dans la tranche. Nous avons ainsi accès au signal RMN et donc à la teneur en eau en chaque point de la tranche sélectionnée.

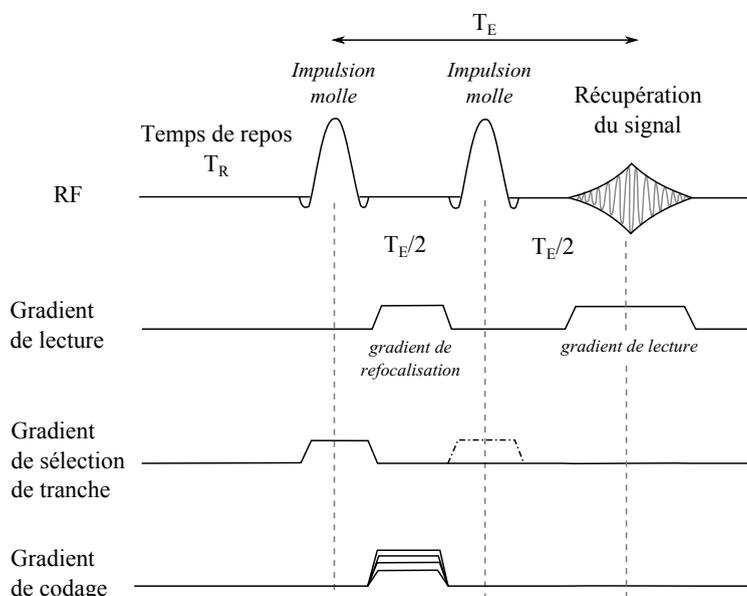


FIGURE 2.18 – Schéma de la séquence IRM pour la réalisation d'images en coupe.

2.2.6.2 Protocole expérimental

L'appareil utilisé est un spectromètre imageur DBX 24/80 Bruker (voir photo Figure 2.19) opérant à 0,5T avec une puissance de gradient de 50 mT/m. La bobine utilisée est une birdcage de 20cm de diamètre intérieur. Le porte échantillon permet d'accueillir des échantillons allant jusqu'à plusieurs dizaines de centimètre de haut avec une zone de travail de 20cm de diamètre et d'une hauteur de 30cm.



FIGURE 2.19 – Photographie de l'IRM et le porte échantillon IRM.

L'objectif de ces essais IRM est de suivre, grâce à des profils IRM, l'évolution temporelle d'une expérience d'imbibition/drainage sous gravité à travers un milieu poreux (constitué de billes de verre) pour différents fluides.

Pour cela nous avons utilisé un tube en plexiglas de 17cm de haut et 5cm de diamètre fermé à un bout par un support plastique percé de façon à laisser entrer l'air pour être à pression atmosphérique au fond du tube. Nous remplissons la colonne avec des billes de verre que nous tassons manuellement en tapotant pendant 30s à 1min afin d'obtenir une hauteur de billes de 9cm environ. Nous pesons ensuite la quantité de fluide souhaitée, que nous versons sur le milieu poreux au début de l'expérience juste avant de remonter le porte échantillon. Le montage utilisé est détaillé dans la Figure 2.20.

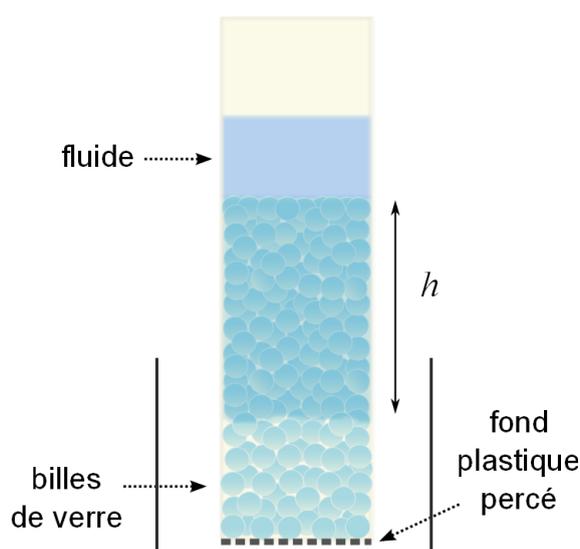


FIGURE 2.20 – Schéma du montage utilisé en IRM.

Une fois le fluide versé sur les billes, l'échantillon est rapidement monté dans l'IRM et le premier profil est lancé après 1min30s environ (temps minimum pour remonter le porte échantillon dans l'IRM). Nous suivons ensuite l'évolution de la teneur en haut au sein du milieu poreux en fonction du temps pendant plusieurs heures à plusieurs jours grâce à des profils IRM, i.e. la teneur en proton (eau ou lipides), en fonction de la hauteur de l'échantillon (voir Figure 2.21).

La première étape des expériences d'imbibition par IRM est d'effectuer les profils IRM, appelés références, des différents fluides utilisés. Pour cela nous remplissons le tube en plexiglas, bouché hermétiquement en bas, avec le fluide de référence. Le but de cette démarche est de pouvoir ensuite normer nos profils obtenus en imbibition. Cela nous permettra d'une part, d'avoir la teneur en eau au sein de l'échantillon et d'autre part, de s'affranchir d'une possible déformation des profils due à une inhomogénéité partielle du champ selon la hauteur de l'échantillon.

Les profils des expériences d'imbibition sont ensuite extrapolés, afin de remonter à la quantité réelle d'eau dans l'échantillon, puis normés par rapport au fluide de référence utilisé ce qui correspond à la fraction de fluide au sein du milieu poreux.

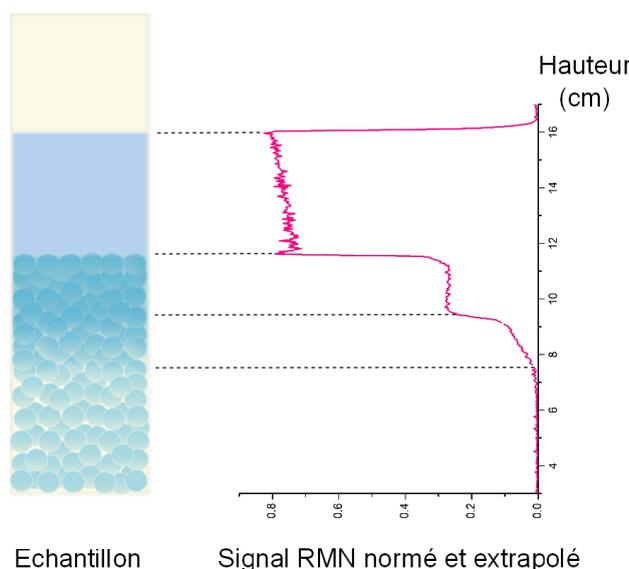


FIGURE 2.21 – Lien entre la quantité d'eau dans l'échantillon et le profil IRM obtenu grâce à la séquence double écho.

Avant l'acquisition des profils IRM des expériences d'imbibition, la première étape du travail a été d'adapter et d'optimiser les paramètres IRM pour notre expérience et nos échantillons.

En effet, le paramètre limitant dans une séquence IRM est le délai de relaxation ou temps de répétition T_R , temps nécessaire avant chaque mesure qui permet aux spins de retourner à leur état d'équilibre, qui doit être égal à $5 \times T_1$ pour récupérer 99,5% de l'aimantation d'origine. Dans le cas de l'eau comme des solutions d'éthers de cellulose notre T_R est très grand dû à la valeur élevée de $T_1 \simeq 2400\text{ms}$. Or, nous cherchons à suivre l'évolution du fluide, qui peut être très rapide, lors de tests d'imbibition. Nous souhaitons donc pouvoir acquérir rapidement des profils IRM ce qui implique d'avoir des séquences de courte durée. Nous cherchons donc à avoir un T_R le plus faible possible sans pour autant perdre d'information. L'idée a donc été de prendre comme référence non pas le fluide seul de T_1 élevé mais l'ensemble fluide + billes, qui est la partie de l'échantillon qui nous intéresse. En effet, la présence des billes a pour conséquence de diminuer fortement les valeurs de T_1 et T_2 du fluide. Dans notre cas, la valeur du T_1 de l'eau en présence de billes chute en dessous de 600ms. En prenant donc comme référence l'ensemble fluide + billes cela nous permet de diminuer la valeur de T_R à 3s et d'obtenir une séquence de 40 secondes environ (contre plus de 2 minutes si nous prenons le fluide seul comme référence). Cependant, cette faible valeur de T_R a pour conséquence, dans le cas de l'eau ou des solutions d'EC qui présentent une valeur élevée de T_1 , de perdre des informations concernant la partie de l'échantillon contenant le fluide seul. En effet, nous avons vu que le T_R permet le retour des protons à leur aimantation initiale, par une fonction exponentielle : $1 - \exp(-\frac{T_R}{T_1})$. Le T_1 de ces deux fluides seuls (i.e. sans billes) étant élevé (2400ms environ) et notre T_R étant petit ($3\text{s} < 5 \cdot T_{1,\text{eau pure}}$), l'aimantation dans cette zone de notre échantillon ne regagne que 70 à 80 % de son aimantation d'origine. Ainsi,

dans la partie de l'échantillon n'ayant que du fluide seul, lorsque nous normons le profil IRM obtenu en imbibition par le profil IRM référence, la valeur du signal normé n'atteint pas le 1 attendu mais est de 0.7 - 0.8, comme le montre le schéma de la Figure 2.21. Il est en outre possible d'effectuer une correction par $1 - \exp(-\frac{3}{2.4}) \simeq 0.7$ pour ramener la valeur du signal normé à 1.

Dans le cas de l'huile qui a un T_1 de 240ms, ce problème n'apparaît pas car l'aimantation de l'huile seule (comme de l'huile avec billes) a le temps de regagner sa valeur initiale même pour un T_R très court de 3s ($3s > 5 \cdot T_{1,huile}$).

A partir des profils IRM il est aussi possible de remonter à la masse d'eau contenue dans l'ensemble de l'échantillon en sommant ('intégrant') les profils sur toute la hauteur à chaque instant. Nous obtenons ainsi des courbes représentant la masse de fluide imbibé en fonction du temps.

Enfin, au cours de ces expériences nous avons étudié différents fluides (eau, solution de SDS à 8mmol/L, huile et solutions d'EC à 0.34 et 0.68% wt), ainsi que l'impact de différents paramètres tels que la taille des billes (45-90 μ m et 150-250 μ m) et la hauteur initiale de fluide (6, 4 et 2cm).

Chapitre 3

Caractérisation des éthers de cellulose

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1 | Comportement rhéologique des solutions d'EC | 56 |
| 3.1.1 | Influence de la concentration : courbes d'écoulement | 56 |
| 3.2 | Les EC : des polymères différents des autres | 57 |
| 3.2.1 | Hypothèse classique d'un polymère en bon solvant | 58 |
| 3.2.2 | Calculs de la taille des éléments d'EC | 58 |
| 3.2.2.1 | A partir de la viscosité | 59 |
| 3.2.2.2 | Cas d'une suspension de billes dans une solution d'EC | 60 |
| 3.3 | Filtration | 62 |
| 3.3.1 | Filtration pour fluides de même viscosité | 62 |
| 3.3.2 | Filtrations successives en utilisant le fluide sorti | 63 |
| 3.3.3 | Influence d'un tensioactif | 63 |
| 3.3.3.1 | Impact sur la rhéologie | 64 |
| 3.3.3.2 | Tests de filtration | 65 |
| 3.4 | Caractérisation des éléments d'EC | 66 |
| 3.4.1 | Caractérisation préliminaire par granulométrie laser | 66 |
| 3.4.2 | Étude microscopique des gros éléments d'EC | 67 |
| 3.4.3 | Étude en diffusion de la lumière (DLS) des petits éléments d'EC | 67 |
| | Surnageant après la 3 ^{ème} centrifugation | 68 |
| | Surnageant de la 3 ^{ème} centrifugation diluée 55 fois | 69 |
| | Surnageant de la 3 ^{ème} centrifugation diluée 5000 fois | 70 |
| | Surnageant de la 3 ^{ème} centrifugation diluée 500000 fois | 70 |
| 3.4.4 | Propriétés mécaniques | 71 |
| 3.5 | Hypothèses sur la structure des EC : présence d'agrégats polydisperses | 73 |
| 3.5.1 | Agrégats de structure semi-cristalline | 73 |
| 3.5.2 | Agrégats par interaction hydrophobe | 74 |
| 3.5.3 | Ajout de tensioactif | 74 |
| 3.5.4 | Agrégats et solubilisation des EC | 75 |
| | Conclusion du chapitre | 77 |

Nous avons pu voir, dans les deux premiers chapitres, que les EC sont des polymères complexes différents des autres polymères usuels. En outre, il semblerait que leur structure particulière, avec la formation d'associations, puisse expliquer les mécanismes de rétention d'eau, (voir section 1.2.2.3, p.19).

Ainsi, dans ce chapitre, nous tentons de mieux comprendre la structure et la taille des polymères d'EC en solution. Pour cela, dans un premier temps, nous considérons les EC comme des polymères usuels et montrons que l'hypothèse classique de polymères en bon solvant ne permet pas d'expliquer nos résultats obtenus en filtration. En conséquence, dans un second temps, nous avons caractérisé de façon plus approfondie les éléments d'EC par microscopie et diffusion de la lumière.

3.1 Comportement rhéologique des solutions d'EC

3.1.1 Influence de la concentration : courbes d'écoulement

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement rhéologique de nos solutions d'EC utilisées par la suite. Le protocole expérimental est détaillé dans la section 2.2.2. La Figure 3.1 présente les courbes d'écoulement de ces différentes solutions d'EC : solutions à 0.08, 0.17, 0.34 et 0.68% Tylose MH 100000.

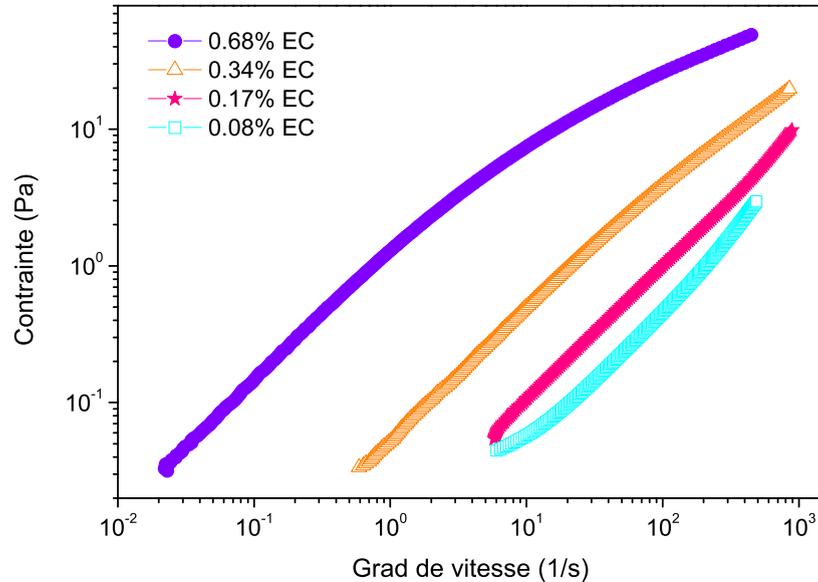


FIGURE 3.1 – Courbes d'écoulement de solutions d'éthers de cellulose Tylose MH 100000 à différentes concentrations.

Nos résultats montrent tout d'abord que nos solutions d'EC ne présentent pas de contrainte seuil d'écoulement. Pour les faibles gradients de vitesse, la pente 1 en échelle log-log indique que les solutions d'éthers de cellulose ont un comportement de type Newtonien avec une viscosité constante pour des faibles taux de cisaillement. A partir d'un gradient

de vitesse critique $\dot{\gamma}_{crit}$, dépendant de la concentration en EC ($\dot{\gamma}_{crit}$ diminue quand la concentration augmente), nous constatons une décroissance de la pente : le fluide devient alors rhéofluidifiant, i.e. sa viscosité diminue quand la contrainte augmente. Cela pourrait être dû à une réorganisation interne (désenchevêtrement ou orientation) des molécules ou pelotes de polymères d'EC.

Comme prévu nous constatons que la viscosité apparente des solutions d'EC augmente avec leur concentration, ce qui se traduit par un décalage vers la gauche des courbes d'écoulement.

Par la suite, dans le but de comparer notre solution d'EC de référence à 0.34%wt à un fluide Newtonien simple nous avons utilisé de l'huile de tournesol de même viscosité. Les courbes d'écoulement de ces 2 fluides sont présentées dans la Figure 3.2.

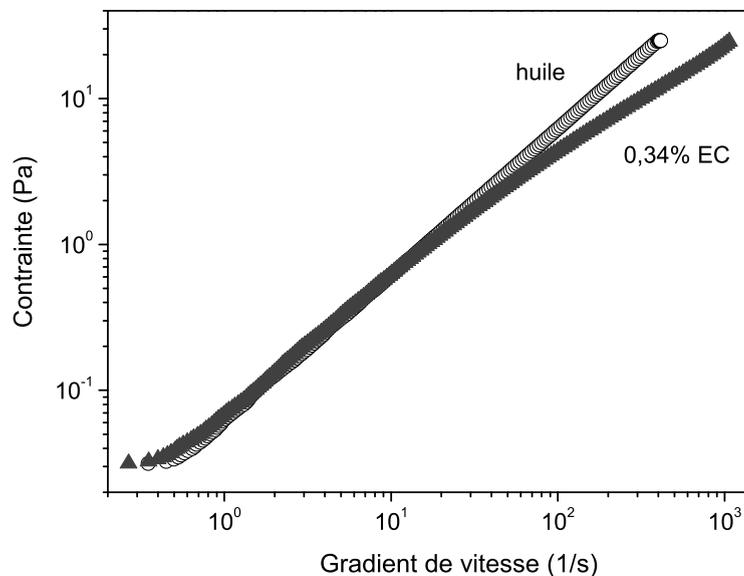


FIGURE 3.2 – Courbe d'écoulement pour un fluide simple Newtonien, l'huile, et notre solution d'EC de référence à 0.34%.

Sur ce graphique la superposition des deux courbes d'écoulement pour les faibles gradients de vitesse montre que les deux fluides (huile et solution à 0.34% EC) sont de même viscosité sur cette gamme de taux de cisaillement.

3.2 Les EC : des polymères différents des autres

Les éthers de cellulose sont de larges molécules synthétisées à partir de la cellulose naturelle et sont habituellement décrits comme des polymères ordinaires.

3.2.1 Hypothèse classique d'un polymère en bon solvant

Ainsi si nous faisons l'hypothèse usuelle que nous sommes en présence d'un polymère en bon solvant, ce qui signifie que le polymère forme dans ce solvant une pelote statistique de rayon de giration (voir Figure 3.3) :

$$R_g = \sqrt{\frac{N}{6}} \cdot b \quad (3.1)$$

où N est le nombre de monomères et b la longueur de persistance de la chaîne polymérique.

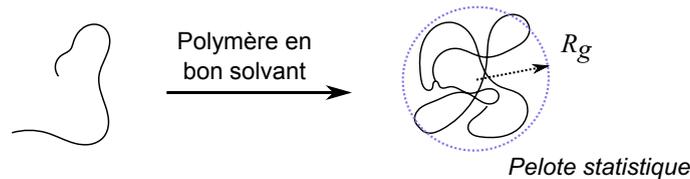


FIGURE 3.3 – Polymère en bon solvant.

Nous supposons ici que b est de l'ordre de $10 \cdot a$ où a est la longueur d'unité monomérique (environ 1nm) et que $N = M_w/M_b$, avec M_w la masse molaire du polymère et M_b la masse molaire d'un segment de longueur b ($M_b = 10M_0$ avec $M_0 = 588$ g/mol). Ne connaissant pas précisément la masse molaire de notre polymère (donnée non fournie par les fournisseurs d'EC) nous supposons ici $M_w \simeq 10^6$ g/mol, ce qui est l'ordre de grandeur usuel pour ce type de polymère [57], [12]).

Sous ces conditions nous obtenons un rayon de giration pour notre solution d'EC à 0.34%wt de $R_g \approx 50$ nm ; ce qui est en bon accord avec la valeur ($R_g \simeq 55$ nm) donnée par la loi empirique [17] reliant le rayon de giration à la masse molaire dans le cas de solutions diluées : $R_g = K_{R_g} \cdot M_w^\nu$, où K_{R_g} et ν sont des coefficients données par la littérature (pour des EC proches de notre matériau (HEMC) nous avons : $K_{R_g} = 3.8 \cdot 10^{-2}$ nm et $\nu = 0.53$ [17]).

Cependant cette taille de polymère n'est pas cohérente avec nos résultats de filtration (présentés après) qui montrent un phénomène de coincement pour des tailles de maille de tamis comprises entre 20 et 125 μ m.

3.2.2 Calculs de la taille des éléments d'EC

Ce premier calcul n'étant pas cohérent avec nos résultats expérimentaux nous avons calculé la taille de nos éléments (ou blobs) d'EC en utilisant dans un premier temps un modèle de viscosité tel que l'équation de Krieger-Dougherty ou, dans un deuxième temps, de façon plus expérimentale en étudiant le comportement de notre solution d'EC après ajout de billes de polystyrène.

3.2.2.1 A partir de la viscosité

Tout d'abord, si nous considérons notre solution d'EC comme une suspension d'éléments ou particules sphériques (d'où l'exposant 2.5 dans l'équation pour le cas semidilué non enchevêtré, contre 3.75 pour une solution enchevêtrée) de rayon R , la relation de Krieger-Dougherty nous donne la viscosité η d'une suspension en fonction de la fraction volumique ϕ et de la viscosité du solvant η_s :

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c} \right)^{-2.5 \cdot \phi_c} \quad (3.2)$$

Nous pouvons ensuite exprimer la fraction volumique de nos particules en fonction de leur rayon en utilisant l'équation suivante :

$$\phi = n \cdot V = n \cdot \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$\text{où } \begin{cases} n = c N_A / M_w \\ R = b \sqrt{\frac{N}{6}} \end{cases}$$

où n est le nombre de chaînes de polymères formant un blob par unité de volume, c la concentration massique de la solution de polymère, N le nombre de monomères ($N = M_w / M_b$), M_w la masse molaire du polymère et N_A le nombre d'Avogadro.

Ainsi, en utilisant ces dernières formules, il est possible d'exprimer puis de calculer la masse molaire du polymère à partir de la viscosité de la solution :

$$M_w = \left(\frac{\phi_c}{\lambda} \right)^2 \cdot \left[1 - \left(\frac{\eta}{\eta_s} \right)^{2.5 \cdot \phi_c} \right]^2 \quad (3.3)$$

$$\text{où } \lambda = \frac{2\pi N_A \cdot c \cdot b^3}{9\sqrt{6} \cdot M_b \sqrt{M_b}}$$

De cette dernière équation 3.3, en utilisant la même valeur de $b = 10 \cdot a$ que précédemment (voir p.58) et une viscosité $\eta \simeq 70 \text{ mPa.s}$ pour notre solution d'EC à 0.34%, nous obtenons une masse molaire de $\simeq 2 \cdot 10^{11} \text{ g/mol}$ et un rayon $R \approx 20 \mu\text{m}$. Nous voyons donc ici que la valeur de la masse molaire trouvée par ce calcul (en partant de la viscosité réelle de la solution) est nettement supérieure aux valeurs usuelles de masse molaire des EC qui sont de l'ordre de $\simeq 5 \cdot 10^5$ à 10^6 g/mol . Ce résultat suggère que la particule sphérique (ou 'blob') n'est pas composée d'une seule chaîne de polymère (comme dans le cas d'une pelote statistique) mais d'un ensemble de chaînes de polymères dont la masse molaire totale est supérieure à la masse molaire d'une chaîne seule. De même, la valeur de R , correspondant au rayon du 'blob', est nettement supérieure à celle trouvée pour le rayon de giration dans le cas du polymère en bon solvant et semble plus cohérente avec nos résultats de filtration.

Il est important de rappeler ici que ces calculs ont été réalisés en utilisant des ordres de grandeurs pour certaines valeurs et que les résultats sont donc seulement qualitatifs. Cependant, bien qu'approximatifs, ils nous permettent de mettre en évidence la présence d'éléments d'EC en solution de taille incontestablement supérieure au rayon de giration usuel des polymères.

3.2.2.2 Cas d'une suspension de billes dans une solution d'EC

Ici nous avons étudié le comportement rhéologique de suspensions de billes de polystyrène (PS) dans une solution à 0.68% MH 100000 (voir section 2.1.2.3 p.31) afin d'avoir des informations sur la structure des éléments d'EC.

La Figure 3.4 nous donne les courbes d'écoulement (contrainte en fonction du gradient de vitesse) pour des suspensions de billes de PS dans une solution à 0.68% d'EC à différentes fractions volumiques ϕ allant de 0 (solution seule) à 50%.

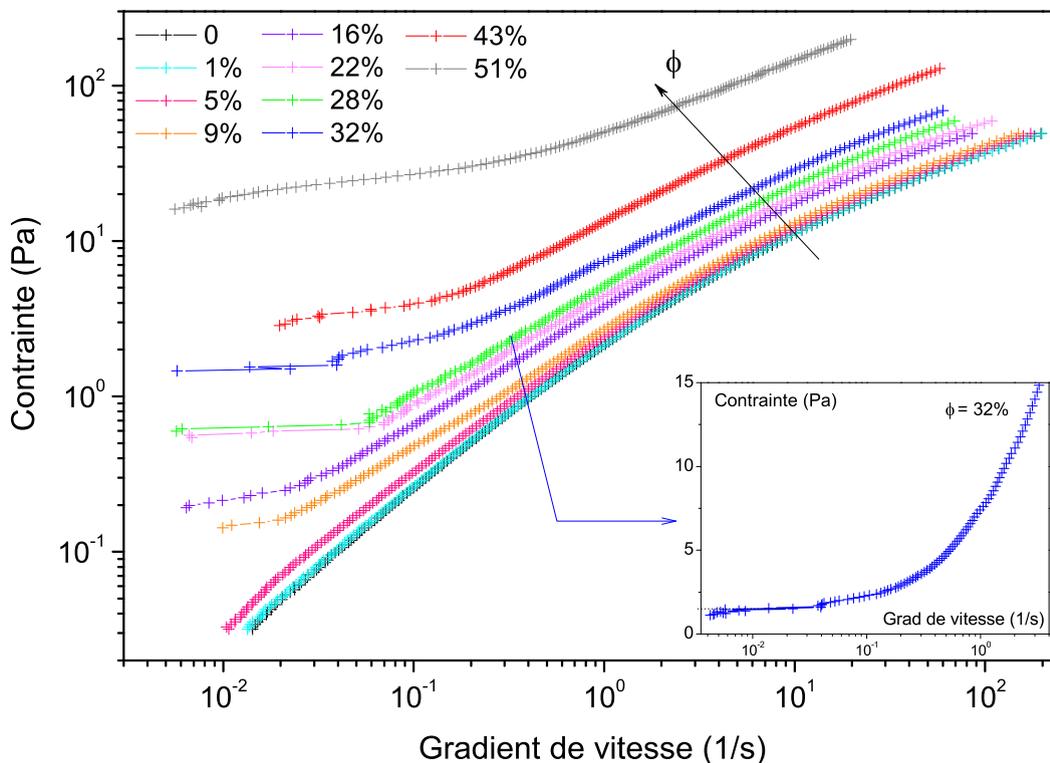


FIGURE 3.4 – Courbes d'écoulement d'une suspension de billes de PS à $40\mu\text{m}$ à différentes fractions volumiques dans une solution à 0.68%wt MH100000. Insert : détail de la courbe d'écoulement d'une suspension à 32%vol.

Nous pouvons constater une variation de l'allure des courbes au fur et à mesure que nous augmentons la quantité de billes. Tout d'abord, tandis que l'ajout de 1%vol de billes n'impacte pas la viscosité ni le comportement rhéologique de la solution, nous pouvons observer que pour une fraction volumique de billes supérieure à 5% la viscosité augmente légèrement mais sans changement d'allure de courbe. A l'inverse, au delà de 9%vol de

billes de PS dans la solution d'EC nous remarquons que le comportement rhéologique de la solution change brutalement pour les faibles gradients de vitesse. En effet, pour les très faibles taux de cisaillement la contrainte augmente très fortement puis se stabilise à une valeur plateau de contrainte, appelée contrainte seuil, au dessus de laquelle la courbe d'écoulement retrouve son allure usuelle : notre fluide devient alors un fluide à seuil. Il est possible, en outre de remarquer que ce décrochage aux faibles gradients de vitesse est d'autant plus important que la fraction volumique en billes augmente.

Ainsi, en présence d'une quantité suffisante de sphères dures, $\phi > 30\%$, notre fluide change de comportement rhéologique et la suspension devient un fluide à seuil.

Ce changement de comportement peut s'expliquer par la présence en solution, en plus des billes de PS ajoutées, d'éléments d'EC. Nous supposons qu'au delà d'une fraction critique de particules, ϕ_{crit} , les éléments d'EC vont se coincer entre les sphères dures et gêner ainsi l'écoulement du fluide pour les faibles gradients de vitesse : la suspension commence alors à avoir un comportement de fluide à seuil. En effet, en dessous de cette fraction volumique critique les billes de PS sont entourées majoritairement de solution d'EC tandis qu'au dessus de ϕ_{crit} les particules dures sont majoritaires et entourent les éléments d'EC. A la transition, i.e. lorsque $\phi = \phi_{crit}$, les particules dures et les éléments d'EC sont alors en proportions équivalentes et un seul élément d'EC se trouve coincé entre deux particules dures (voir Figure 3.5).

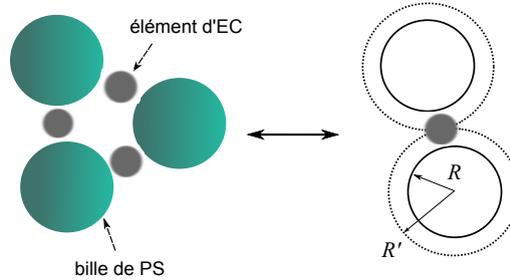


FIGURE 3.5 – Schéma d'une suspension de billes de PS à concentration critique dans une solution à 0.68%wt EC en présence d'éléments d'EC.

Dans cette configuration, correspondant à la fraction critique pour laquelle la suspension devient un fluide à seuil, nous pouvons estimer le diamètre d'un élément d'EC qui est égal à la distance entre deux billes de PS. Pour cela nous supposons qu'en l'absence d'éléments d'EC une suspension de sphères dures de rayon R' se comporte comme un fluide à seuil pour une fraction volumique égale à la fraction volumique maximale, ϕ_m , aussi appelée 'random close packing'. Pour un volume de fluide total fixe nous avons donc : $R^3/\phi = R'^3/\phi_m$, où R le rayon de nos billes de PS. Nous pouvons ensuite en déduire le rayon d'un agrégat : $r_{élément\ EC} = R' - R$.

D'où :

$$r_{élément\ EC} = R \left(\left(\frac{\phi_m}{\phi_{crit}} \right)^{1/3} - 1 \right) \quad (3.4)$$

Ainsi, pour nos suspensions de billes de PS de taille $R = 20\mu\text{m}$ dans une solution à 0.68%, où $\phi_{crit} = 30\%$ et $\phi_m \simeq 60\%$, nous obtenons une taille d'agrégat $r_{élément EC} \approx 10\mu\text{m}$, ce qui est en bon accord avec le calcul précédent (utilisant l'équation de Krieger-Dougherty) ainsi qu'avec nos résultats expérimentaux de filtration (voir section 3.3).

Nous avons donc vu ici que nos EC ne se comportent pas en solution comme des polymères usuels et forment des entités de taille nettement supérieure au rayon de giration, avec un diamètre de plusieurs dizaines de micromètres.

3.3 Filtration

3.3.1 Filtration pour fluides de même viscosité

Nous avons réalisé des tests de filtration (protocole voir 2.2.4) consistant à étudier le flux d'une solution d'EC sous gravité à travers un milieu poreux simplifié, à savoir un tamis. Nous avons d'autre part effectué cette même expérience avec un fluide Newtonien simple, l'huile, de viscosité similaire à celle de notre solution d'EC de référence à 0.34% (voir Figure 3.2).

Les courbes typiques de filtration avec de l'huile et la solution d'EC passant à travers un tamis de $80\mu\text{m}$ sont détaillées dans la Figure 3.6.

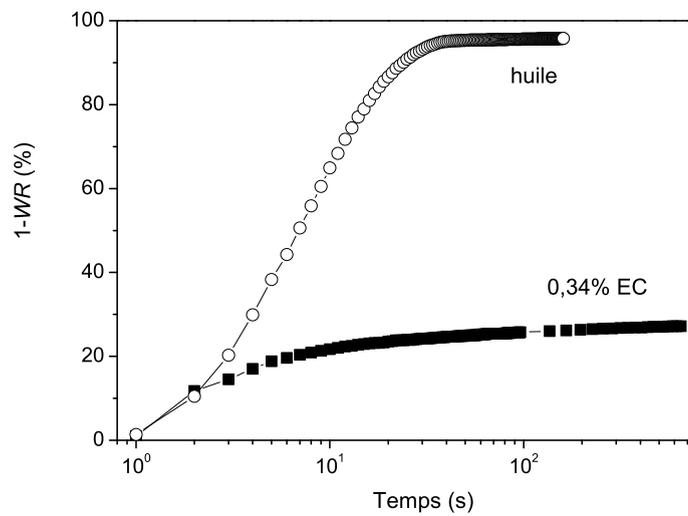


FIGURE 3.6 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour deux fluides de même viscosité, l'huile et une solution à 0.34% MH100000 à travers un tamis de $80\mu\text{m}$ et pour une hauteur initiale de 10 cm.

Sur ce graphe nous remarquons une importante différence de comportement entre l'huile et la solution d'EC. En effet, pour le fluide Newtonien standard, l'huile, la fraction de fluide sorti augmente lentement jusqu'à atteindre sa valeur finale d'environ 100%, i.e. tout le fluide passe à travers le tamis. A l'inverse, dans la cas de la solution d'EC, la

solution passe rapidement à travers la toile de tamis pendant quelques secondes, comme le montre la forte augmentation de $1 - WR$, puis le flux diminue et s'arrête ($1 - WR$ atteint un plateau) tandis qu'une importante quantité de fluide (de plusieurs centimètres de hauteur) reste au dessus du tamis. Ainsi, la fraction finale de fluide sorti pour la solution d'EC est nettement inférieure au 100% observés pour tout autre fluide Newtonien tels que l'eau ou l'huile. Cela indique qu'il y a, dans le cas de solutions d'EC, un phénomène spécifique de coincement (ou 'jamming') qui pourrait être dû à la présence en solution de gros objets.

3.3.2 Filtrations successives en utilisant le fluide sorti

Dans le but d'étudier ce phénomène de coincement observé avec une solution d'EC nous avons réalisé des expériences successives de filtration pour lesquelles nous utilisons seulement le fluide sorti (qui est passé à travers le tamis) récupéré de l'essai précédent, comme solution initiale du test suivant (sans l'ajout de nouvelle solution d'EC). Dans d'autres termes, après chaque essai de filtration, nous récupérons la solution passée à travers le tamis afin de la réutiliser pour l'expérience suivante, sans ajouter de nouvelle solution ni de solution qui ne soit pas passée à travers le milieu poreux. Il est intéressant de préciser que la colonne et le tamis sont soigneusement nettoyés entre chaque test afin d'éviter tout phénomène dû à une possible accumulation d'EC sur la toile de tamis. De plus nous maintenons une hauteur initiale constante entre toutes les expériences. Sous ces conditions nous pourrions nous attendre à avoir, au fur et à mesure des tests, une solution de plus en plus pauvre en polymères d'éthers de cellulose, puisque nous devrions avoir enlevé les éléments d'EC dans une gamme spécifique de taille (dépendant de la taille de maille de tamis). Nous nous attendrions donc à atteindre rapidement une fraction finale de fluide de 100% étant donné que nous aurions du avoir retiré tous les agrégats bouchant le tamis dès les premiers tests. A l'inverse, la fraction finale de fluide sorti n'augmente que très lentement avec le nombre de tests et ne semble pas atteindre les 100% attendus (voir Fig 3.7).

Ce résultat surprenant montre que le coincement des EC n'est pas associé à une seule taille critique d'éléments conduisant au blocage du tamis pour une taille de maille inférieure à cette valeur critique et au passage du fluide à travers le tamis pour une taille de maille supérieure, mais à l'accumulation sur la toile de tamis d'éléments de différentes tailles. Ainsi, cette expérience nous permet de conclure que i) les particules d'EC contenues dans la solution sont polydisperses et de taille inférieure à notre maille de tamis et que ii) le coincement de la solution est dû à l'accumulation sur le tamis de ces particules de tailles variées. Ainsi, les filtrations successives ne sont en mesure de retirer qu'une fraction des particules d'EC et les particules restantes en solution peuvent continuer à se coincer et ainsi arrêter le flux après un temps d'écoulement à travers le tamis plus long, i.e. une quantité de fluide sorti qui augmente avec le nombre d'essais.

3.3.3 Influence d'un tensioactif

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que la synthèse des EC consiste à greffer sur le squelette de la cellulose des groupements hydrophobes qui, en solution aqueuse, peuvent

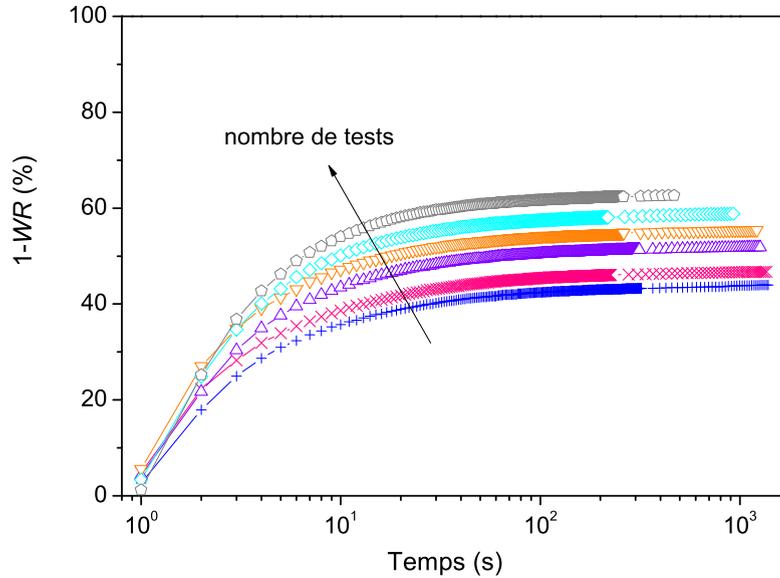


FIGURE 3.7 – Fraction de fluide sorti pour des tests de filtration successifs en utilisant uniquement la solution sortie (i.e. passée à travers le tamis) du test précédent pour une solution à 0.34%wt EC à travers un tamis de $100\mu\text{m}$ et pour une hauteur initiale de 20 cm.

avoir tendance à se regrouper par interactions hydrophobes (voir section 1.2.1.2).

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons dans cette partie étudié l'impact de l'ajout de tensioactifs dans une solution d'EC sur la rhéologie des solutions ainsi que sur le test de filtration. Le tensioactif utilisé ici est du SDS (la préparation des solution est détaillée dans la section 2.1.2.2, p.30).

3.3.3.1 Impact sur la rhéologie

Les courbes d'écoulement des solutions d'EC avec différentes concentrations en tensioactif supérieures à la $cmc = 8.10^{-3}\text{mol/L}$ sont présentées en Figure 3.8. Sur ce graphe ont été ajoutées les courbes d'écoulement des solution à 0.17 et 0.34%wt seules, i.e. sans tensioactif.

Nous constatons que, dans un premier temps, la viscosité augmente légèrement avec l'ajout d'une faible quantité de tensioactif puis diminue fortement lorsque la concentration en SDS dépasse une certaine valeur critique comprise entre 10 et 15mmol/L. De plus, nous constatons que la viscosité de la solution à 0.34% EC avec 20mmol/L rejoint celle de la solution à 0.17% seule.

Cette variation de la viscosité avec la concentration en tensioactifs pourrait s'expliquer par l'interaction entre les molécules de surfactant et les chaînes hydrophobes des polymères d'EC en renforçant ou brisant les associations hydrophobes selon la quantité de tensioactif. Nous expliquerons plus en détail ce phénomène dans la partie 3.5.3, p.74.

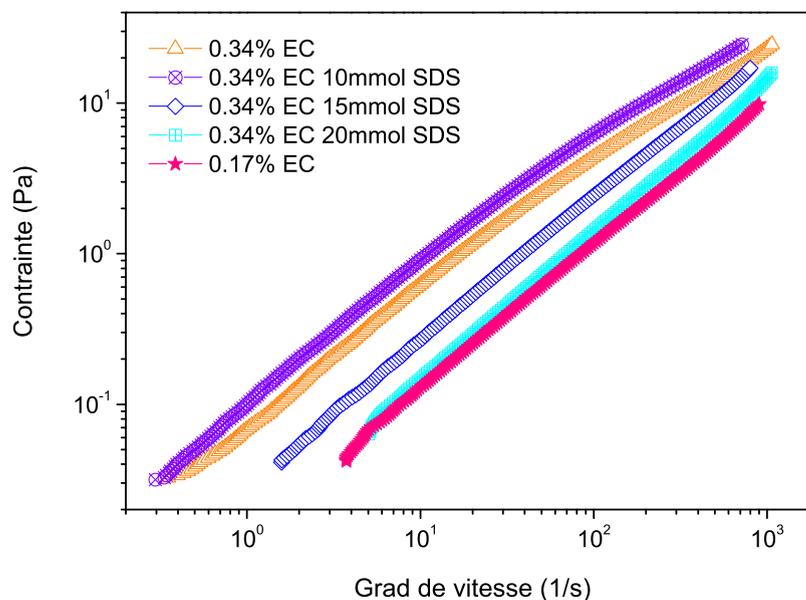


FIGURE 3.8 – Impact de l’ajout de tensioactif sur les courbes d’écoulement d’une solution à 0.34% EC.

3.3.3.2 Tests de filtration

Regardons maintenant le comportement en filtration d’une solution intermédiaire à 0.34% EC avec 15mmol/L de SDS. La Figure 3.9 donne les résultats de filtration pour cette solution d’EC avec tensioactif et deux solutions d’EC seules à 0.17 et 0.34%.

Ici nous remarquons que la fraction finale de fluide sorti pour une solution à 0.34% d’EC en présence de SDS est nettement supérieure à la fraction finale atteinte par la même solution sans tensioactif ($1 - WR = 45\%$ avec 15mmol/L de SDS contre $1 - WR = 26\%$ sans tensioactif).

D’autre part, il est intéressant de constater que la fraction finale de fluide sorti de la solution à 0.34% EC avec SDS, de viscosité pourtant plus élevée que la solution à 0.17% sans SDS, est supérieure à celle obtenue pour la solution à 0.17% EC sans tensioactif. Cela illustre bien que la viscosité seule ne permet pas d’expliquer la valeur du plateau observé dans le cas de solution d’éthers de cellulose. Enfin, nous constatons que le temps caractéristique pour atteindre la plateau ne varie que très peu en présence de SDS (temps plus long car le plateau se trouve plus haut mais pas de variation de pente) par comparaison avec le temps caractéristique de la solution à 0.17% qui est nettement plus court (pente plus élevée).

Ainsi, nous avons mis en évidence l’influence de la présence de tensioactif dans une solution d’EC sur le comportement rhéologique des solutions ainsi que sur les résultats de filtration. Ces différents résultats nous ont permis de voir que la viscosité seule de la solution ne permet pas d’expliquer ces deux phénomènes et que c’est la structure ‘locale’ du système qui joue un rôle.

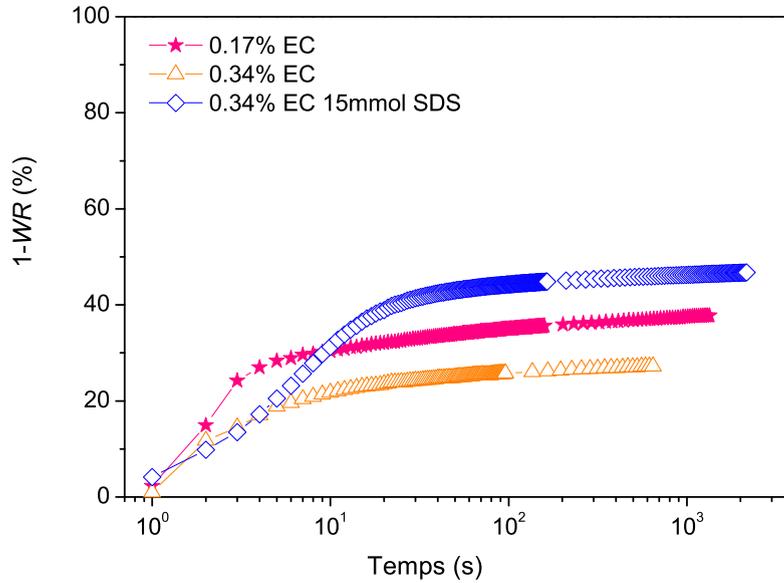


FIGURE 3.9 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour des solutions d'EC à 0.17% et 0.34% MH100000 avec ajout de 15mmol/L de SDS à travers un tamis de $80\mu\text{m}$ et pour une hauteur initiale de 10 cm.

Nous reviendrons sur l'explication de ces résultats et détaillerons les phénomènes observés ici dans la partie 3.5.3, p.74.

3.4 Caractérisation des éléments d'EC

3.4.1 Caractérisation préliminaire par granulométrie laser

Dans ce contexte et afin d'avoir des informations sur ces éléments présents dans les solutions d'EC nous avons réalisé une granulométrie laser d'une solution à 0.34% EC afin d'obtenir une distribution de taille des éléments contenus en solution. Le résultat est présenté dans la Figure 3.10.

Les données montre une très forte polydispersité des objets en suspension, de diamètre allant de quelques microns à environ $500\mu\text{m}$, avec la présence de deux pics à $80\mu\text{m}$ et $200\mu\text{m}$. Il est intéressant de mentionner que la méthode utilisée (diffraction de Mie) pour le calcul de la taille des particules fait l'hypothèse de particules sphériques, ce qui n'est bien sûr pas exact dans notre cas : nous n'obtenons pas ainsi une taille exacte d'éléments mais une information qualitative sur la gamme de diamètres apparents de particules.

Des observations microscopiques de la même solution ont aussi confirmé que la solution contient bien des particules de forme non-sphérique et de taille typique de l'ordre de $100\mu\text{m}$. Cependant, des particules de diamètre inférieur sont susceptibles d'être transparents dans de telles conditions

Dans le but de comprendre de façon plus précise la structure et taille de ces éléments

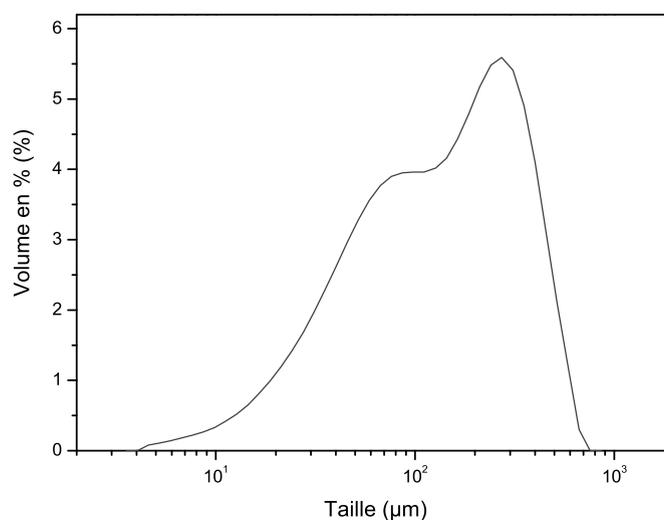


FIGURE 3.10 – Distribution de taille de particules d'EC par granulométrie laser.

d'EC fortement polydisperses l'idée a été de séparer ces éléments par taille en procédant à des cycles de centrifugation/récupération d'une solution d'EC (le protocole est détaillé dans la section 2.2.1.2). Nous avons ensuite analysé au microscope polarisé les différents fonds de tube de centrifugation contenant les objets de plus grosse taille et en diffusion de la lumière (DLS) le dernier surnageant contenant les petites 'molécules' d'EC.

3.4.2 Étude microscopique des gros éléments d'EC

Si nous regardons les images obtenues en microscopie en lumière polarisée obtenues après la première et la troisième centrifugation (voir Figure 3.11) nous pouvons dans un premier temps voir que les éléments présents dans l'image de gauche (a) sont nettement plus gros (de 100 à quelques centaines de microns) que ceux obtenus après la 3^{ème} centrifugation (image de droite (b)), dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

Il est aussi intéressant de constater que les éléments les plus gros présentent une structure cristalline comme le montre les couleurs claires sur l'image de gauche tandis que les éléments de plus petites tailles (image de droite) n'ont pas de structure cristalline. Cela suggère que dans une solution d'EC il existe aux moins deux types d'objets de taille importante et de structures distinctes.

3.4.3 Étude en diffusion de la lumière (DLS) des petits éléments d'EC

Dans un second temps nous avons analysé le surnageant de la troisième centrifugation par diffusion de la lumière ('Dynamic Light Scattering', DLS) afin d'avoir des informations

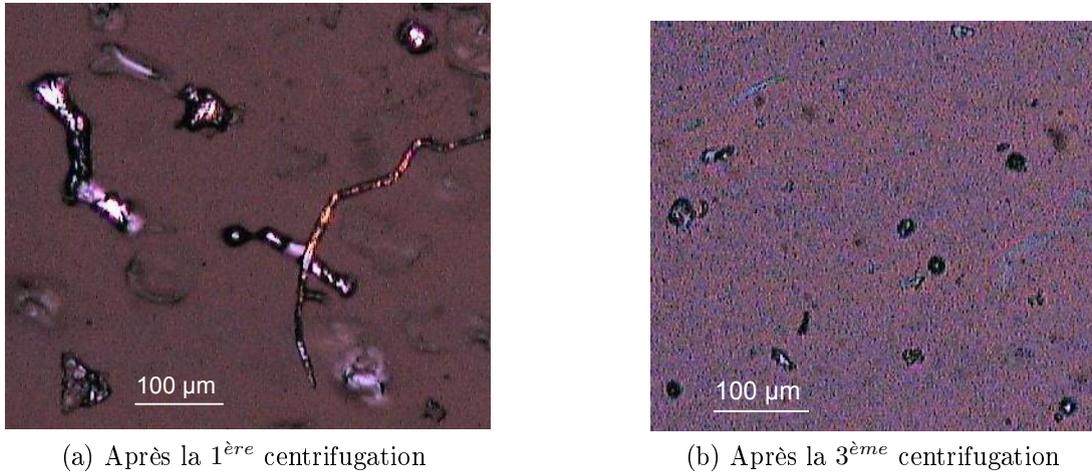


FIGURE 3.11 – Observations en microscopie polarisée d’une solution à 0.34% MH1000000 après récupération du fond des tubes après plusieurs centrifugations

sur la taille des petites ‘molécules’ présentes en solution.

Surnageant après la 3^{ème} centrifugation Tout d’abord nous étudions le surnageant, de concentration inconnue, obtenu après la troisième et dernière centrifugation, appelé aussi solution ‘initiale’ dans la suite de cette section. Les résultats de DLS sont détaillés dans la Figure 3.12.

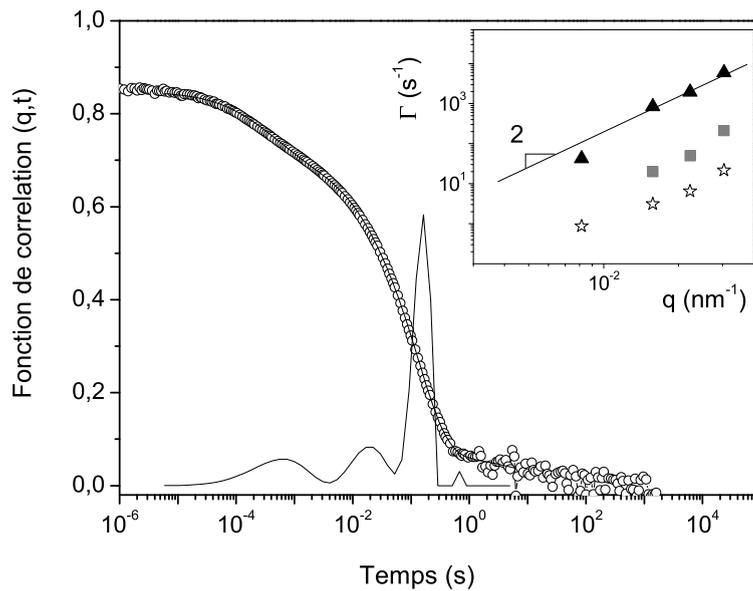


FIGURE 3.12 – Fonction de corrélation normalisée pour la solution surnageante de la troisième centrifugation à $q = 90^\circ$ et son analyse CONTIN. Insert : Temps de relaxation du champ électrique vs. q .

Sur le graphique principal de la Figure 3.12 nous pouvons observer 3 pics correspondant à 3 modes. Ces trois modes suivent une diffusion de type translationnel comme le montre les pentes de 2 sur les courbes Γ en fonction de q de l'insert, qui, en supposant que notre échantillon est en régime dilué, peut être associé à trois différentes tailles de particules en solution : $R_{h,1} \simeq 55\text{nm}$, $R_{h,2} \simeq 1500\text{nm}$ et $R_{h,1} \simeq 16500\text{nm}$. Cependant, les tailles des objets obtenues ici sont trop importantes pour notre montage expérimental de DLS. En conséquence, nous avons dû procéder à une dilution de notre solution.

Par ailleurs, il est important de remarquer qu'en réalité il ne nous est pas possible de prendre en compte les rayons hydrodynamiques obtenus pour cette première solution compte tenu du fait que notre solution était encore légèrement visqueuse (viscosité supérieure à l'eau pure) ce qui indique que nous pourrions ne pas être dans le régime dilué mais plutôt dans un régime semi-dilué.

Par conséquence, dans l'optique d'être dans un régime dilué de manière certaine nous avons fortement dilué notre première solution (surnageant après la 3^{ème} centrifugation) (d'un facteur 55).

Surnageant de la 3^{ème} centrifugation diluée 55 fois La Figure 3.13 montre principalement un seul mode comme le montre l'important pic de l'analyse CONTIN de la fonction de corrélation autour de $2 \cdot 10^{-3}\text{s}$, donnant un rayon hydrodynamique de $R_h \simeq 280\text{nm}$.

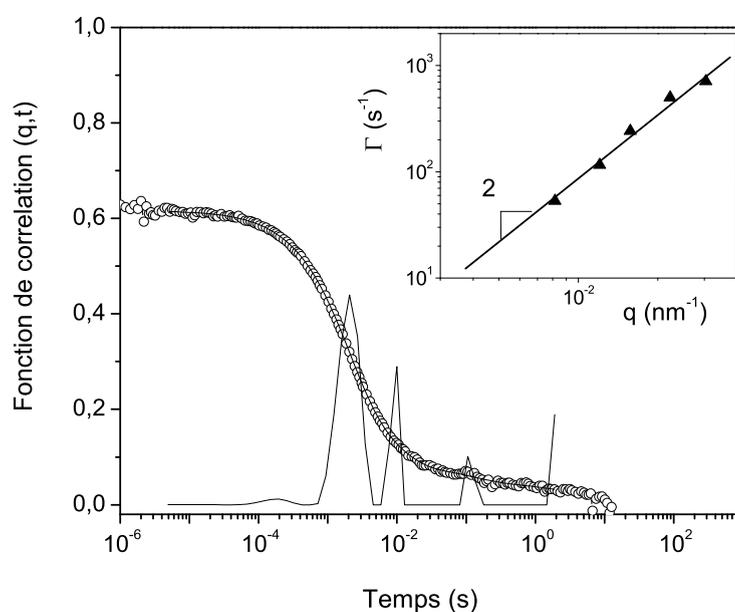


FIGURE 3.13 – Fonction de corrélation normalisée pour la solution surnageante de la troisième centrifugation diluée 55 fois à $q = 90^\circ$ et son analyse CONTIN. Insert : Temps de relaxation du champ électrique vs. q .

Là encore nous observons une diffusion de type translationnel illustré par la pente 2 de l'insert.

Pour cet échantillon nous avons décidé d'étudier l'évolution temporelle des éléments d'EC en mesurant le même échantillon après l'avoir laissé 3 jours au repos. La courbe d'auto-corrélation pour cet échantillon est donnée en Figure 3.14. Ici nous avons été capables de détecter 2 modes correspondant à la présence de plus larges structures d'EC allant de 100nm à 600nm. Ces résultats suggèrent que nous sommes face à une évolution de la structure des éléments d'EC avec le temps. En effet, ces objets semblent s'assembler pour devenir plus gros dans le temps.

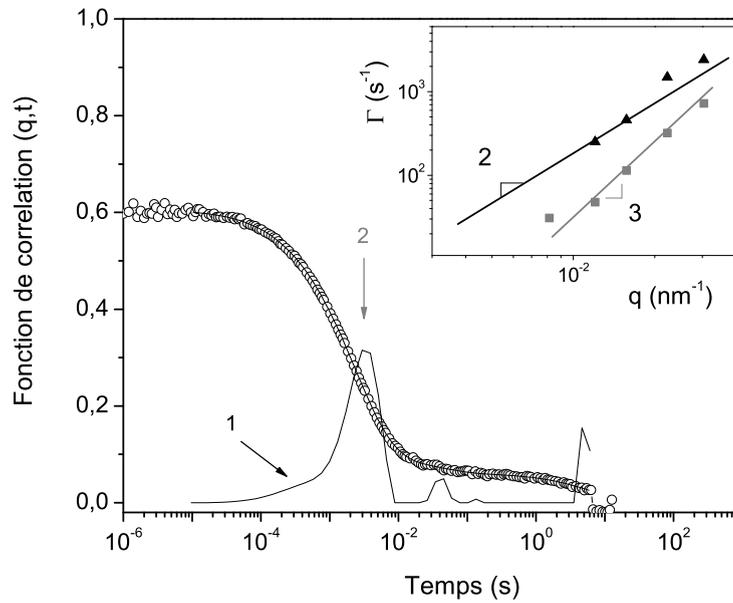


FIGURE 3.14 – Fonction de corrélation normalisée pour la solution surnageante de la troisième centrifugation diluée 55 fois après 3 jours au repos à $q = 90^\circ$ et son analyse CONTIN. Insert : Temps de relaxation du champ électrique vs. q .

Malgré cette première dilution nous arrivons à des rayons hydrodynamiques élevés, de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètre, ce qui suggère que nous ne sommes pas en présence d'une molécule seule mais d'un amas de plusieurs molécules d'EC.

Dans l'espoir d'observer cette molécule seule (chaîne de polymère formant une pelote statistique) nous avons continué notre dissolution de la solution 'initiale'.

Surnageant de la 3^{ème} centrifugation diluée 5000 fois Nous avons donc poursuivi nos dilution en diluant la solution 'initiale' issue de la troisième centrifugation d'un facteur 5000.

Ici nous observons un seul mode donnant un rayon hydrodynamique $R_h \simeq 200\text{nm}$.

Nous avons ensuite chauffé l'échantillon à 50°C et refait une mesure de fonction d'auto-corrélation. Dans cette expérience nous avons observé un plus fort nombre de fluctuations ce qui illustre la création d'associations d'éléments d'EC de très grosse taille.

Surnageant de la 3^{ème} centrifugation diluée 500000 fois Enfin nous avons dilué notre solution 'initiale' 500000 fois. Pour cette dernière dilution l'intensité récupérée lors

de l'expérience de DLS était nettement plus faible à cause de la très faible concentration de la solution. Cependant nous avons pu observer deux modes avec des rayons $R_{h,1} \simeq 120\text{nm}$ et $R_{h,2} \simeq 270\text{nm}$, ce qui est toujours nettement supérieur au R_g d'une molécule seule.

Ainsi, nous avons vu dans cette section que, quelle que soit la dilution de notre solution d'EC, nous ne pouvons pas observer de molécule simple et que nous sommes toujours confrontés à la présence d'associations d'EC de tailles comprises entre 100nm et 800nm ce qui est supérieur au R_g d'une chaîne de polymère seule.

Ces expériences de caractérisation (par microscopie ou DLS) soulignent que dans le cas de solutions d'EC nous sommes en présence d'éléments d'EC extrêmement polydisperses et à toutes les échelles, allant de la centaine de nanomètres à la centaine de micromètres.

3.4.4 Propriétés mécaniques

Nous avons ensuite étudié les propriétés mécaniques du gel d'EC obtenu après la première centrifugation au fond du tube par mesures des modules élastique G' et visqueux G'' (Figure 3.15).

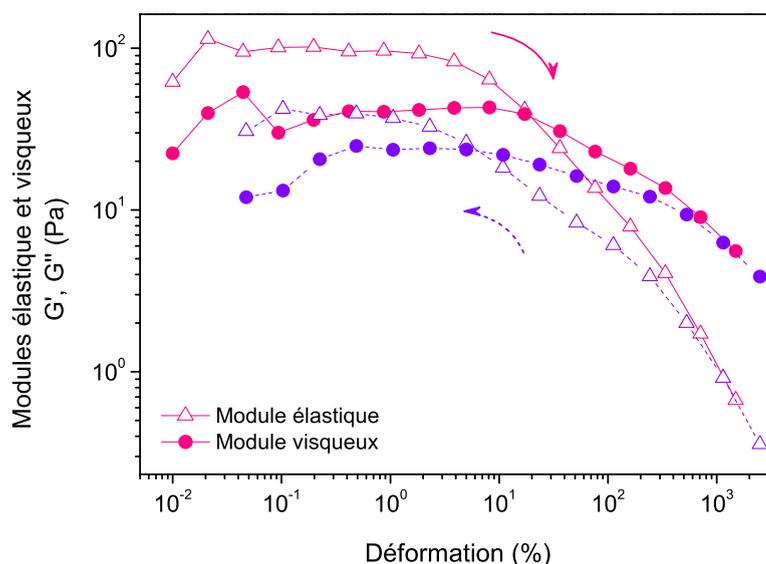


FIGURE 3.15 – Modules élastique et visqueux en fonction de la déformation (DSS) du fond du tube de la solution à 0.34% EC après la première centrifugation lorsqu'on applique une rampe de déformation croissante et décroissante, à vitesse angulaire constante $\omega = 0.5 \text{ s}^{-1}$.

Sur ce graphe nous constatons que notre gel est un fluide viscoélastique pour lequel le module élastique G' (ou module de conservation) est supérieur au module visqueux G'' (ou module de perte) pour les faibles déformations tandis que l'on observe une inversion de tendance pour des déformations supérieures à une déformation critique de l'ordre de 50 à 100%. Après ce seuil notre gel se comporte alors comme un fluide visqueux et coule.

Nous pouvons de plus remarquer une hystérésis (non superposition des courbes en descente et en montée) qui met en évidence l'évolution avec la déformation de notre matériau. Nous avons d'autre part étudié l'évolution temporelle des modules et n'avons pas constaté d'évolution nette de ces derniers avec le temps. Nous supposons donc ici que notre matériau évolue seulement avec la déformation.

En supposant que notre gel peut être comparé à un réseau de polymères enchevêtrés et en se plaçant dans la partie élastique de notre matériau (au plateau du module élastique G' pour les faibles déformations), nous pouvons calculer la distance critique ξ de la taille de maille du gel, i.e. entre deux enchevêtrements. En prenant ces hypothèses nous pouvons exprimer G' tel que :

$$G' \approx \frac{k_B T}{\xi^3} \quad (3.5)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, ξ est la distance entre deux chaînes de polymère enchevêtrées et N_e le nombre de chaînes enchevêtrées.

Dans le cas de notre gel d'EC nous avons $G' \simeq 100\text{Pa}$ ce qui donne un $\xi \approx 40\text{nm}$, ce qui est cohérent avec la valeur trouvée par Arvidson [3]. Cette distance critique, nettement inférieure aux tailles d'éléments d'EC obtenus par DLS, correspond à la distance entre deux réticulations entre chaînes de polymères. Cela signifie que l'échelle de taille récupérant la contrainte imposée au matériau coïncide avec la taille de maille du réseau de polymères d'EC (distance entre deux réticulations) et non avec la taille d'un agrégat seul. Nous pouvons donc en conclure que ces agrégats d'EC, mous et déformables, sont capables, lorsqu'ils sont présents sous forme de gel (concentration très élevée d'agrégats), de se coller et se comportent alors comme un réseau enchevêtré de polymère (voir Fig.3.16) et non comme la superposition ou la juxtaposition de divers plus gros éléments d'EC.



FIGURE 3.16 – Longueur d'enchevêtrement pour un réseau enchevêtré de polymère.

3.5 Hypothèses sur la structure des EC : présence d'agrégats polydisperses

3.5.1 Agrégats de structure semi-cristalline

Lors de la synthèse des EC par réaction d'éthérisation, la substitution des groupes hydrophobes se fait de façon statistique et il peut subsister, au sein d'une molécule d'éthers de cellulose, une petite quantité d'unités d'anhydroglucose non substituées. Ces segments non greffés et insolubles de la cellulose naturelle ont tendance à se regrouper pour reformer des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires afin de diminuer les interactions avec le solvant. Ces associations créent ainsi une structure de type semi-cristalline interpolymère jouant le rôle de réticulation.

Ces agrégats peuvent être comparés à un microgel¹ (voir Figure 3.17) en forme d'étoile, où les fibres micro-cristallines forment le coeur tandis que les branches hydrophobes, en contact avec le solvant, ont le rôle de chaînes flexibles (voir Figure 3.18) [69].

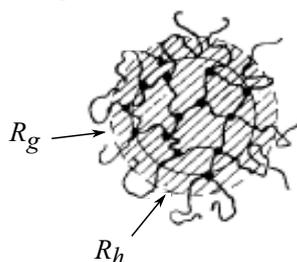


FIGURE 3.17 – Schéma d'un microgel de rayon de giration R_g et de rayon hydrodynamique (rayon de la sphère de solvant immobilisé) R_h

Schulz et al. ont décrit ces amas par un modèle d'agrégat de micelles avec franges (*aggregated fringed micelles*). Cette structure a été observée par Thuresson [77] en diffraction de rayon X sur une solution concentrée d'EC.

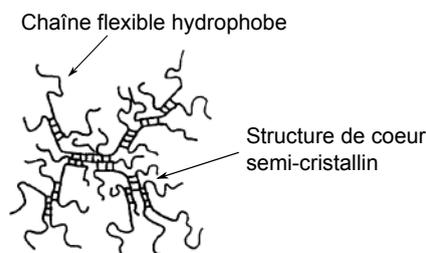


FIGURE 3.18 – Modèle d'agrégats d'éther de cellulose en forme d'étoile

Il est intéressant de noter que ce type d'associations a été observé lors de nos expériences de microscopie en lumière polarisée, pour les plus gros éléments provenant de

1. gel formé à partir d'un réseau de filaments microscopiques de polymère, de diamètre équivalent allant d'environ 0,1 à 100 μm

l'échantillon du fond du tube après la première centrifugation et pas pour les échantillons après la deuxième ou troisième centrifugation (voir 3.4.2), ce qui confirme l'existence de ce type d'agrégat et qu'ils correspondent aux plus gros éléments d'EC présent en solution.

3.5.2 Agrégats par interaction hydrophobe

Le deuxième type d'association résulte des groupements hydrophobes qui, bien qu'ils permettent la solvataion des molécules d'EC en solution, cherchent cependant à minimiser leur interaction avec l'eau en se regroupant afin de former, par association hydrophobe, des agrégats intermoléculaires hydrophobes qualifiés de '*lumps*' [77], ou 'superstructures' [17].

Ces associations hydrophobes seraient à l'origine de l'augmentation de la viscosité ainsi que de la gélification des solutions d'EC [77], [40].

3.5.3 Ajout de tensioactif

Certains auteurs ont étudié l'influence de l'addition de tensioactifs à une solutions d'éthers de cellulose. Comme nous avons pu le voir précédemment (voir section 3.3.3, p.63), il a été montré que les tensioactifs peuvent modifier les propriétés rhéologiques d'une solution d'EC. Ce phénomène surprenant peut s'expliquer par des interactions entre molécules de surfactant et d'éthers de cellulose qui présentent des groupements hydrophobes pouvant interagir avec le tensioactif.

Ainsi, lors de leur ajout dans une solution d'EC, les molécules de tensioactif vont préférentiellement se placer sur les chaînes pendantes hydrophobes du polymère. Selon la concentration en surfactant par rapport à la quantité d'agrégats d'EC, plusieurs cas de figures sont envisageables.

Si la concentration en tensioactifs est suffisamment faible, les associations hydrophobes seront brisées par la présence du surfactant et la viscosité diminuera [17]. A l'inverse, si on continue d'augmenter la concentration en tensioactifs, la viscosité de la solution va commencer à croître. En effet, lorsqu'on dépasse la concentration micellaire critique (*cmc*), les molécules de surfactants peuvent alors former des micelles. Cependant si la concentration reste trop faible, plusieurs chaînes hydrophobes peuvent être piégées dans une même micelle entraînant la formation de nouveaux agrégats ou renforçant les liens inter-polymères. Dans ce cas là, la viscosité de la solution devient supérieure à celle de la solution initiale sans tensioactif.

Enfin, si l'on augmente encore la concentration en surfactant, jusqu'à dépasser une autre valeur critique, chaque groupement hydrophobe des molécules d'EC sera entouré d'une micelle de tensioactif, brisant ainsi les interactions hydrophobes intermoléculaires et laissant les molécules de polymères libres [76]. Cette rupture des agrégats conduit alors à une diminution de la viscosité comme nous avons pu l'observer sur la Figure 3.8 pour une concentration en SDS supérieure à 10mmol/L.

La Figure 3.19 résume ces changements structurels des agrégats d'EC en présence de surfactants.

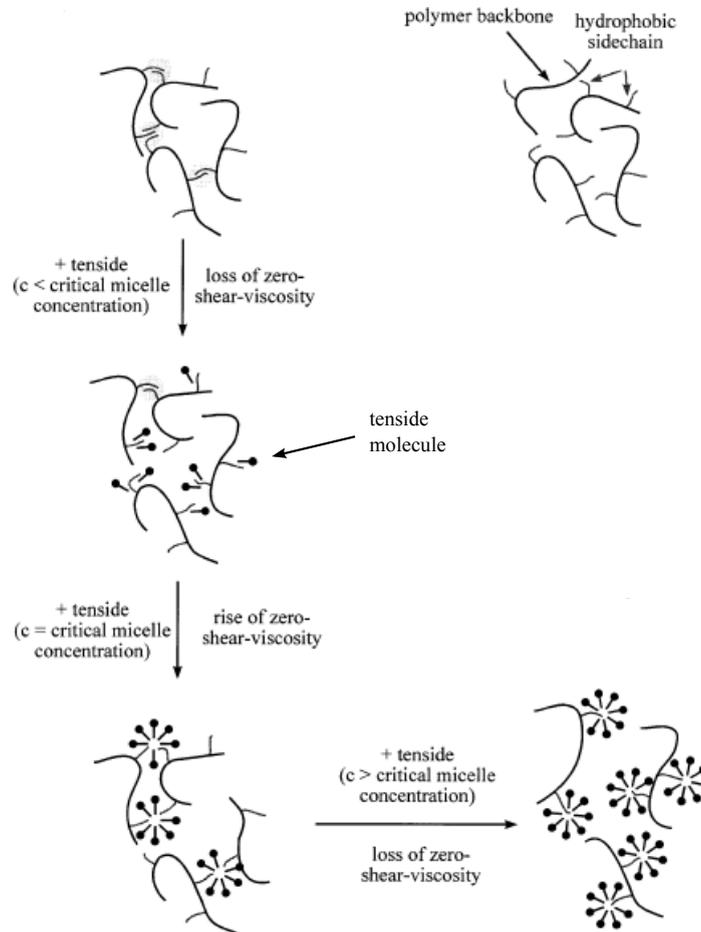


FIGURE 3.19 – Représentation schématique des interactions moléculaires entre les EC et des molécules de tensioactif. [17]

Cet impact des tensioactifs sur la structure des agrégats d'EC permet donc d'expliquer les résultats obtenus en filtration (voir section 3.3.3). En effet, lors d'ajout suffisant de surfactant ($c \gg cmc$) les agrégats hydrophobes se brisent grâce à l'écrantage par les molécules de tensioactifs des groupements hydrophobes des chaînes flexibles. Cela entraîne une diminution de la taille des agrégats qui, dans un premier temps impacte directement la viscosité et confirme l'importance des agrégats de type hydrophobe dans l'augmentation de la viscosité. Cette rupture des agrégats hydrophobes impacte aussi la fraction de fluide sorti des essais de filtration. Cela montre que le nombre et la taille des agrégats jouent un rôle essentiel sur la viscosité de la solution ainsi que dans le processus de filtration.

3.5.4 Agrégats et solubilisation des EC

Dans cette partie nous verrons que l'entropie, et donc le désordre, d'une solution favorise la création d'agrégats.

La solubilisation de polymères en solution est gouvernée par l'enthalpie libre, notée ΔG et pouvant s'écrire sous la forme 2 termes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.6)$$

où ΔH est l'enthalpie de mélange, ΔS l'entropie de mélange et T la température.

La solubilisation des molécules est possible si et seulement si $\Delta G \leq 0$ i.e. $\Delta H \leq T\Delta S$

L'enthalpie de mélange ΔH prend en compte l'énergie d'interaction de paire monomère-monomère, monomère-solvant et solvant-solvant. Pour solvater les molécules de polymères, l'énergie monomère-solvant doit être supérieure aux deux autres énergies de paire.

L'entropie de mélange ΔS est une mesure du désordre et est d'autant plus élevée que le nombre de conformations du polymère est important. Le calcul de l'entropie de mélange a été effectué par Flory et Huggins (Flory, 1953) par l'intermédiaire du réseau de Flory-Huggins représentant le polymère en solution :

$$\Delta S = k [\ln(W_{polymère}) - \ln(W_{solvant})] \quad (3.7)$$

où $W_{polymère}$ et $W_{solvant}$ indiquent le nombre de possibilités pour répartir les molécules de polymère et solvant dans le réseau considéré.

Ainsi, plus $W_{polymère}$ et $W_{solvant}$ sont important, plus ΔS sera élevé et plus la dissolution sera favorisée.

Burchard [13] a récemment montré qu'une approche enthalpique n'est pas suffisante pour expliquer la solubilisation des dérivés de la cellulose et que l'entropie joue, elle aussi, un rôle important. La solubilité des éthers de cellulose est possible grâce aux groupements hydrophobes greffés au squelette mais reste réduite. L'enthalpie libre étant constante pour une solution d'EC donnée, la solubilisation des molécules est d'autant plus favorisée que l'entropie de mélange est élevée. Ainsi, le seul moyen pour ces molécules de se solubiliser est d'augmenter leur entropie, i.e. le désordre. Ceci est possible grâce à la formation d'agrégats qui augmentent le nombre de conformations et le désordre.

En effet, une seule molécule en solution n'a que très peu de degré de liberté et donc une entropie trop faible pour se solvater. A l'inverse, l'association de plusieurs molécules et la formation d'agrégats permet de créer une plus grande quantité de chaînes flexibles, d'accroître le nombre de conformations possibles et donc le degré de liberté d'un amas et ainsi d'augmenter l'entropie de mélange. On parle ici de solubilisation colloïdale, i.e. d'agrégats, et non moléculaire. Il serait même possible d'étendre le raisonnement jusqu'à dire que la taille des agrégats est gouvernée par ΔS et donc par la solubilisation [13].

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons pu mettre en évidence que les solutions d'éthers de cellulose sont composées d'agrégats polydisperses. Leur accumulation sur la toile de tamis serait à l'origine du phénomène de coincement observé en filtration. Cette très forte polydispersité a d'autre part été constatée à toutes les échelles :

i) aux plus petites échelles (de l'ordre du nanomètre) les molécules simples n'ont pas pu être observées malgré les nombreuses dilutions. Seules des associations de molécules (agrégats de l'ordre de quelques centaines de nm) ont pu être mis en évidence ;

ii) les agrégats intermédiaires formés principalement par association hydrophobe seraient à l'origine de l'augmentation de la viscosité comme le montre la nette diminution de viscosité de la solution lors de l'ajout de tensioactif ;

iii) les plus gros agrégats de l'ordre de $100\mu\text{m}$ de diamètre présentent une structure semi-cristalline provenant de la cellulose naturelle.

Enfin, nous avons vu que ces agrégats sont mous et déformables ce qui joue un rôle dans les phénomènes d'obstruction et de décoincement des pores dans les essais de filtration comme nous le verrons dans le chapitre suivant, Chapitre 4.

Chapitre 4

Filtration à travers un tamis

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.1 | Etat de l'art | 80 |
| 4.1.1 | Jamming de suspension de sphères dures | 80 |
| 4.2 | Filtration de fluides modèles | 81 |
| 4.2.1 | Huile | 81 |
| 4.2.2 | Suspension de sphères dures | 83 |
| 4.2.3 | Solutions de microgels | 84 |
| 4.2.3.1 | Microgels d'alginate | 84 |
| 4.2.3.2 | Polymères Super-absorbants | 86 |
| 4.3 | Filtration de solution d'EC | 89 |
| 4.3.1 | Impact de la taille de maille de tamis | 91 |
| 4.3.2 | Impact de la concentration | 91 |
| 4.3.3 | Impact de la hauteur initiale | 94 |
| 4.3.4 | Influence de la pression imposée | 96 |
| 4.4 | Modèle statistique de filtration | 98 |
| 4.4.1 | Présentation du modèle | 99 |
| 4.4.2 | Comparaison du modèle avec les expériences | 102 |
| 4.4.2.1 | Calcul de la hauteur de billes accumulées | 102 |
| | Sphères dures | 102 |
| | Microgels d'alginate | 104 |
| 4.4.2.2 | Détermination du rayon des particules | 104 |
| | Pour les particules de SAP | 105 |
| | Pour les agrégats d'EC | 105 |
| | Conclusion du chapitre | 107 |

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement de solutions d'éther de cellulose lors de leur écoulement sous gravité à travers un milieu poreux simplifié. Pour cela nous avons réalisé des tests de filtration à travers un tamis. La procédure expérimentale utilisée dans l'ensemble de ce chapitre est décrite à la page 44 du Chapitre 2.

4.1 Etat de l'art

Nous avons vu dans le chapitre précédent que nos solutions d'EC, très différentes des solutions de polymères usuelles, peuvent être vues comme des suspensions d'agrégats d'EC. L'étude de l'écoulement d'une solution d'EC à travers un tamis peut donc être comparée au passage d'une suspension colloïdale à travers un milieu poreux ou plus simplement à travers une restriction.

Dans cette première partie nous détaillerons donc les précédents travaux de la littérature réalisés sur le coincement (ou 'jamming') de suspensions concentrées lors de leur passage à travers un interstice.

4.1.1 Jamming de suspension de sphères dures

Le passage de suspensions plus ou moins concentrées à travers un orifice, une membrane ou un milieu poreux est un procédé très utilisé en industrie pour purifier, filtrer, séparer ou traiter des fluides. Cet effet de filtration pour des particules suspendues dans une liquide est un sujet très étudié.

Dans le cas de suspensions de sphères dures nous pouvons distinguer deux types de filtration.

Le premier type correspond à la filtration classique qui consiste à séparer les constituants de notre suspension (phase liquide et phase solide) à travers un milieu poreux. L'utilisation d'un filtre permet alors de retenir les particules de la suspension qui sont plus grosses que les trous du filtre (porosité). Ce type de filtration grâce à l'utilisation de membranes est très utilisé dans l'industrie agro-alimentaire ou pour la purification et le traitement de fluides. Le liquide ayant subi la filtration est nommé filtrat tandis que la partie du fluide qui est passée à travers le filtre est appelé résidu. Ce phénomène de filtration peut poser des problèmes majeurs comme l'encrassement des membranes [5]. En effet, le colmatage du filtre entraîne la formation d'un gâteau sur ce dernier qui devient alors lui-même un élément filtrant mais peut aussi modifier les propriétés du filtre ou pire, le boucher totalement. Il est alors nécessaire de mieux comprendre ce phénomène afin d'étudier son irréversibilité ou non [23]. Ce processus de filtration a souvent lieu pour de faibles fractions volumiques.

Dans le cas de fractions volumiques plus élevées, il a été constaté que, comme pour les systèmes granulaires, des particules de taille nettement inférieure à celle du trou peuvent bloquer l'orifice en formant un pont, qui s'apparente à l'effet de voûte dans les milieux granulaires. En effet, des études réalisées par Haw et al. [31] ont montré l'apparition du phénomène de coincement lors du passage de suspensions concentrées de sphères dures à travers une restriction de taille supérieure au diamètre des particules. Ce système est comparé à un système à deux-fluides où les particules, telles un milieu granulaire, se

coincement pour former un pont solide résistant au gradient de pression imposé, tandis que le fluide, qui reste liquide continue à s'écouler à travers les pores formés par l'accumulation des colloïdes. Cette structure de pont n'est pas toujours définitive et peut se briser et se reformer selon la concentration volumique de la suspension ainsi que le gradient de pression imposé. Dans certains cas et pour certaines géométries l'apparition d'un ou plusieurs vortex peut provoquer une brisure définitive du pont [14].

Ces différentes études restent très phénoménologiques et peu de travaux proposent un modèle permettant d'expliquer ce phénomène. Roussel et al. [65] ont développé un modèle statistique permettant de définir la probabilité de formation d'un pont pour une suspension de sphères dures dans un fluide Newtonien ou à seuil en fonction de la fraction volumique. Récemment, Jenkins et al. [35] ont étudié la structure / géométrie des ponts formés par des colloïdes en suspension dans un fluide sous l'effet de la sédimentation.

4.2 Filtration de fluides modèles

Afin de mieux comprendre ce phénomène de filtration d'une solution d'EC à travers un milieu poreux simplifié, ici un tamis, nous avons, dans un premier temps, étudié l'écoulement de fluides modèles tels que de l'huile et des suspensions de sphères dures.

4.2.1 Huile

Nous avons ici utilisé une huile de même viscosité que notre solution d'EC de référence, à 0.34% MH100000, soit une viscosité d'environ 65mPa.s (voir Figure 3.2).

La courbe typique de filtration de l'huile est montrée sur la Figure 4.1.

Dans le cas de notre fluide Newtonien, nous constatons que le fluide passe lentement à travers le tamis comme le montre la lente augmentation de $1 - WR$ jusqu'à atteindre une fraction finale de fluide sorti égale à environ 100%. Tout le fluide passe donc progressivement à travers le tamis.

Pour un fluide Newtonien simple, il est possible de prédire la masse de fluide passant à travers un milieu poreux en fonction du temps en utilisant la loi de Darcy :

$$v_{fluide} = \frac{k}{\eta} \cdot \frac{\Delta p}{H} \quad (4.1)$$

où $\Delta p/H$ est le gradient de pression au sein du milieu poreux, dans notre cas le tamis ; η la viscosité du fluide ; et k la perméabilité du milieu poreux que l'on définit grâce au modèle de tubes capillaires comme $k = \epsilon r^2/8$ avec $\epsilon = N\pi r^2/S$ où N et r sont respectivement le nombre et le rayon des pores du tamis.

Dans le cas de nos expériences de filtration, la pression imposée au dessus du tamis est gouvernée par la hauteur du fluide et varie donc dans le temps au fur et à mesure que l'huile coule à travers le tamis. Nous pouvons donc exprimer Δp de la manière suivante :

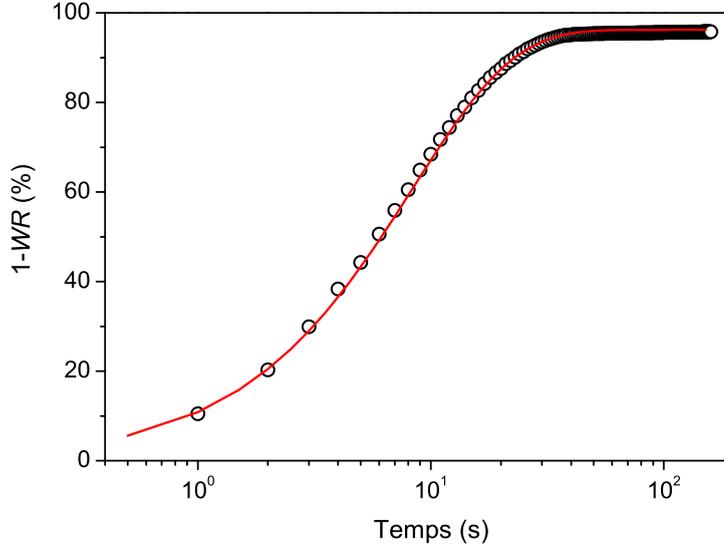


FIGURE 4.1 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour un fluide simple Newtonien, l'huile, à travers un tamis de $80\mu\text{m}$ pour une hauteur initiale de 10cm. Les symboles vides représentent les données expérimentales tandis que la courbe rouge symbolise la simulation théorique.

$$\Delta p = \rho g \left(h_0 - \frac{m_{outlet}}{\rho \cdot S} \right)$$

où ρ est la masse volumique du fluide, g la pesanteur, h_0 la hauteur initiale de fluide, et S la surface du tamis.

Nous pouvons d'autre part exprimer la vitesse du fluide en fonction du débit massique ce qui nous donne :

$$v_{fluide} = \frac{1}{\rho \cdot S} \frac{dm_{outlet}}{dt}$$

Nous obtenons ainsi l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dm_{outlet}}{dt} = \frac{kS}{\eta H} \rho^2 g \left(h_0 - \frac{m_{outlet}}{\rho S} \right) \quad (4.2)$$

Nous nous servons ensuite de cette dernière équation pour simuler le comportement de l'huile en la discrétisant, ce qui donne :

$$m_{i+1} = m_i + \frac{kS}{\eta H} \rho^2 g \left(h_0 - \frac{m_i}{\rho S} \right) \cdot dt \quad (4.3)$$

La courbe théorique obtenue par cette méthode pour de l'huile de tournesol à travers un tamis de $80\mu\text{m}$ (d'épaisseur de fil $55\mu\text{m}$) est tracée en rouge sur la Figure 4.1.

Nous observons une très bonne superposition de cette courbe avec nos données expérimentales. Cela montre donc que le passage d'un fluide simple Newtonien est gouverné par la loi de Darcy.

4.2.2 Suspension de sphères dures

Avant de regarder ce qu'il se passe dans le cas de solutions d'éthers de cellulose qui sont constituées d'agrégats polydisperses d'EC (voir Chapitre 3) nous allons étudier le comportement (voir 31).

Les résultats de filtration pour des suspensions de sphères dures constituées de billes de polystyrène (PS) dans de l'huile silicone à différentes concentrations volumiques en billes sont détaillés sur les graphes de la Figure 4.2 donnant la fraction de fluide sorti en fonction du temps.

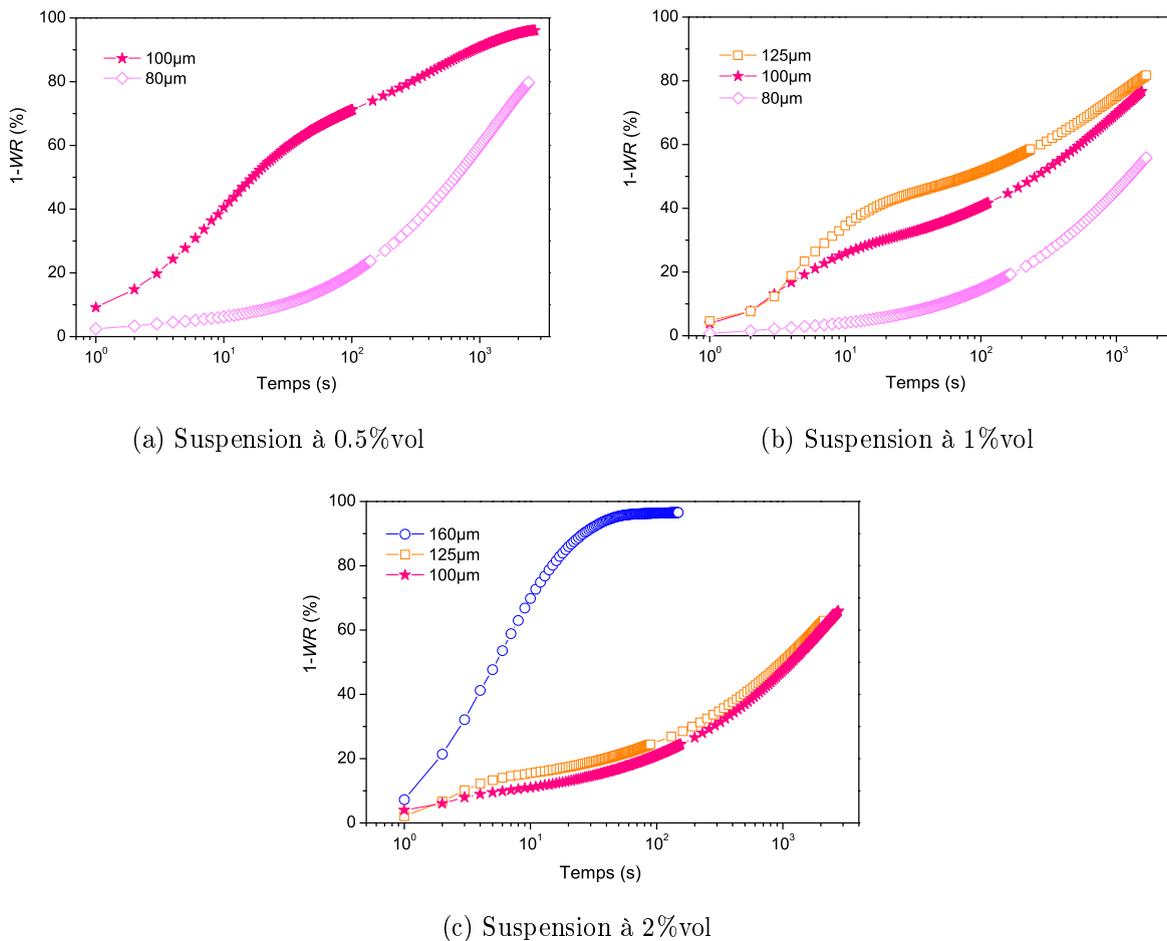


FIGURE 4.2 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour des suspensions de billes de PS $80\mu\text{m}$ dans de l'huile silicone à travers différents tamis pour une hauteur initiale de 9 cm

Sur ces différents graphes, nous pouvons voir qu'il existe trois types de courbes.

- Le premier type correspond aux tests de filtration effectués avec un tamis de $80\mu\text{m}$, taille de nos particules. Dans ce cas là, la fraction de fluide sorti augmente très légèrement pendant les premières secondes de l'expérience puis, après une vingtaine de seconde croit rapidement jusqu'à atteindre, aux temps longs, une fraction finale

de 100%. Ici toutes nos billes de PS de diamètre $80\mu\text{m}$ sont retenues par le tamis et s'accumulent dans les premiers instants du test de filtration pour former sur la toile de tamis une couche de sphères dures. Après quelques secondes, le fluide de la suspension doit alors, lors de son écoulement sous gravité à travers le tamis, traverser ce nouveau milieu poreux constitué de billes de PS.

- Dans le cas d'un tamis de taille de maille élevé (supérieure à $160\mu\text{m}$) toute la suspension (billes et fluide) passe à travers le tamis et la fraction de fluide sorti atteint rapidement les 100% attendu : aucune bille n'est retenue sur le tamis.
- Enfin, pour des tamis intermédiaires, de tailles de maille comprises entre 100 et $125\mu\text{m}$, nous observons un comportement un peu particulier. En effet, nous constatons un premier régime, de quelques secondes à quelques dizaines de secondes selon la concentration en particules, pendant lequel la suspension passe rapidement à travers le tamis, puis le flux diminue : les billes ont alors commencé à boucher le tamis (phénomène de 'jamming'). Cette formation d'une couche (plus ou moins fine) de particules sur la toile de tamis entraîne un ralentissement du flux et l'apparition d'un plateau de $1 - WR$. Nous reviendrons sur la relation entre l'accumulation des billes sur la toile de tamis et l'apparition d'un plateau de $1 - WR$ dans la section 4.4.2.1 (page 102). Une fois les sphères dures empilées, la fraction de fluide sorti réaugmente significativement avec le temps : tandis que les billes s'accumulent sur le tamis, l'huile de la suspension continue à passer à travers le nouveau milieu poreux constitué d'un empilement de billes, jusqu'à atteindre aux temps longs une fraction finale proche de 100% lorsque tout le fluide s'est écoulé.

Ainsi, dans le cas d'une suspension de sphères dures passant à travers un tamis (ou plus largement un filtre) nous constatons un phénomène de jamming (ou 'clogging'¹) des particules, pour des particules de diamètre inférieur à la taille des pores du tamis. En effet, les billes vont se coincer au dessus du tamis en formant des ponts et empêcher le reste des particules de passer. Cependant, ce jamming de particules, avec la création d'une couche de sphères dures, ne permet pas d'arrêter totalement le flux du fluide suspendant et ce dernier continue à passer à travers le nouveau milieu poreux, constitué des sphères dures accumulées, jusqu'à épuisement du fluide.

4.2.3 Solutions de microgels

Dans cette partie, nous poursuivons notre analyse des tests de filtration en étudiant maintenant des suspensions de sphères molles. Pour cela, nous utilisons différentes solutions de microgels détaillées dans la partie 2.1.2.4, p. 31.

4.2.3.1 Microgels d'alginate

Les résultats des tests de filtration pour une solution de microgels d'alginate de diamètre environ égal à $100\text{-}300\mu\text{m}$ (description de la synthèse p.33) à 4%vol sont reportés dans la Figure 4.3.

1. coincement ou jamming définitif des particules suspendues dans un fluide à un instant t quelque

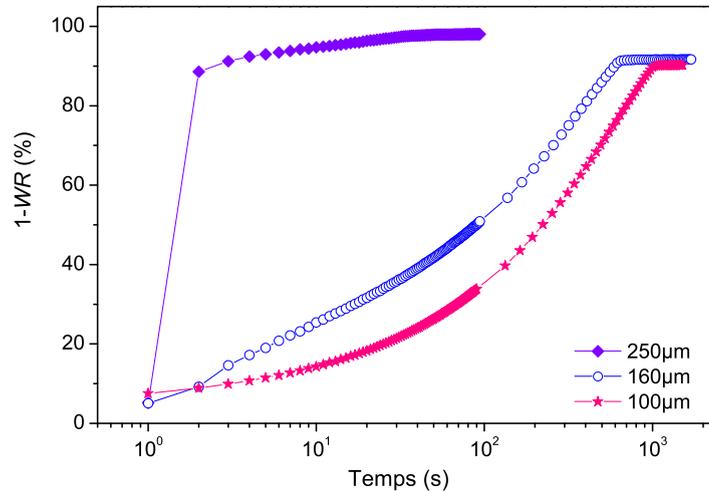


FIGURE 4.3 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour une solution de microgels d'alginate à 4%vol pour différents tamis et une hauteur initiale de 10 cm.

Dans le cas de ces microgels d'alginate, nous pouvons voir que pour un tamis de $100\mu\text{m}$ (de taille de maille inférieure au diamètre des microgels), nous obtenons une courbe similaire à celles observées pour la suspension de sphères dures pour un tamis de $80\mu\text{m}$: pendant les 10 premières secondes la fraction de fluide sorti ne croît que très légèrement puis augmente ensuite de façon significative jusqu'à atteindre une valeur finale proche de 100% après seulement une quinzaine de minutes. Comme précédemment, les microgels d'alginate restent bloqués par le tamis et forment progressivement une couche de microgels à travers laquelle le fluide doit alors passer.

Pour un tamis intermédiaire ($160\mu\text{m}$), nous observons une faible augmentation de $1 - WR$ avant un léger ralentissement dans les alentours de 6-7 secondes puis la fraction de fluide augmente très rapidement à nouveau. Cette courbe, bien qu'assez similaire à celles obtenues dans le cas des suspensions de sphères dures, ne fait pas apparaître de plateau aux temps courts correspondant à l'accumulation des particules sur le tamis. Cependant, à la fin de l'expérience nous constatons la présence d'une couche assez épaisse, 5-6mm, de microgels. Cette absence de plateau aux temps courts peut s'expliquer par la forte perméabilité des microgels qui, malgré leur accumulation sur la toile de tamis, laisse relativement bien passer l'eau et ne permet pas de fortement ralentir l'écoulement.

Enfin, si nous regardons attentivement la courbe correspondant au tamis de $250\mu\text{m}$ nous pouvons apercevoir qu'après la très forte augmentation de $1 - WR$ (de 0 à 90% en 1 seconde), la fraction de fluide sorti n'atteint pas tout de suite les 100% mais semble augmenter lentement de 90 à 100%, valeur atteinte après 40 secondes. Si nous observons la toile de tamis à la fin de l'expérience, nous constatons la présence d'une couche de microgels d'une hauteur de 1mm environ.

part au sein du milieu poreux

Ainsi, dans le cas d'une solution de microgels d'alginate, suspension dite de sphères molles, nous constatons la présence de deux effets cumulés :

i) la création, comme dans le cas de la suspension de sphères dures, d'un milieu poreux constitué de particules sphériques de microgels à travers lequel la solution (ou plus exactement le fluide suspendant, ici l'eau) doit passer pour continuer à s'écouler ;

ii) la perméabilité élevée des microgels qui permet le passage du fluide suspendant dans les microgels, ce qui accélère nettement le passage de l'eau à travers le tamis et la couche de microgels formée par l'accumulation de ces derniers (voir Figure 4.4). Contrairement au cas des sphères dures, cette perméabilité des microgels permet ainsi d'expliquer l'absence de plateau aux temps courts. En effet, dans le cas des microgels d'alginate de forte perméabilité, bien que les sphères commencent à s'accumuler sur le tamis et à former un nouveau milieu poreux, le fluide suspendant continue à couler en traversant les microgels ce qui ne permet pas d'observer de net ralentissement du flux et explique donc l'absence de plateau.

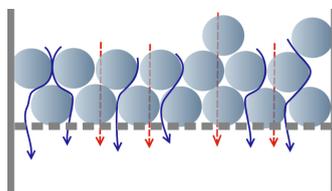


FIGURE 4.4 – Schéma de l'effet filtration lors de l'écoulement d'une suspension de microgels d'alginate à travers un tamis. Les flèches bleues symbolisent le fluide passant entre les particules de microgels tandis que les flèches rouges pointillées représentent la solution passant dans les microgels.

4.2.3.2 Polymères Super-absorbants

Nous avons enfin étudié le comportement de solutions de polymères super-absorbants (SAP). La préparation de ces solutions est détaillée à la page 31. Les résultats pour différentes concentrations en SAP ainsi que pour différentes tailles de microgels sont détaillés dans les Figures 4.5 et 4.6. Il est intéressant de rappeler que la taille de ces polymères est gouvernée par la quantité de sel en solution : en effet, la taille des microgels diminue avec l'ajout de sel par pression osmotique (voir explication dans la partie 2.1.2.4).

Regardons dans un premier temps les courbes de la Figure 4.5. De manière générale et contrairement à ce que nous avons pu observer précédemment dans le cas de suspensions de sphères dures (billes de PS) ou molles (microgels d'alginate) nous constatons une rapide augmentation de la fraction de fluide sorti dans les premiers instants de l'expérience puis le flux diminue très fortement pour atteindre un plateau dès une dizaine de secondes. Cette valeur du plateau augmente avec la taille de tamis utilisé. En effet, plus la taille de maille est grande, plus la quantité de fluide nécessaire pour boucher les pores du tamis sera importante. Enfin, si le tamis dépasse une valeur critique d_{crit} , nous constatons que la fraction de fluide sorti atteint sa valeur finale de 100% en très peu de temps.

D'autre part, nous pouvons voir qu'en ajoutant du sel (NaCl) i.e. en diminuant la taille des microgels (Figure (b)) les tamis mis en jeu sont de taille inférieure.

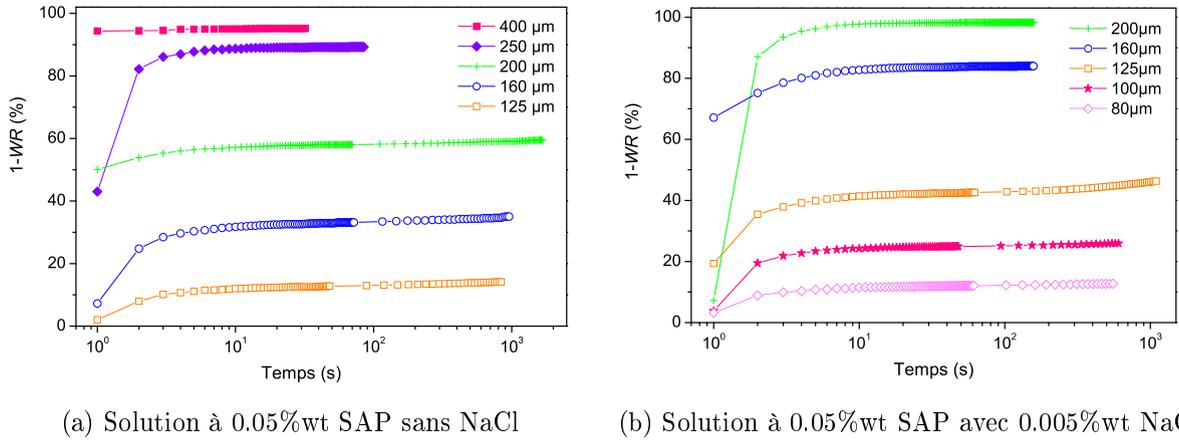


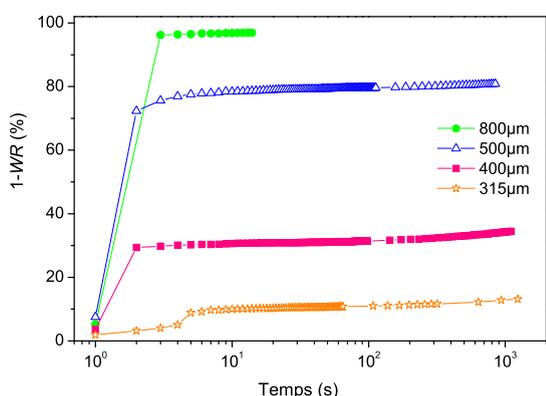
FIGURE 4.5 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour une solution de superabsorbants à 0.05%wt avec ou sans NaCl à travers différents tamis pour une hauteur initiale de 10 cm

Pour une solution en SAP deux fois plus concentrée (voir Figure 4.6) nous observons les mêmes tendances avec cette fois des tamis de taille de maille supérieure. En effet, pour un même tamis, lorsqu'une solution coule à travers les pores du tamis, ces derniers se boucheront d'autant plus vite et la fraction finale de fluide sera donc d'autant plus petite (quantité de fluide restant sur le tamis d'autant plus grande) que la solution sera concentrée : par exemple pour un tamis de 400 μm nous avons $1 - WR \simeq 95\%$ pour la solution à 0.05%wt sans sel contre $1 - WR \simeq 30\%$ pour la solution à 0.1%wt sans sel.

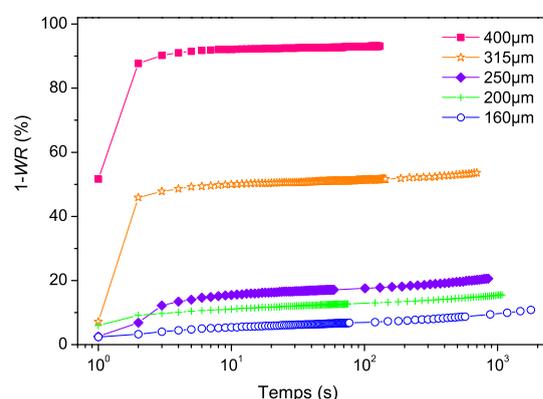
Ici, à l'inverse de ce que nous avons vu avec les microgels d'alginate, la présence de plateaux sur les courbes de $1 - WR$ en fonction du temps illustre le fait que les microgels de SAP s'accumulent sur la toile de tamis et la bouche complètement empêchant ainsi le fluide restant (se trouvant au dessus du tamis au moment du coincement) de s'écouler entre ou à travers les microgels. Cela suppose donc que nous sommes en présence de particules non sphériques, déformables et denses, i.e. de très faible perméabilité, permettant de colmater totalement les trous du tamis.

A partir de ces graphes $1 - WR = f(t)$ il nous est possible de reporter la valeur du plateau (fraction finale de fluide sorti) en fonction de la taille de maille de tamis pour les différentes solutions. Les Figures 4.7 et 4.8 représentent donc la fraction de fluide sorti au plateau en fonction de la taille de maille de tamis pour différentes solutions de SAP.

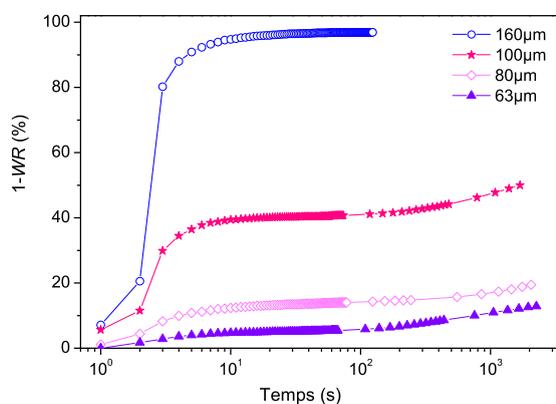
Grâce à cette représentation nous pouvons remarquer, pour chaque solution de SAP, la présence d'une taille critique de tamis au dessus de laquelle tout le fluide passe à travers le tamis et en dessous de laquelle il y a coincement des particules ce qui génère le blocage complet de la solution. Cette taille critique de tamis d_{crit} varie avec la concentration et la taille des microgels. En effet, d_{crit} diminue avec le diamètre des particules et avec la concentration de la solution : d_{crit} augmente d'un facteur 2 lorsque la concentration en SAP est multipliée par deux. Cette valeur critique d_{crit} est donc un paramètre permettant



(a) Solution à 0.1%wt SAP sans NaCl



(b) Solution à 0.1%wt SAP avec 0.005%wt NaCl



(c) Solution à 0.1%wt SAP avec 0.01%wt NaCl

FIGURE 4.6 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour une solution de superabsorbants à 0.1%wt avec ou sans NaCl à travers différents tamis pour une hauteur initiale de 10 cm

de caractériser la capacité de coincement ('jamming') de notre solution. Plus cette valeur est élevée et plus notre solution coincera facilement et rapidement.

Ces molécules dites modèles ont donc la capacité de colmater les pores du tamis en retenant le fluide au dessus. Cependant, l'un des inconvénients majeurs de ces polymères est que nous ne connaissons pas réellement leur taille ainsi que leur distribution de taille. Il nous est donc impossible d'en tirer des informations précises quand à la relation taille critique de tamis - taille/polydispersité des particules molles. Il nous est cependant possible d'estimer la taille de ces polymères en utilisant le modèle statistique, détaillé plus loin dans la section 4.4.2.2, en faisant l'hypothèse que les particules de SAP sont de taille uniforme.

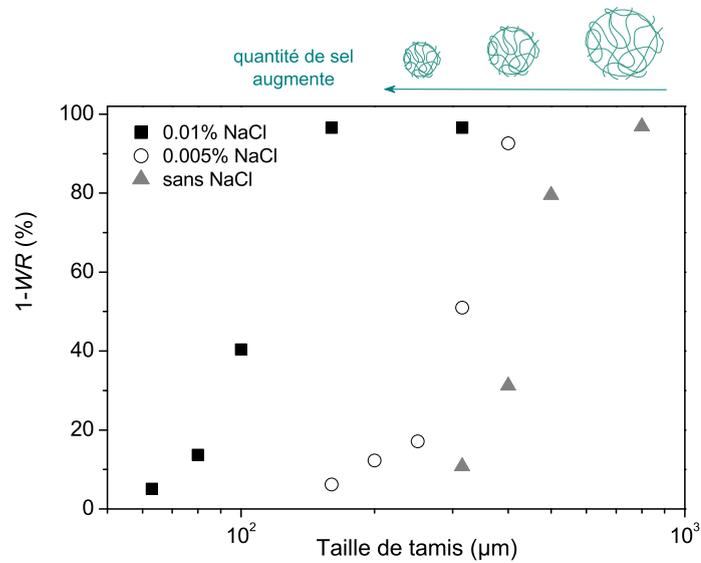


FIGURE 4.7 – Fraction finale de fluide sorti en fonction de la taille de maille de tamis pour une solution de superabsorbants à 0.1%wt avec ajout de NaCl et pour une hauteur initiale de 10 cm.

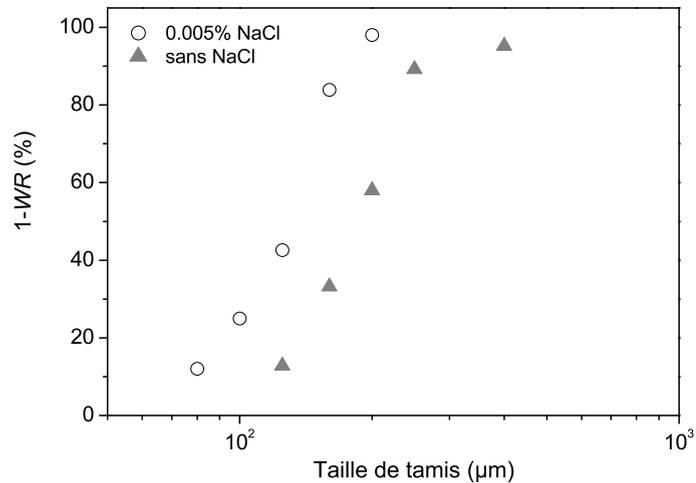


FIGURE 4.8 – Fraction finale de fluide sorti en fonction de la taille de maille de tamis pour une solution de super-absorbants à 0.05%wt avec ajout de NaCl et pour une hauteur initiale de 10 cm.

4.3 Filtration de solution d'EC

Après l'étude de ces fluides modèles, nous allons maintenant étudier le comportement de solutions d'éthers de cellulose. Nous nous concentrerons dans cette partie sur les éthers

de cellulose Tylose MH 100000. Les solutions d'EC sont préparées comme décrit à la page 28.

Toutes les expériences de filtration pour une concentration donnée ont été faite avec le même solution.

Afin de ne pas perdre trop de solution, après chaque expérience nous avons réutilisé le solution non filtrée (i.e. restant au dessus du tamis) pour le test suivant en complétant avec de la solution neuve. Les tamis et la colonne sont bien sûr nettoyés après chaque essai. Nous avons vérifié la reproductibilité des tests de filtration en utilisant ce protocole, voir Figure 4.9.

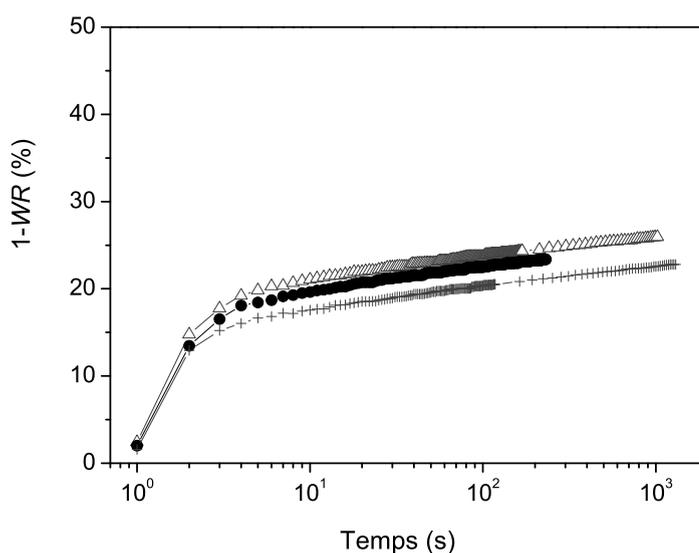


FIGURE 4.9 – Différents tests de filtration pour une même solution à 0.17%wt MH100000 en réutilisant la solution non filtrée du test précédent, à travers un tamis de $63\mu\text{m}$ pour une hauteur initiale de 10 cm.

Ces résultats confirment la bonne reproductibilité de nos mesures avec une erreur inférieure à 7%. Par la suite nous nous servirons donc de ce protocole et réutiliserons la solution non filtrée des précédents essais pour le test de filtration suivant.

Si nous regardons l'allure de la courbe de filtration obtenue dans le cas des EC (Figure 4.9) nous voyons que, comme pour les solutions de SAP, la solution passe rapidement à travers le tamis pendant quelques secondes puis le flux diminue jusqu'à s'arrêter complètement tandis qu'une quantité plus ou moins importante de fluide reste au dessus du tamis.

Les photos de la Figure 4.10 prises pour un test de filtration avec une solution à 0.34% d'EC à travers un tamis de $63\mu\text{m}$ représentent les premiers instants (Figure (a)) de l'expérience quand le fluide passe rapidement à travers le tamis et l'instant final lorsque la solution s'est arrêtée de couler et qu'une importante quantité de fluide reste au dessus du tamis (Figure (b)). La solution a été colorée avec de l'encre bleue afin d'obtenir une meilleure visualisation.

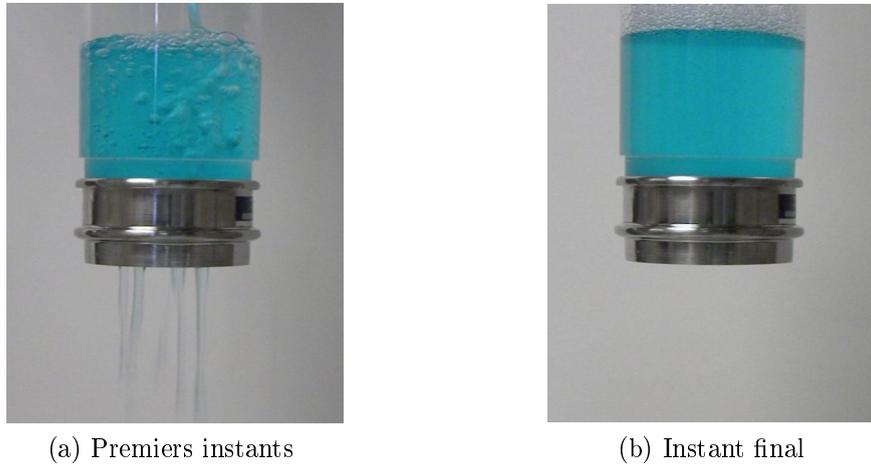


FIGURE 4.10 – Photo de l’instant initial et final d’une expérience de filtration pour une solution d’EC à 0.34% à travers un tamis de $63\mu\text{m}$. La solution est colorée en bleue (à l’encre) pour une meilleure visualisation

Sur ces images nous voyons donc bien qu’à la fin de l’expérience la solution ne coule plus à travers le tamis tandis qu’il reste une importante quantité de liquide au dessus du tamis.

4.3.1 Impact de la taille de maille de tamis

Nous avons ensuite étudié l’impact de la taille de maille de tamis. Pour cela nous avons réalisé des expériences de filtration avec une même solution à 0.34% MH 100000 pour différents tamis. Les valeurs de fraction de fluide sorti en fonction du temps sont tracées dans la Figure 4.11.

Pour une gamme de tamis compris entre 20 et $160\mu\text{m}$ nous obtenons des courbes d’allure similaire aux courbes obtenues pour nos solutions de SAP : nous constatons tout d’abord une augmentation rapide de la fraction de fluide sorti dans les premiers instants, puis un ralentissement du flux avant d’atteindre finalement une valeur plateau pour laquelle la solution s’arrête de couler. En outre, cette valeur finale de $1 - WR$ augmente avec la taille de tamis.

Nous pouvons donc voir, que comme pour les SAP les agrégats d’EC s’accumulent sur le tamis petit à petit dans les premiers instants de l’expérience et forment ainsi une couche imperméable d’agrégats d’EC qui bloque alors le reste de la solution. De cette manière, plus la taille de maille de tamis est petite, plus le coincement des agrégats est rapide, plus la hauteur de fluide restant au dessus du tamis est importante et plus $1 - WR$ est faible.

4.3.2 Impact de la concentration

Nous avons ensuite étudié l’influence de la concentration en EC. Pour cela, nous avons effectué les expériences de filtration avec trois autres solutions à 0.08 ; 0.17 et 0.68% en

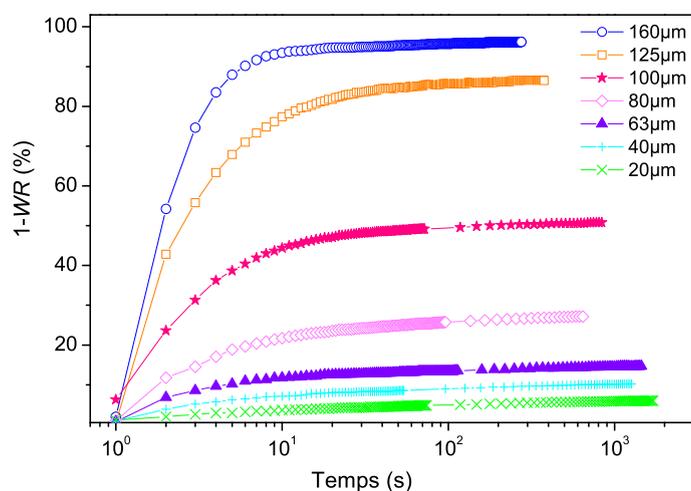


FIGURE 4.11 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour une solution à 0.34%wt MH100000 à travers différents tamis pour une hauteur initiale de 10 cm.

MH 100000.

Les résultats de filtration pour ces différentes solutions sont présentés dans la Figure 4.12.

Sur ces graphiques, nous constatons dans un premier temps un comportement un peu particulier pour la solution la moins concentrée (à 0.08%wt). En effet, sur le graphique (a) nous pouvons voir que, dans ce cas précis, la fraction de fluide sorti n'atteint pas réellement de plateau mais présente juste un changement de pente avec une deuxième pente plus faible que la première. Il semblerait que la couche d'EC ne soit pas assez épaisse pour permettre le blocage complet de la solution. Ainsi, nous observons une diminution du flux, après quelques secondes, correspondant à la formation d'une couche d'agrégats, mais la solution continue à passer au travers lentement, comme l'illustre la pente croissante de la deuxième partie des courbes, après quelques secondes.

Pour les solutions plus concentrées, de concentrations supérieures ou égales à 0.17%wt, nous observons le même phénomène que pour la solution référence à 0.34% : une rapide augmentation de $1 - WR$ pendant les premiers instants puis le blocage de la solution avec la présence d'une valeur constante de la fraction de fluide sorti. Nous remarquons aussi que le temps caractéristique pour atteindre le plateau augmente avec la concentration en EC, ce qui indique que moins la solution est concentrée, plus vite elle passera à travers le tamis et atteindra son état final. A l'inverse, les solutions plus concentrées (et donc plus visqueuses, cf. Figure 3.1) mettront plus de temps à couler à travers les tamis et la valeur du plateau sera donc atteinte après un temps caractéristique plus long.

Dans la Figure 4.13 nous avons tracé les valeurs de $1 - WR$ au plateau des courbes obtenues ci dessus (Figures 4.11 et 4.12) en fonction de la taille de maille de tamis.

De même que pour les solutions de SAP, nous observons que la quantité de fluide qui

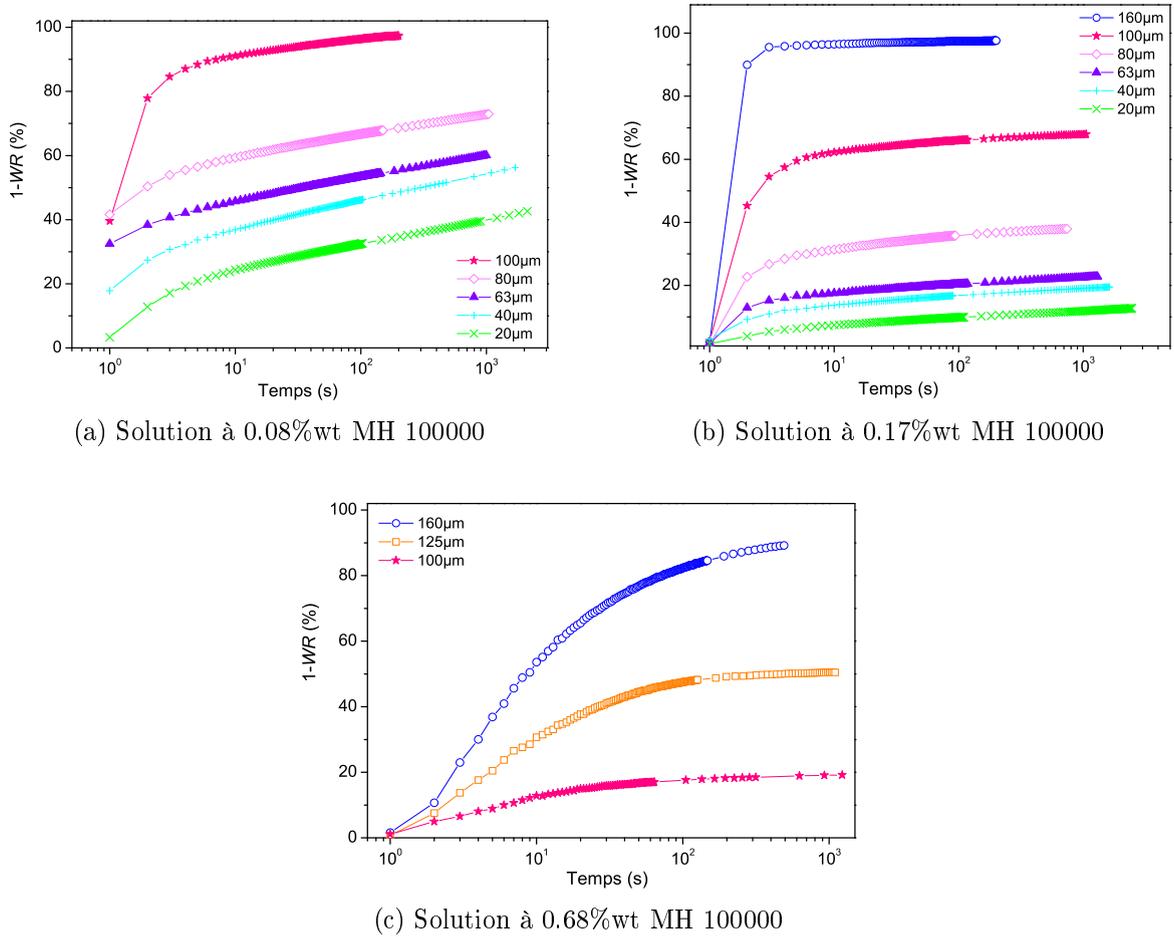


FIGURE 4.12 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour des solutions d'EC MH100000 à différentes concentrations à travers différents tamis pour une hauteur initiale de 10 cm

passe à travers le tamis varie fortement autour d'une valeur critique de taille de tamis d_{crit} : en dessous de cette taille de maille, seule une petite fraction de fluide passe à travers le tamis, le reste du fluide restant bloqué, tandis qu'au dessus de la taille critique de tamis presque toute la solution coule à travers. D'autre part, cette valeur seuil ne varie que très légèrement avec la concentration (contrairement au cas des SAP où d_{crit} était multipliée par deux lorsqu'on augmentait la concentration d'un facteur 2) : ici d_{crit} augmente d'un facteur 2 lorsque la concentration est multipliée par 8. Enfin, il est intéressant de noter que même dans le cas de tamis nettement inférieurs à la valeur critique de taille de maille, le fluide n'est pas totalement bloqué par la toile de tamis mais une faible quantité continue à passer à travers le tamis et la couche d'EC accumulés ($1 - WR \neq 0$).

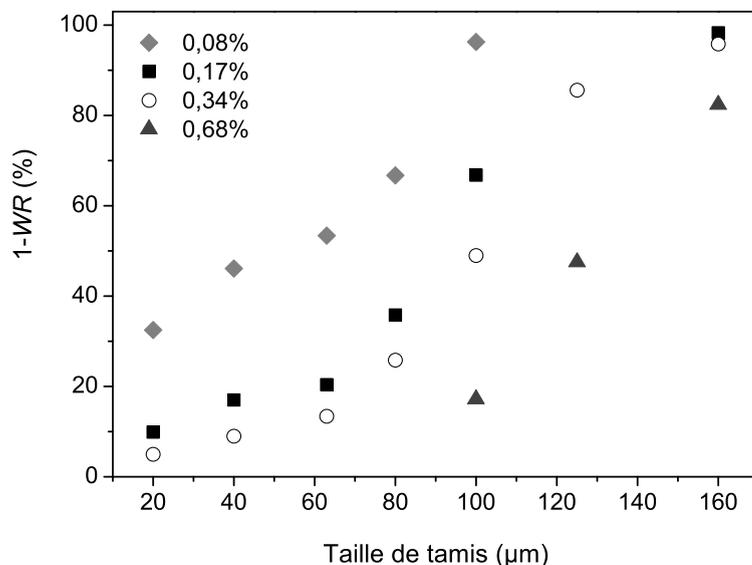


FIGURE 4.13 – Fraction finale de fluide sorti en fonction de la taille de maille de tamis pour des solutions d’EC à différentes concentration en MH 100000 et pour une hauteur initiale de 10 cm.

4.3.3 Impact de la hauteur initiale

L’une des questions que nous pouvons nous poser est : quel est l’impact de la hauteur initiale de fluide ? En effet, nous pouvons supposer que la pression (ici pression hydrostatique imposée par la hauteur de fluide) joue un rôle important dans nos expériences de filtration. Dans cette optique nous avons réalisé des tests de filtration pour deux solutions d’EC à 0.17 et 0.34% MH100000 pour des tamis respectifs de 80 et 100 μm à différentes hauteurs initiales : 5, 10 et 20 cm.

Les résultats sont représentés dans les Figures 4.14 et 4.15.

Sur ces graphes, nous constatons un résultat surprenant qui est que de manière générale, à l’exception de la courbe à $h_0 = 5\text{cm}$ pour la solution à 0.17% EC, la fraction de fluide sorti est constante quelque soit la hauteur initiale, tandis que la masse de fluide sorti, au contraire, augmente avec h_0 .

Cela nous permet d’en déduire que la pression imposée par la hauteur de fluide a, elle aussi, un impact. En effet, si nous supposons que le coincement des agrégats est le seul effet, le fluide devrait être bloqué après l’arrivée d’une certaine quantité d’agrégats donc de fluide sur le tamis quelque soit la hauteur initiale : $m_{\text{fluide sorti}} = \text{cste} \forall h_0$. A l’inverse, si seule la pression imposée a un impact, la hauteur finale de fluide (donc la masse finale m_f) au dessus du tamis devrait rester constante quelque soit h_0 et la fraction de fluide sorti, $1 - WR = \frac{m_0 - m_f}{m_0}$, devrait augmenter avec h_0 .

Nous pouvons donc en conclure qu’il y a bien impact de la pression ainsi qu’un effet de coincement des agrégats d’EC et blocage de la solution. Nous pouvons expliquer cela par le fait nos agrégats d’éthers de cellulose sont des objets mous et déformables qui peuvent

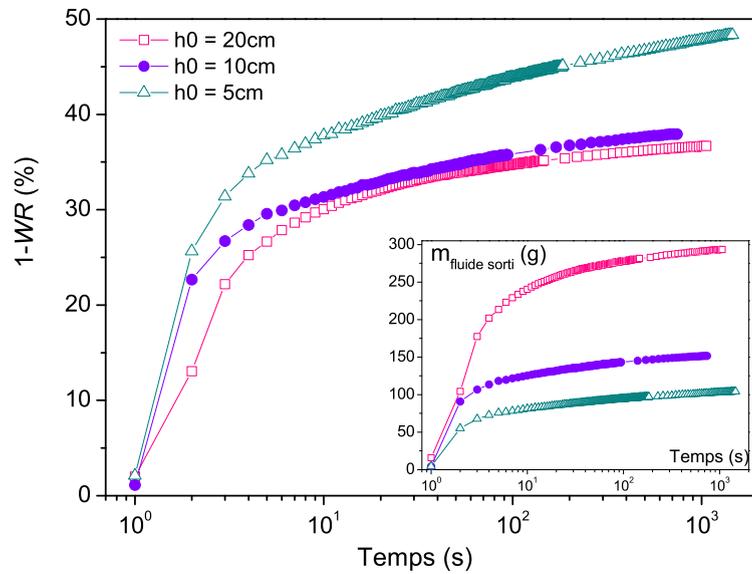


FIGURE 4.14 – Influence de la hauteur initiale sur la fraction et la masse de fluide sorti (insert) pour une solution à 0.17%wt MH100000 à travers un tamis de $80\mu\text{m}$.

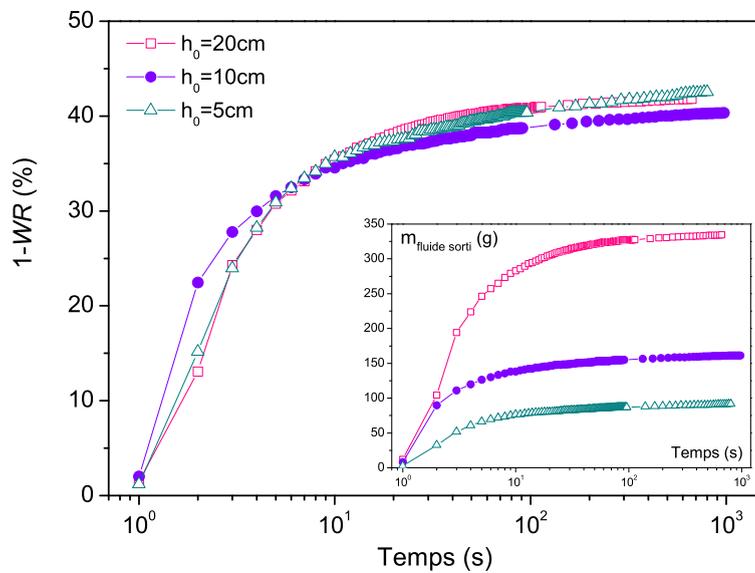


FIGURE 4.15 – Influence de la hauteur initiale sur la fraction et la masse de fluide sorti (insert) pour une solution à 0.34%wt MH100000 à travers un tamis de $100\mu\text{m}$.

donc se déformer lorsqu'une pression est appliquée. Cette influence de la pression peut d'autre part modifier la cinétique du coincement/blocage.

4.3.4 Influence de la pression imposée

De façon à préciser l'impact de la pression nous avons réalisé des expériences à pression imposée lors d'un essai de filtration. Le protocole expérimental est détaillé dans la partie 2.2.4.1, p.45.

Les courbes présentant les résultats des essais de filtration à différentes pressions et à travers différents tamis sont présentées dans la Figure 4.16.

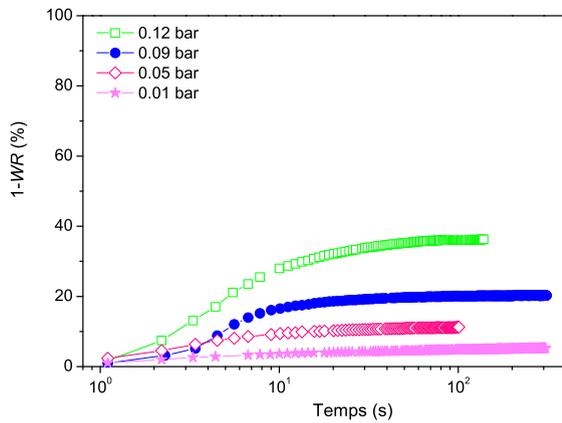
Tout d'abord, nous constatons sur l'ensemble des figures que la fraction de fluide sorti augmente avec la pression imposée : plus celle-ci est importante, plus la fraction de fluide sorti augmente. D'autre part nous pouvons remarquer que, pour des tamis de taille de maille supérieure à $40\mu\text{m}$, si nous exerçons une pression suffisamment importante $P > P_{crit}$, la fraction finale de fluide sorti atteint les 100% ce qui signifie que toute la solution passe à travers le tamis. Ce résultat intéressant suggère que nous sommes capables de décoincer les pores du tamis en imposant une pression suffisamment importante. Cette pression devra être d'autant plus importante que la taille de maille de tamis est faible ou la concentration en EC élevée (i.e. plus d'agrégats). Cela peut s'expliquer par le fait que la solution d'EC est composée d'agrégats mous et déformables qui peuvent se plier sous l'effet de la pression et donc plus facilement passer à travers les pores du tamis. A l'inverse, pour un tamis de $20\mu\text{m}$ nous voyons que nous atteignons à peine une valeur de $1 - WR$ de 50% pour une pression imposée à 0.12bar. Dans ce cas, il semblerait que la couche d'EC soit assez épaisse et robuste pour résister à la pression. En effet, lors de l'essai, nous avons pu constater après seulement quelques minutes une forte surpression dans la colonne suggérant que, dans ce cas précis, nous ne sommes pas capables de déboucher le tamis.

Si nous traçons la fraction de fluide sorti en fonction de la taille de tamis pour les différentes pressions imposées (voir Figure 4.17), nous voyons que la distance critique de taille de tamis diminue lorsque la pression augmente. Cela montre bien que l'application d'une pression retarde le bouchage du tamis. En effet, plus la pression imposée est forte, plus la taille critique de tamis au dessus de laquelle tout le fluide s'écoule est faible et donc plus la quantité de fluide passant à travers le tamis est grande.

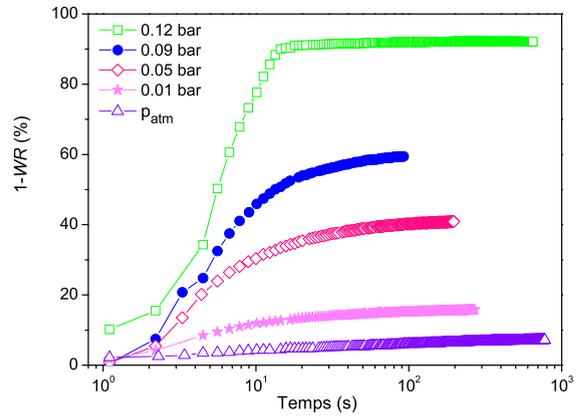
Ce décoincement des agrégats est aussi visible lorsque nous réalisons une rampe en pression. La Figure 4.18 représente ainsi une expérience de filtration sous pression où nous augmentons progressivement la pression dès qu'un régime stationnaire, pour lequel le fluide s'arrête de couler, est atteint.

Sur ce graphe nous constatons qu'à pression donnée la fraction de fluide sorti se stabilise rapidement vers une valeur plateau, ce qui signifie que la solution d'EC se coince et cesse de couler à travers le tamis (flux nul). Cependant, dès que nous imposons à nouveau une pression légèrement supérieure à la précédente, la fraction de fluide réaugmente brutalement avant de se restabiliser. Ce résultat montre qu'il est donc possible de décoincer une solution d'EC en appliquant une pression suffisamment importante. En effet, sous l'impact de la pression, les agrégats d'EC mous et déformables peuvent se plier ce qui provoque la rupture des ponts d'agrégats d'EC (responsables de l'obstruction des pores

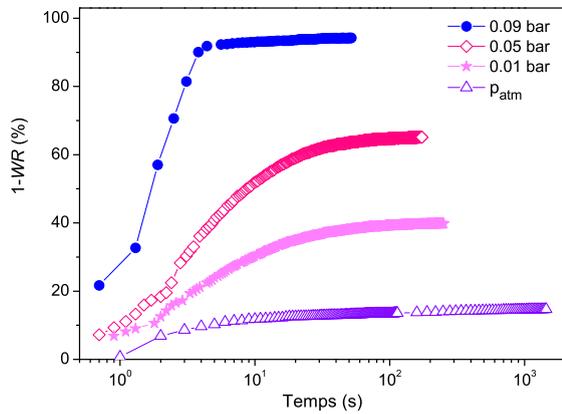
4.3 Filtration de solution d'EC



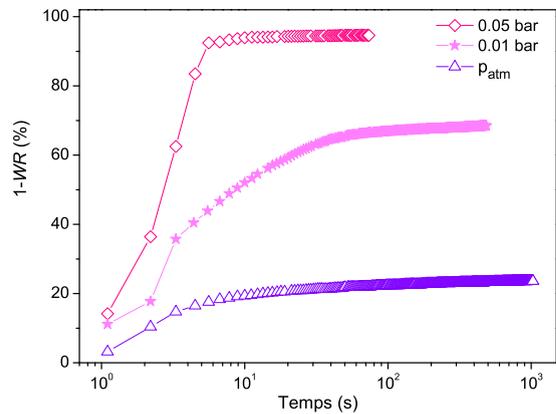
(a) Tamis de $20\mu\text{m}$



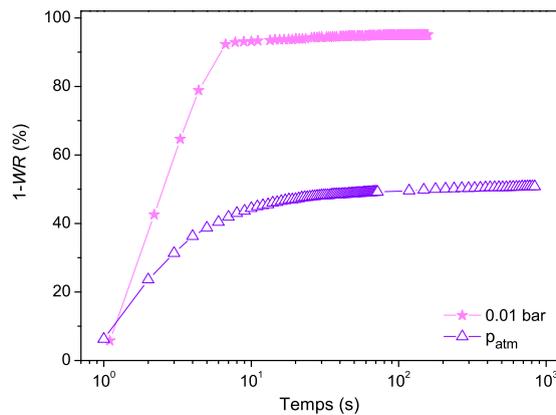
(b) Tamis de $40\mu\text{m}$



(c) Tamis de $63\mu\text{m}$



(d) Tamis de $80\mu\text{m}$



(e) Tamis de $100\mu\text{m}$

FIGURE 4.16 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour une solution à 0.34% MH100000 pour différentes pressions imposées, de hauteur initiale 10 cm, à travers différents tamis

du tamis). De cette manière, il faudra que la nouvelle solution passe à travers le tamis pour avoir de nouveau accumulation et coincement des agrégats sur la toile de tamis.

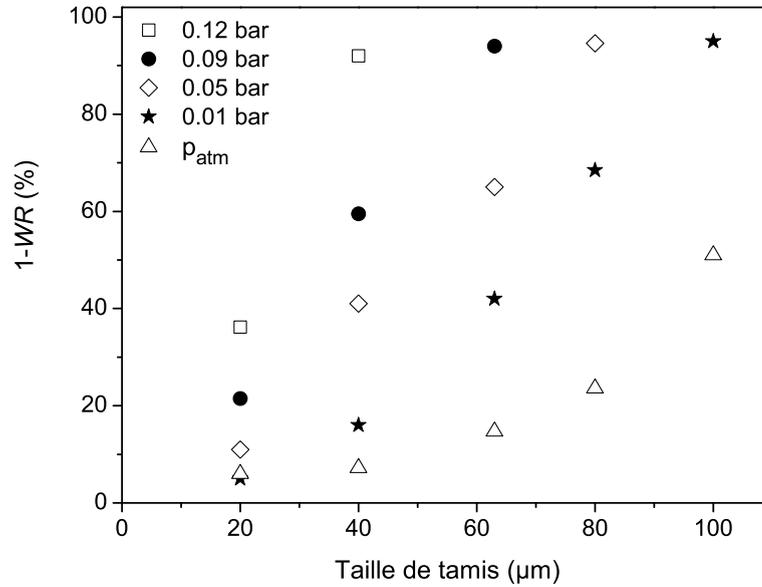


FIGURE 4.17 – Fraction de fluide sorti en fonction de la taille de tamis pour une solution à 0.34%wt MH100000 pour différentes pressions imposées.

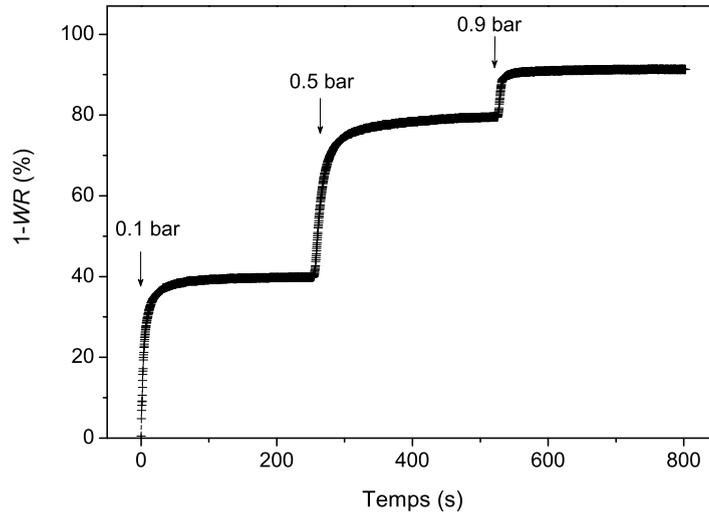


FIGURE 4.18 – Fraction de fluide sorti pour une solution à 0.34%wt MH100000 à travers un tamis de 63µm lorsque nous appliquons successivement une pression croissante.

4.4 Modèle statistique de filtration

Nous avons vu que le blocage de solutions d'éthers de cellulose est dû au coincement des agrégats d'EC dans le tamis. Afin, de vérifier notre bonne compréhension du phénomène de clogging nous avons donc mis en place un modèle statistique permettant de décrire les effets de filtration observés dans les cas des solution d'EC (ou SAP).

Nous nous concentrons dans un premier temps sur les caractéristiques de filtration

et laissons de côté nos dernières observations concernant l'impact de la pression imposée. Nous utiliserons le modèle proposé par Roussel et al. [65] développé pour prédire la quantité de particules dures arrêtées par un tamis, particules initialement suspendues dans un fluide s'écoulant à travers le tamis. Nous nous sommes servis de ce modèle pour prédire la fraction de fluide arrêtée par le tamis. Comme la première partie du modèle suit relativement strictement leur approche, nous exposerons seulement les étapes majeures de leur raisonnement. En revanche, dans la deuxième partie nous détaillerons le nouveau raisonnement, appliqué à notre situation particulière et dans le cadre de ce travail.

4.4.1 Présentation du modèle

Nous supposons que nos agrégats d'EC, particules suspendues et bougeant avec la solution d'EC, se coincent si un nombre critique d'entre eux arrive aux alentours d'un trou du tamis et forment un 'pont'. Cela est possible grâce à la présence d'un gradient de vitesse aux environs de la toile de tamis, imposé par la présence de trous et de surfaces solides : le fluide coulera plus vite au dessus des trous tandis que sa vitesse sera plus faible au dessus des surfaces solides. Dans le cadre de ce modèle simple, nous supposons que tous nos agrégats ont la même taille d_0 , inférieure à la taille de maille (carrée) du tamis d , et que le nombre d'agrégats nécessaires pour former un pont est n , qui à partir d'arguments en loi d'échelle s'exprime sous la forme $n = \lambda (d/d_0)^2$, où λ est estimé empiriquement à 0.85 [65]. Si nous ne considérons pas les caractéristiques du flux, la probabilité pour une particule de toucher le tamis est simplement la probabilité pour que son centre se situe au dessus d'une surface solide du tamis, soit $u = 1 - (d - d_0/d + l)^2$, avec l l'épaisseur du fil de la toile de tamis. Une autre hypothèse importante du modèle est que si un agrégat s'approche et touche le tamis sa vitesse moyenne est alors inférieure à celle du reste du fluide composé de plus petits objets. Cela signifie que d'autres agrégats immergés dans la solution ont maintenant le temps de rejoindre la première particule à condition qu'ils se trouvent dans une partie de la solution dont la dynamique n'est pas affectée par le tamis. Une description exacte du processus serait très complexe car il faudrait aussi prendre en compte les caractéristiques détaillées du flux, mais une approche en loi d'échelle (Roussel et al. [65]) permet d'arriver à la conclusion que la probabilité de former un pont au dessus d'une particule arrivant au tamis s'exprime finalement comme :

$$P_0 = u \left[1 - \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^\alpha \right]^{n-1} \quad (4.4)$$

où u est la probabilité pour une particule de toucher le tamis et $1 - (1 - \phi/\phi_m)^\alpha$ correspond à la probabilité pour une autre particule d'être à une distance raisonnable pour entrer en contact avec la première particule afin de former un pont.

Dans cette expression ϕ est la concentration en agrégats, ϕ_m la fraction maximale d'empilement des agrégats (ici nous prenons $\phi_m = 0.74$) et α un paramètre qui prend en compte toutes les dépendances des caractéristiques géométriques et du débit du problème.

Nous considérons maintenant que toutes les particules se trouvant au dessus des trous du tamis bouchés sont arrêtées, tandis que les particules situées au dessus des trous de tamis vides ne sont pas affectées. Cette hypothèse n'est certainement pas valide localement

car le liquide continue à couler 'ailleurs' (par les trous non bloqués) mais on espère qu'elle est valable statistiquement. En effet si la moitié des trous de tamis sont bouchés nous pouvons supposer que statistiquement deux fois moins de particules s'écouleront à travers les trous libres restants. Ainsi, si nous avons N_e agrégats par maille de tamis dispersés dans la solution, la première particule arrivant et se coinçant sur le tamis arrête une quantité N_e d'agrégats avec une probabilité P_0 . Par ailleurs, la deuxième particule arrivant sur le tamis arrête de nouveau une quantité $N_e - 1$ de particules avec une probabilité $P_0(1 - P_0)$, et ainsi de suite avec le $(N_e - k)$ ème agrégat. Finalement, le nombre moyen de particules arrêtées par trou s'écrit comme $\sum_{k=0}^{N_e-1} P_0(1 - P_0)^k \times (N_e - k)$.

Nous sortons maintenant du cadre du modèle de Roussel et al [65] et développons une théorie propre à notre situation particulière où les particules de polymères (SAP et EC) retiennent totalement le fluide au dessus du tamis après coincement. Dans cette optique, nous admettons que tout le fluide se trouvant au dessus d'un pont est alors supposé s'arrêter de couler. Cette dernière hypothèse n'est évidemment pas réaliste mais se justifie dans l'ensemble statistique de l'approche : lorsque certains trous du maillage se bloquent, le fluide ne peut alors plus traverser le pore bouché et le volume de fluide disponible pour les trous restants est plus important que précédemment, ainsi son débit moyen est plus faible et en première approximation nous pouvons considérer qu'en moyenne une fraction du fluide se trouvant au dessus du trou bouché, est arrêtée tandis que le reste de la solution continue à s'écouler à la même vitesse à travers les trous de tamis ouverts. Par ailleurs, nous faisons l'hypothèse que nous pouvons diviser la solution en volumes élémentaires similaires associés chacun à un seul agrégat. Sous ces conditions le volume de fluide qui passe à travers le tamis peut directement être calculé à partir du nombre de particules passées à travers le tamis. De la même manière la fraction de particules arrêtées au dessus du tamis nous donne la fraction de fluide ne passant pas à travers le tamis. Dans ce cadre là, nous pouvons exprimer la fraction de fluide arrêté, ψ , comme le ratio entre l'expression du nombre moyen de particules arrêtées (voir ci-dessus) et N_e (nombre d'agrégats par maille de tamis), que nous pouvons réécrire sous la forme :

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - P_0}{N_e P_0} \right) \left[(1 - P_0)^{N_e} - 1 \right] \quad (4.5)$$

En utilisant comme valeur de $\alpha = 1$ (\simeq valeur de Roussel et al. [65]) et en supposant différentes valeurs pour la concentration en agrégats d'EC nous pouvons calculer la rétention de fluide prédite par ce modèle. Dans ce but, nous calculons dans un premier temps la valeur de $1 - \psi$ en fonction de N_e pour différentes tailles de maille de tamis. Ces résultats sont présentés dans la Figure 4.19. Une valeur élevée de $1 - \psi$ signifie que très peu de fluide est arrêté par le tamis. A l'inverse, si $1 - \psi$ est assez faible, alors la probabilité de coincement est suffisamment élevée pour s'attendre à un arrêt apparent de l'ensemble du fluide à travers le tamis. Nous choisissons arbitrairement de prendre 0.05 comme valeur critique de $1 - \psi$, mais l'utilisation d'une autre valeur similaire amènerait à des résultats qualitatifs semblables. Ainsi, la valeur de N_e pour laquelle nous obtenons cette valeur critique de $1 - \psi$ correspond à la quantité de fluide passant à travers le tamis tandis que le reste du matériau reste coincé.

Si nous considérons maintenant un volume initial fixe de fluide (associé à une valeur

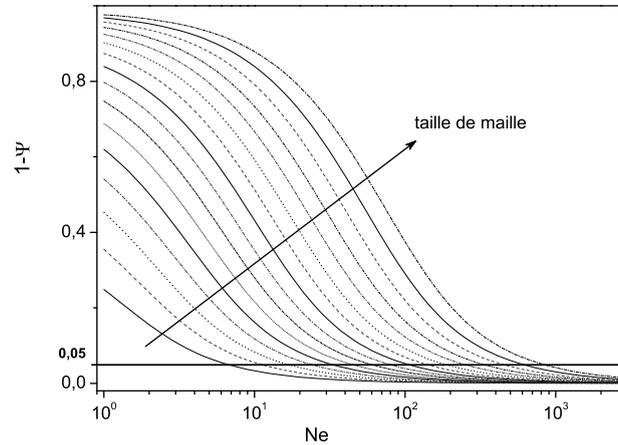


FIGURE 4.19 – Fraction moyenne de fluide passé à travers le tamis, $1 - \psi$, obtenue par le modèle, pour différentes tailles de maille de tamis (de 65 à $140\mu\text{m}$). La ligne horizontale symbolise le coincement.

$N_{e,0}$ de particules, dépendant de la concentration initiale et de la taille de maille de tamis) nous pouvons calculer la fraction de fluide ayant coulé à travers le tamis, i.e. la fraction de fluide sorti $1 - WR$, après blocage de la solution, en divisant le volume de fluide passé à travers le tamis, i.e. la valeur de N_e pour $1 - \psi = 0.05$ par $N_{e,0}$. Pour ces calculs nous prenons arbitrairement une taille d'agrégats $d_0 = 50\mu\text{m}$ et différentes fractions volumiques de fluide $\phi = 0.1, 0.2$ et 0.4 . D'autres valeurs auraient donné des résultats similaires.

Les valeurs de la fraction de fluide sorti, $1 - WR$, obtenues grâce au modèle en fonction de la taille de maille de tamis sont tracées dans la Figure 4.20. L'allure des courbes est qualitativement très proche des courbes expérimentales obtenues avec les différentes solutions d'EC (voir Figure 4.13) ainsi que pour les solutions de SAP (Figures 4.7 et 4.8). En particulier nous pouvons constater une forte augmentation de $1 - WR$ autour d'une valeur critique de taille de maille ainsi qu'une faible variation de cette valeur critique en fonction de la concentration.

Cette similitude d'allure entre les courbes théoriques et expérimentales est robuste car elle ne dépend pas fortement des paramètres : changer un paramètre reviendrait à décaler légèrement les courbes mais ne changerait pas fondamentalement leur allure. Cela suggère donc que notre modèle saisit bien les caractéristiques physiques essentielles du phénomène de filtration, à savoir le caractère statistique du processus ainsi que l'effet de coincement pour un agrégat de taille inférieure à la taille de maille du tamis.

Enfin, il est intéressant de noter que la dépendance avec la pression (voir p.94) peut être prise en compte en choisissant un paramètre λ dépendant de la pression : changer λ entraînerait une modification du nombre n d'agrégats nécessaires pour former un pont. Changer ce paramètre reviendrait donc finalement à un décalage horizontal des courbes de la Figure 4.20.

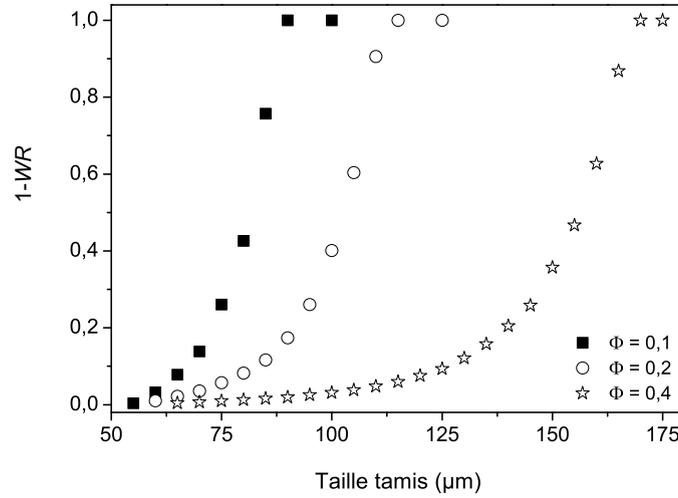


FIGURE 4.20 – Courbes des fractions de fluide sorti, $1 - WR$, obtenues avec le modèle statistique de filtration pour différentes concentrations, pour une taille d'agrégats de $50\mu\text{m}$.

4.4.2 Comparaison du modèle avec les expériences

Dans un premier temps, dans le cas des suspensions de sphères dures et des microgels d'alginate nous utiliserons la prédiction du modèle de Roussel et al. [65] tandis que pour le calcul du rayon des particules de SAP et d'EC nous nous servirons du modèle développé plus haut où les particules, en se coinçant dans les mailles de tamis, retiennent le fluide suspendant.

4.4.2.1 Calcul de la hauteur de billes accumulées

Sphères dures Dans le cas de suspensions de sphères dures nous nous servons du modèle statistique de filtration développé par Roussel et al. [65] pour calculer la hauteur de billes retenues et accumulées sur le tamis pour nos différentes expériences de filtration. Nous nous baserons sur leurs calculs de probabilité de formation de ponts de particules (voir section 4.4.1), pour calculer la masse normée de particules restant au dessus du tamis (appelée résidu $R = m_{billes}/m_0$ dans l'article [65], où m_{billes} est la masse de billes accumulées sur le tamis et m_0 la masse initiale de particules en suspension). Ainsi :

$$R = 1 + \left(\frac{1 - P_0}{N_e P_0} \right) [(1 - P_0)^{N_e} - 1]$$

A partir de cette masse de billes accumulées m_{billes} nous pouvons alors exprimer la hauteur moyenne de billes restant au dessus du tamis comme :

$$h_{billes} = \frac{m_{billes}}{S \rho_{billes} (1 - \epsilon_{billes})}$$

où $\rho_{billes} = 1.05$ est la masse volumique des billes de polystyrène et $\epsilon_{billes} \approx 0.4$ la porosité d'un empilement aléatoire de billes.

La Figure 4.21 donne les fractions de billes accumulées sur le tamis (masse normée $R = m_{billes}/m_0$) théoriques et expérimentales en fonction de la taille de maille de tamis, pour des suspensions de particules de $80\mu\text{m}$ à différentes concentrations.

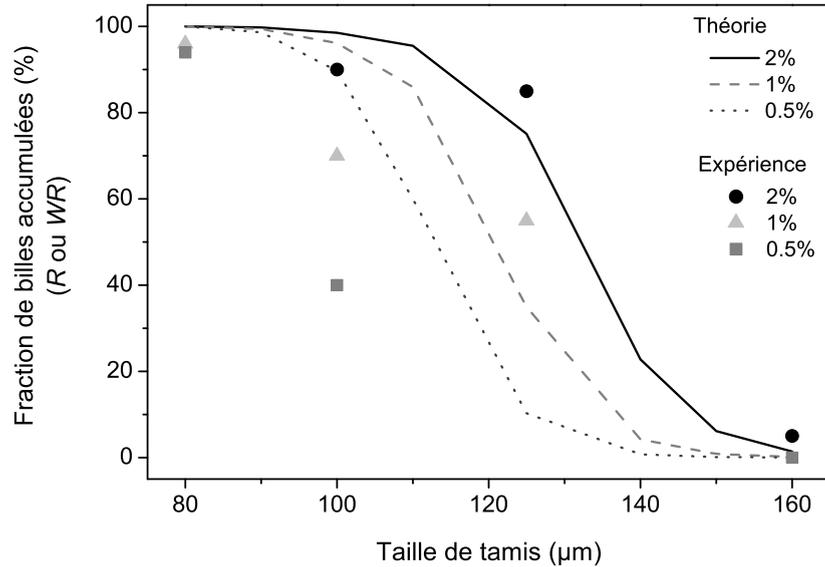


FIGURE 4.21 – Fraction de billes accumulées, théorique (lignes) et expérimentale (symboles), en fonction de la taille de maille de tamis pour des suspensions de sphères dures (billes de PS) de $80\mu\text{m}$ à différentes concentrations, pour un volume de fluide total donné.

Les courbes théoriques ont été calculées à partir du modèle de Roussel (masse normée ou résidu R) tandis que les fractions expérimentales ont été obtenues à partir de la valeur plateau de $1 - WR$ des résultats expérimentaux de la Figure 4.2. Pour cela nous supposons que le plateau de $1 - WR$ apparaît dès que l'ensemble des trous du tamis sont bouchés par des particules. De cette manière, pour cette valeur de $1 - WR$ le reste des billes présentes en suspension au dessus du tamis correspondent aux billes qui vont s'accumuler au dessus du tamis. A partir de cette fraction de fluide sorti au plateau, nous pouvons donc en déduire la fraction de billes accumulées qui est alors égale à $WR_{\text{au plateau}} = m_{billes}/m_0$ en supposant que la fraction volumique de billes de PS reste la même dans l'ensemble de la suspension durant toute l'expérience. Nous supposons d'autre part que la hauteur initiale de billes accumulées au plateau (nécessaire pour boucher le tamis) est négligeable par rapport à la hauteur finale de billes accumulées (ceci est vrai pour des valeurs plateau de $1 - WR$ pas trop élevées).

Nous pouvons voir sur la Figure 4.21, que la fraction de particules accumulées augmente avec la concentration de la suspension et lorsque la taille de maille de tamis diminue. Il existe deux régimes limites, aussi observés expérimentalement, pour lesquels la masse normée atteint 100% pour les faibles tailles de tamis et 0% dès que nous dépassons une taille critique de tamis au dessus de laquelle toutes les particules passent à travers le tamis.

Si nous comparons les courbes théoriques aux points expérimentaux, nous pouvons remarquer qu'il y a un assez bon accord entre la quantité de billes accumulées sur le tamis et la hauteur de fluide retenu lors du plateau de filtration. Cela tend à prouver

que le plateau obtenu pour des tamis intermédiaires correspond bien au coincement des particules au dessus du tamis par la formation de ponts (cf. section 4.2.2).

Microgels d’alginate Comme dans le cas des sphères dures nous pouvons calculer les hauteurs ou fractions, théoriques (à partir du modèle) et expérimentales, de microgels accumulés sur le tamis. Les fractions théoriques de microgels accumulés sont calculées pour des particules sphériques de $130\mu\text{m}$ de diamètre et de fraction volumique $\phi = 4\%$. Les valeurs expérimentales sont calculées à partir de la hauteur de microgels accumulés sur la toile de tamis, observée expérimentalement, divisée par la hauteur totale de microgels en suspension ($h_0 = \frac{V_0 \cdot \phi}{\rho(1 - \epsilon)S}$, où V_0 est le volume initial de fluide et ϵ la porosité de l’empilement). Les résultats sont présentés dans la Figure 4.22.

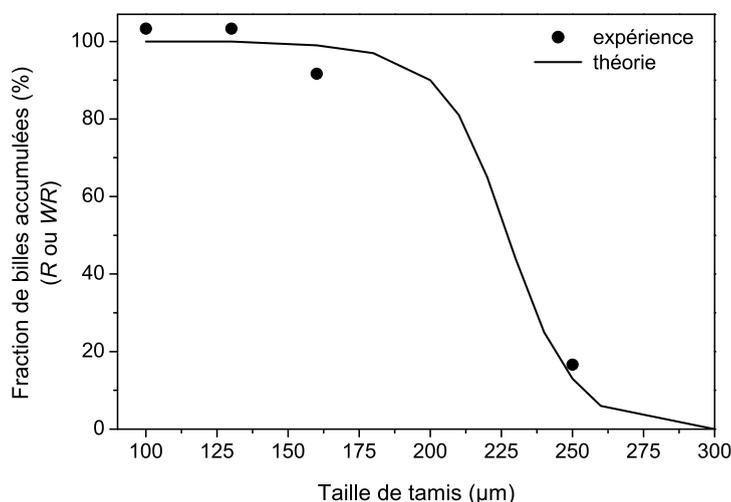


FIGURE 4.22 – Fraction de microgels accumulés, théorique (ligne) et expérimentale (symbole), en fonction de la taille de maille de tamis pour des suspensions de microgels de fraction volumique de 4% et de $130\mu\text{m}$ de diamètre pour le modèle, pour un volume de fluide total donné.

Nous voyons ici que les valeurs théoriques sont en bon accord avec les valeurs expérimentales ce qui montre que le modèle prédit bien la hauteur des billes accumulées.

4.4.2.2 Détermination du rayon des particules

Dans cette section nous allons utiliser le modèle statistique développé dans la partie 4.4.1 et appliqué à notre cas particulier pour la détermination de la taille et concentration de nos polymères super-absorbants et d’éthers de cellulose.

Pour se faire, nous avons ajusté les paramètres du modèle présenté plus haut dans le but de faire correspondre les courbes théoriques obtenues ainsi avec nos courbes expérimentales (fraction de fluide sorti en fonction de la taille de maille du tamis) pour les différentes tailles de microgels dans le cas des SAP (par l’intermédiaire des deux concentrations en sel) et différentes concentrations en polymères pour les agrégats d’EC.

Pour les particules de SAP La Figure 4.23 présente les points expérimentaux ainsi que les courbes théoriques obtenues pour des tailles de microgels de 60 et 90 μm avec 0.005%wt NaCl et sans sel respectivement. Les fractions volumiques mises en jeu sont de l'ordre de 0.3 et 0.6.

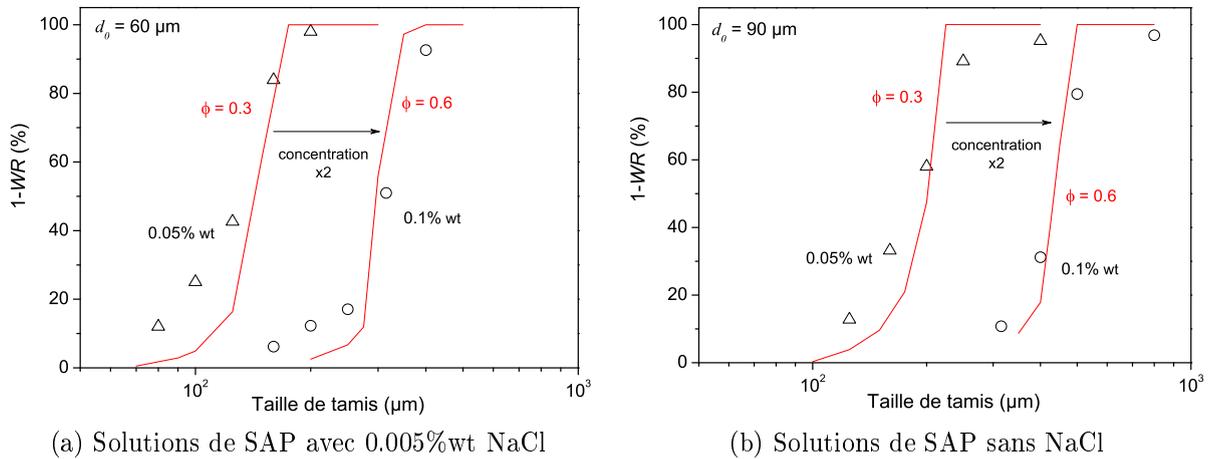


FIGURE 4.23 – Comparaison des courbes théoriques et expérimentales de la fraction de fluide sorti, $1 - WR$, en fonction de la taille de tamis pour des solutions de SAP à 0.1 et 0.05%wt avec ou sans sel

Nous constatons qu'il y a un bon accord entre le modèle et les courbes expérimentales ce qui montre que ce modèle statistique décrit bien les phénomènes critiques réels mis en jeu dans le cas de nos polymères SAP.

Il est cependant important de noter qu'il serait nécessaire de vérifier expérimentalement les valeurs de taille de microgels de SAP obtenues par le modèle.

Pour les agrégats d'EC La Figure 4.24 présente les courbes expérimentales et théoriques pour des solutions d'EC à différentes concentrations.

Dans le modèle, la taille des agrégats est supposée uniforme et égale à 55 μm . Nous faisons par ailleurs l'hypothèse que la concentration en EC n'a pas d'impact sur la taille des agrégats mais seulement sur leur nombre. Ainsi, augmenter la concentration en EC de la solution revient à augmenter la quantité d'agrégats et donc la fraction volumique ϕ .

Nous pouvons voir ici que l'allure des courbes théoriques est assez proche de celle des courbes expérimentales avec cependant une croissance de $1 - WR$ plus abrupte dans le modèle que dans les résultats expérimentaux. Cette différence pourrait s'expliquer par la très forte polydispersité des agrégats, constatée dans le Chapitre 3.

Ainsi, malgré une hypothèse forte de monodispersité, nous constatons qu'il y a un assez bon accord entre le modèle et les résultats expérimentaux ce qui suggère que les phénomènes critiques réels mis en jeu dans le test de filtration sont bien décrits par ce modèle statistique.

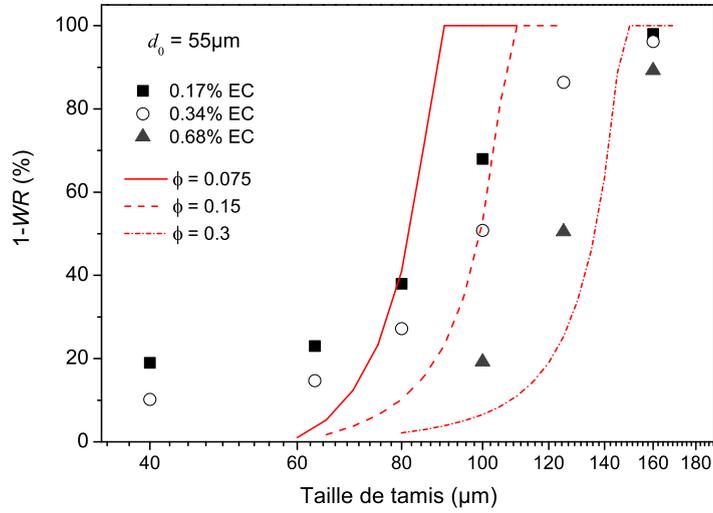


FIGURE 4.24 – Comparaison des courbes théoriques et expérimentales de la fraction de fluide sorti, $1 - WR$, en fonction de la taille de tamis pour des solutions d'EC MH 100000 à différentes concentrations.

Conclusion du chapitre

Nous avons vu dans ce chapitre que lors de l'écoulement d'une suspension à travers un tamis (test de filtration), les particules en solution (de diamètre inférieur à la taille de maille du tamis) sont arrêtées par la toile de tamis grâce à la formation de 'ponts' au dessus des pores. De cette manière les particules s'accumulent et forment un nouveau milieu plus ou moins poreux au dessus de la toile de tamis.

Selon la nature des particules nous avons observé trois comportements distincts. i) dans le cas de sphères dures, les particules forment un empilement poreux de billes de verre, à travers lequel (entre les billes de verre) le fluide suspendant continue à couler jusqu'à épuisement du fluide. Dans ce cas, seules les sphères dures sont retenues par le tamis, tandis que le fluide passe à travers le tamis. ii) Dans le cas des microgels d'alginate (sphères dures peu déformables et très poreuses), les particules s'accumulent sur la toile de tamis mais, comme précédemment, le fluide continue à s'écouler entre les sphères. Cependant, dans ce cas précis, nous avons pu constater que la très forte perméabilité de ces microgels permet l'écoulement du fluide suspendant (ici l'eau) au travers des particules elles-mêmes. iii) A l'inverse, dans le cas d'une solution de polymères de super-absorbants (SAP), très peu perméables, les particules se coincent à travers les mailles du tamis et s'accumulent en bouchant les trous du tamis, retenant ainsi l'eau. Ce phénomène de coincement et bouchage du tamis se produit aussi dans le cas de solutions d'EC où les agrégats mous et déformables vont pouvoir obstruer complètement les pores et rendre le tamis imperméable au fluide suspendant : l'écoulement de la solution est alors bloqué tandis qu'une quantité importante de fluide reste au dessus du tamis. Dans ce cas là, nous avons mis en évidence la présence d'une taille critique de tamis en dessous de laquelle le fluide est bloqué tandis qu'au dessus toute la solution coule à travers le tamis. Cette distance critique, qui varie avec différents paramètres comme la taille ou la concentration en particules, permet de caractériser la capacité de filtration (en tant que coincement et blocage de la solution) d'une solution de polymères. Dans le cas des solutions d'EC, composées d'agrégats mous et déformables, nous avons montré qu'il y a aussi un impact de la pression imposée et qu'il est possible de décoincer les particules en appliquant une pression suffisamment élevée.

Enfin, nous avons développé un modèle statistique de filtration permettant de calculer la fraction de fluide sorti en fonction de la taille de tamis. En utilisant ce modèle nous avons pu calculer la hauteur de billes accumulées dans le cas des suspensions de sphères dures et de microgels d'alginate et prédire la concentration ainsi que la taille des particules de SAP et des agrégats d'EC. Les résultats obtenus par ce modèle, en bon accord avec nos résultats expérimentaux, confirment que ce modèle saisit bien le phénomène critique réel à l'origine du phénomène de bouchage du tamis.

Chapitre 5

Écoulement en milieu poreux

Sommaire

| | |
|---|------------|
| 5.1 Imbibition | 110 |
| 5.1.1 État de l'art | 110 |
| 5.1.2 Comparaison théorie - expérience dans le cas de l'eau | 112 |
| 5.1.3 Imbibition de différents fluides | 113 |
| 5.2 Imbibition sous gravité | 116 |
| 5.2.1 Fluide Newtonien | 116 |
| Impact de la taille de billes | 116 |
| 5.2.2 Solutions d'éthers de cellulose | 122 |
| 5.2.2.1 Solution à 0.34% d'EC de même viscosité que l'huile | 122 |
| Impact de la taille de billes | 125 |
| Influence de la hauteur initiale | 128 |
| 5.2.2.2 Solution à 0.68% d'EC | 129 |
| Impact de la taille de billes | 132 |
| Conclusion du chapitre | 136 |

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'un phénomène de jamming se produit lors de l'écoulement d'une solution d'EC à travers un tamis. Dans le but de voir si nous avons aussi ce même phénomène dans le cas d'un milieu poreux plus complexe, nous allons étudier, dans ce chapitre, l'écoulement d'une solution d'éthers de cellulose à travers un empilement de billes de verre.

Pour cela, nous avons dans un premier temps réalisé des expériences d'imbibition à travers différents empilements de billes de verre où nous avons mesuré la masse de fluide imbibé au cours du temps. Dans un second temps nous avons visualisé par IRM des expériences d'imbibition sous gravité à travers des billes de verre. Pour mieux comprendre les phénomènes nous avons comparé nos solution d'EC à d'autres fluides newtoniens tels que l'eau, l'huile ou une solution contenant du tensioactif.

5.1 Imbibition

L'imbibition en milieu poreux est un sujet très étudié et de nombreux travaux ont été réalisés. Ainsi, avant de rentrer dans les détails des expériences il est important de détailler et de résumer les travaux effectués sur ce sujet.

5.1.1 État de l'art

L'imbibition de fluides (eau, solution de tensioactifs, etc) dans divers milieux poreux tels que le sol, des poudres, des billes de verre, des gels de silice ou autres, a largement été étudiée [44], [43], [71], [74].

Considérons dans un premier temps l'écoulement d'un fluide Newtonien dans un conduit cylindrique suivant la loi de Poiseuille. Dans ces conditions la vitesse du fluide est donnée par :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{R^2}{8\eta h} \Delta P \quad (5.1)$$

où h est la hauteur imbibée par le fluide, R le rayon du capillaire, η la viscosité du fluide, et ΔP la pression d'entraînement.

Dans le cas général d'un tube capillaire, la différence de pression peut s'exprimer comme la somme de la pression hydrostatique ρgh et de la pression capillaire, issue de la pression de Laplace : $p_{int} - p_{ext} = 2\gamma/r$ où $r = R/\cos\theta$ est le rayon de courbure du ménisque (voir Figure 5.1).

Ainsi, $\Delta P = 2\gamma \cos\theta/R \pm \rho gh$ (selon le sens d'imbibition).

Dans le cas où la gravité est négligeable et que le flux du fluide est dirigé par la capillarité seule i.e. $\Delta P = 2\gamma \cos\theta/R$ (avec γ la tension de surface entre le fluide et l'air et θ l'angle de contact entre le fluide et la conduite cylindrique), nous obtenons en intégrant l'équation 5.1 la relation suivante, appelée équation de Washburn [78] :

$$h^2 = \frac{\gamma \cos\theta \cdot R}{2\eta} t \quad (5.2)$$

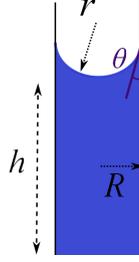


FIGURE 5.1 – Montée capillaire d'un fluide mouillant dans un tube cylindrique.

Cette dernière relation valable en réalité pour les temps courts où la gravité est alors négligeable, nous donne une hauteur capillaire de fluide imbibé proportionnelle à la racine du temps.

Cette formule, bien que très simple, peut être étendue à un ensemble de tubes capillaires, modélisant un milieu poreux.

Dans ce cas là, la vitesse moyenne du fluide à travers le milieu poreux s'exprime par la loi de Darcy comme :

$$v = \frac{dh}{dt} = \frac{k}{\eta h} \Delta P \quad (5.3)$$

avec k la perméabilité du milieu.

Si nous considérons un écoulement de Poiseuille à l'intérieur d'un tube capillaire, la perméabilité du milieu peut s'exprimer par $k = \epsilon R^2/8$ ce qui nous ramène, en remplaçant dans l'équation 5.3, à la première équation (éq. 5.1) avec un facteur ϵ représentant la porosité de l'ensemble des tubes.

Dans le cas d'un milieu poreux plus complexe, la perméabilité peut s'estimer par le modèle de Kozeny-Carman [41, 15, 16] telle que :

$$k = \frac{D_p^2 \cdot \epsilon^3}{150(1 - \epsilon)^2} \quad (5.4)$$

où D_p représente le rayon des particules. Dans le cas de nos milieux poreux constitués de billes de verre nous prendrons comme approximation : $R \simeq 0.1R_p$.

Dans le cas où la gravité n'est pas négligeable le problème a été résolu analytiquement, en premier par Washburn [78] en 1921 puis complété par de nombreux auteurs tels que Delker [19], [45], et la solution peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{t}{\tau} = -\frac{h}{H_{eq}} - \ln \left(1 - \frac{h}{H_{eq}} \right) \quad (5.5)$$

$$\text{avec } \begin{cases} H_{eq} = 2\gamma \cos \theta / (\rho g R) & \text{la hauteur d'équilibre} \\ \tau = H_{eq} \eta / (\rho g k) & \text{une constante de temps} \end{cases} \quad (5.6)$$

Dans cette équation, nous pouvons voir que, pour les temps courts (où la gravité est négligeable), nous retombons sur la loi de Washburn et la hauteur de fluide imbibé est proportionnelle au carré du temps ($h \simeq \sqrt{\frac{\rho g k \gamma \cos \theta}{R_p \eta}} \sqrt{t}$). Cependant, dès que la gravité devient du même ordre de grandeur que les forces capillaires, l'imbibition ralentit et la hauteur imbibée h tend vers sa valeur d'équilibre H_{eq} , rappelant la valeur d'équilibre obtenue par la loi de Jurin.

De nombreuses études ont été effectuées concernant l'imbibition aux temps longs dans des milieux poreux plus complexes où la taille et la forme des pores peut fortement varier [64], [22] avec la mise en place de divers modèles analytiques [6], [47].

5.1.2 Comparaison théorie - expérience dans le cas de l'eau

Dans cette partie, afin de valider notre protocole expérimental (détaillé dans la section 2.2.5, p.45) nous allons comparer les résultats expérimentaux d'imbibition d'eau à travers un milieu poreux composé de billes de verre de $150\text{-}250\mu\text{m}$ avec la solution analytique détaillée dans l'équation 5.5.

Les courbes expérimentales et théoriques de la masse de fluide imbibé sont tracées dans la Figure 5.2.

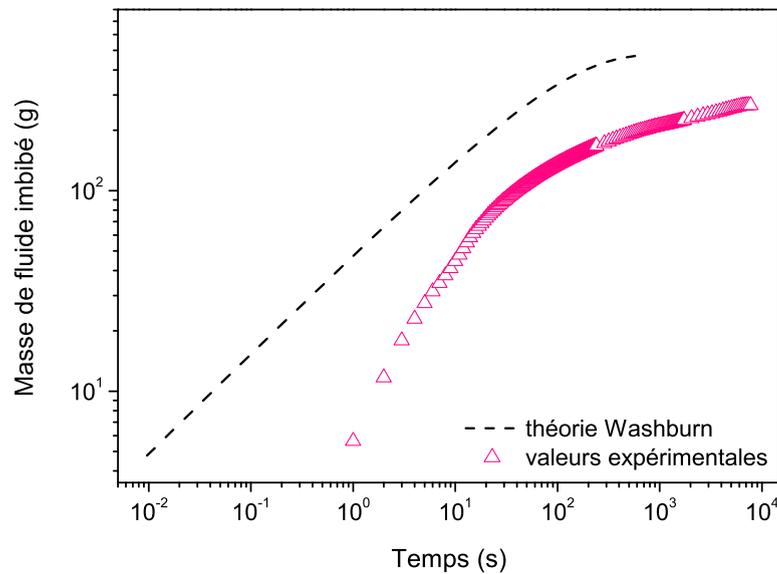


FIGURE 5.2 – Imbibition d'eau à travers un empilement de billes de diamètre $150\text{-}250\mu\text{m}$ (avec un tamis de $315\mu\text{m}$) et sa solution analytique utilisant l'équation de Washburn.

Notons que la masse de fluide imbibé est directement reliée à la hauteur imbibée en supposant que le fluide pénètre le milieu poreux en saturant progressivement une hauteur h . Sous ces conditions, la masse imbibée m peut simplement s'écrire comme : $m = \rho \epsilon S h$, où ϵ est la porosité du milieu et S sa section.

Sur la Figure 5.2 nous pouvons constater un désaccord entre la courbe expérimentale et la courbe théorique pour les temps courts. En effet, nous observons un écart de pente : 0.8 en échelle logarithmique pour notre expérience contre les 0.5 attendus par l'équation de Washburn. Cette différence a déjà été notée par certains auteurs [45] et peut être attribuée à i) la complexité du milieu poreux par comparaison au modèle du tube capillaire (étudié par Washburn) en raison de la distribution de taille de grains non uniforme et dont le rayon de courbure peut en outre varier ; ii) l'incertitude concernant l'angle de contact entre le fluide et le milieu poreux ; iii) la présence d'une couche de support intermédiaire constituée d'un milieu poreux (dans notre cas le tamis) qui peut ajouter une composante dans l'équation de Washburn [6], cependant ce terme est négligeable dans notre cas car l'épaisseur du tamis est très fine.

Nous pouvons en outre constater un deuxième désaccord entre les deux courbes aux temps longs. En effet, nous remarquons un écart entre la valeur théorique m_{eq} et la masse réelle d'eau imbibée obtenue dans notre expérience. Cela peut être dû aux importantes hétérogénéités du milieu poreux ce qui peut générer des variations locales de ses propriétés (telles que R_p , k , ϵ). Ces variations peuvent alors provoquer des instabilités du flux conduisant ainsi à l'apparition de phénomènes de digitation ('fingering') au lieu d'une saturation totale du milieu comme supposé dans le modèle. Des observations directes de l'échantillon ont montré qu'au delà d'une hauteur critique $h_{crit} < H_{eq}$ le milieu poreux n'est effectivement que partiellement saturé. Ce phénomène de digitation a d'autre part été observé par différents auteurs [30], [74]. De cette manière, dans ce régime de saturation partielle du milieu poreux, la masse de fluide imbibé sera donc inférieure à la valeur attendue par les calculs de l'équation 5.5, ce qui permet d'expliquer qualitativement l'écart observé.

Ainsi, bien que la courbe d'imbibition ne soit pas décrite directement par une simple théorie nous avons de raisonnables explications permettant de justifier ces écarts à la théorie, ce qui suggère que nous avons un test d'imbibition qualitativement pertinent.

Par la suite, nous utiliserons donc cette expérience pour étudier le comportement de différents fluides en imbibition.

5.1.3 Imbibition de différents fluides

Dans cette partie nous avons réalisé des expériences d'imbibition avec trois fluides : de l'eau du robinet, une solution de SDS à la *cmc* soit 8mmol/L et une solution à 0.34% MH100000. Rappelons que la solution de SDS a la même viscosité que l'eau et que sa tension de surface est proche de celle de notre solution d'EC.

Les résultats d'imbibition pour ces 3 fluides sont présentés dans les Figures 5.3 et 5.4 pour deux milieux poreux distincts.

Notons que les courbes de la Figure 5.3 présentent une bosse aux temps courts. Cette singularité est probablement due à l'irrégularité de la surface du tamis (bourrelet au niveau de la toile de tamis) et n'a pas d'impact critique dans notre cadre d'analyse.

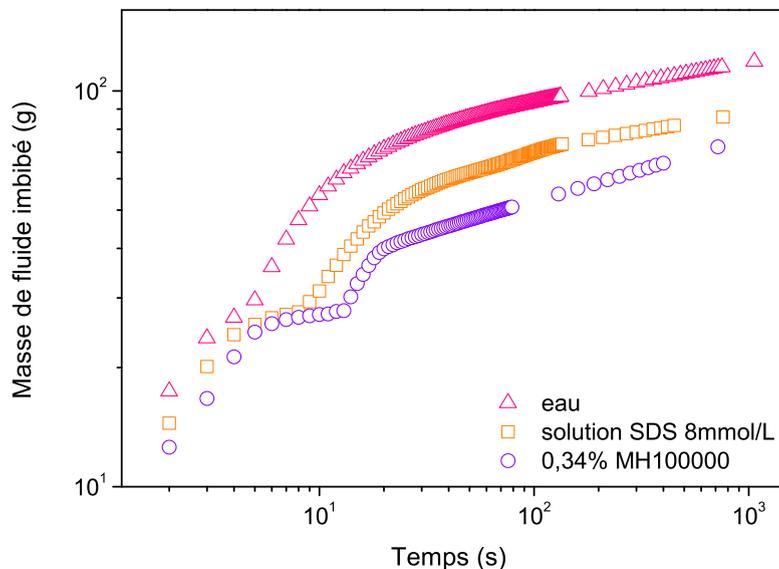


FIGURE 5.3 – Imbibition de différents fluides à travers un empilement de billes de diamètre 250-425 μm (avec un tamis de 500 μm).

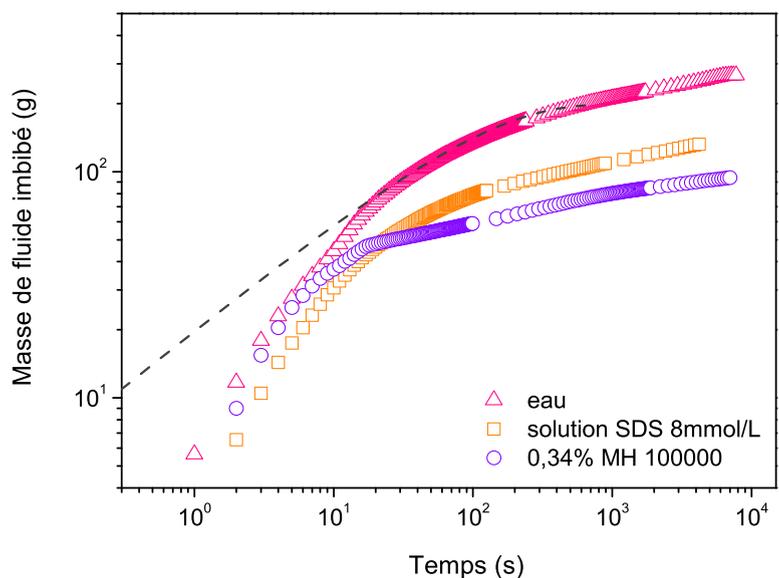


FIGURE 5.4 – Imbibition de différents fluides à travers un empilement de billes de diamètre 150-250 μm (avec un tamis de 315 μm) et la courbe théorique de l'eau utilisant l'équation de Washburn (courbe en pointillés).

A l'exception de cet artefact, nous constatons que les courbes d'imbibition pour la solution de tensioactif et d'EC ont une allure similaire à celle de l'eau : une forte croissance de la masse de fluide imbibé pour les temps courts et un changement de pente symbolisant le changement de régime lorsque la gravité commence à jouer un rôle significatif.

Les mêmes phénomènes décrits plus haut (p.112) amenant à une lente augmentation (et non un plateau) de la masse imbibée aux temps longs semble avoir lieu pour tous les fluides. Cependant, dans le cas de la solution d'EC, nous pouvons constater un effet supplémentaire que nous n'obtenons pas pour les deux autres fluides : une brisure nette de pente autour du changement de régime. Cette rupture de pente s'accompagne en outre d'un écart important entre les valeurs finales pour la solution d'EC et la solution de SDS. Comme nous l'avons vu plus haut (expression de H_{eq} de l'équation 5.6), la valeur finale de la masse imbibée est fonction de la tension de surface de fluide ce qui est en assez bon accord avec nos résultats expérimentaux pour l'eau et la solution de SDS (où $\gamma_{eau} \simeq 2\gamma_{SDS}$ et de même angle de contact) mais incorrect pour la solution d'EC (voir Figure 5.4). En effet, la solution de SDS ayant une tension de surface similaire à celle de la solution d'EC, nous nous attendrions à atteindre la même valeur finale, ce qui n'est pas le cas (écart d'un facteur 1.5).

Afin d'être plus précis dans notre analyse il est intéressant de comparer les paramètres théoriques du processus d'imbibition (en utilisant la loi de Washburn) avec ceux issus de l'expérience.

Comme nous avons vu (voir section 5.1.2) qu'il y a des divergences significatives entre la forme et la position de la courbe théorique et les données expérimentales, même pour des fluides simples comme l'eau, nous ne pourrions procéder qu'à une comparaison approximative. Néanmoins, cette comparaison bien qu'inexacte nous permettra tout de même de souligner quelques tendances critiques dans nos résultats. Dans ce but, nous avons dans un premier temps calculé les paramètres théoriques grâce aux équations donnant τ et H_{eq} , puis nous avons sommairement fitté la courbe théorique (issue de l'équation 5.5) à chaque ensemble de données de la Figure 5.4, ce qui conduit à ajuster les deux paramètres τ et H_{eq} , afin d'obtenir les valeurs expérimentales de ces paramètres. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.1.

| Fluide | Eau | | Solution SDS | | Solution 0.34% EC | |
|--------------|-------|------|--------------|------|-------------------|------|
| | théo. | exp. | théo. | exp. | théo. | exp. |
| τ (s) | 191 | 160 | 96 | 90 | 6800 | 20 |
| m_{eq} (g) | 477 | 200 | 240 | 100 | 244 | 63 |

TABLE 5.1 – Paramètres d'imbibition théoriques (eq. de Washburn) et expérimentaux (fitté à partir des données expérimentales) pour différents fluides : l'eau, une solution de SDS à 8mmol/L et une solution à 0.34% MH100000

Nous constatons ici qu'il y a un accord qualitatif entre les valeurs expérimentales et théoriques de la masse d'équilibre m_{eq} et du temps caractéristique τ pour les deux premiers fluides, l'eau et la solution de SDS. En revanche nous pouvons remarquer un important écart pour la solution d'EC, en particulier pour le temps caractéristique τ nettement plus faible dans l'expérience (20s contre 6800s prévues par la théorie). Ce paramètre étant fortement relié à la viscosité du fluide, cela suggère qu'aux temps courts, le fluide s'écoulant à travers le milieu poreux a une viscosité nettement inférieure à la viscosité réelle de la solution à 0.34% d'EC, comme si cette dernière avait été filtrée par le poreux. En

outre, le ratio entre la masse d'équilibre théorique et expérimentale est approximativement constant pour les deux fluides simples (l'eau et la solution de SDS), soit un facteur 2 environ, mais est presque deux fois plus grand (coefficient 4) dans le cas de la solution d'EC. Cela signifie que la viscosité ou la tension de surface ne permettent pas d'expliquer les tendances observées dans le cas de la solution d'EC, et qu'il existe un phénomène supplémentaire qui provient de la structure spécifique des éléments d'EC (agrégats) en solution. De la même manière, la brisure de pente observée sur les courbes de la solution d'EC suggère qu'il y a bien un phénomène de coincement de la solution à l'intérieur du milieu poreux.

Ainsi, nous pouvons conclure que, bien que le phénomène de coincement ('jamming') observé ici ne soit pas aussi marqué que dans le cas du passage d'une solution d'EC à travers un tamis (voir section 4, p.79), nous pouvons néanmoins observer en imbibition un blocage de la solution lors de l'écoulement à travers un milieu poreux, qui peut dans certains cas jouer un rôle majeur.

5.2 Imbibition sous gravité

Dans cette partie nous avons étudié le comportement en imbibition sous gravité de différents fluides en utilisant l'Imagerie par résonance magnétique (IRM). Le protocole expérimental ainsi que les aspects techniques sont détaillés dans la partie 2.2.6.

Le principe de cette expérience est de suivre l'écoulement sous gravité des fluides à travers un milieu poreux constitué de billes de verre. Nous nous servons de l'IRM pour suivre l'évolution de l'eau à l'intérieur de l'échantillon au cours du temps.

Dans un premier temps nous avons réalisé ces tests avec de l'eau et une solution de SDS, de même viscosité que l'eau et de tension de surface proche d'une solution à 0.34% MH 100000. Pour ces deux liquides et des billes de verre de 45-90 μm l'imbibition est extrêmement rapide et après seulement 1min30, temps qu'il faut pour remonter le porte échantillon dans l'IRM et lancer la première mesure de profil, la colonne de billes est quasiment imbibée (saturation constante et uniforme sur toute la hauteur de la colonne de billes sur la Figure 5.5).

Le troisième fluide utilisé est notre fluide Newtonien, l'huile, de même viscosité que la solution de référence à 0.34% MH 100000.

5.2.1 Fluide Newtonien

Nous avons donc réalisé un suivi de profils IRM pour l'expérience d'imbibition sous gravité avec de l'huile. Nous avons d'autre part étudié l'influence de la taille des billes en utilisant différentes tailles de billes : 45-90 μm et 150-250 μm .

Impact de la taille de billes Les profils IRM pour de l'huile à travers un empilement de billes de verre de diamètre 45-90 μm sont donnés dans les Figures 5.6 et 5.7.

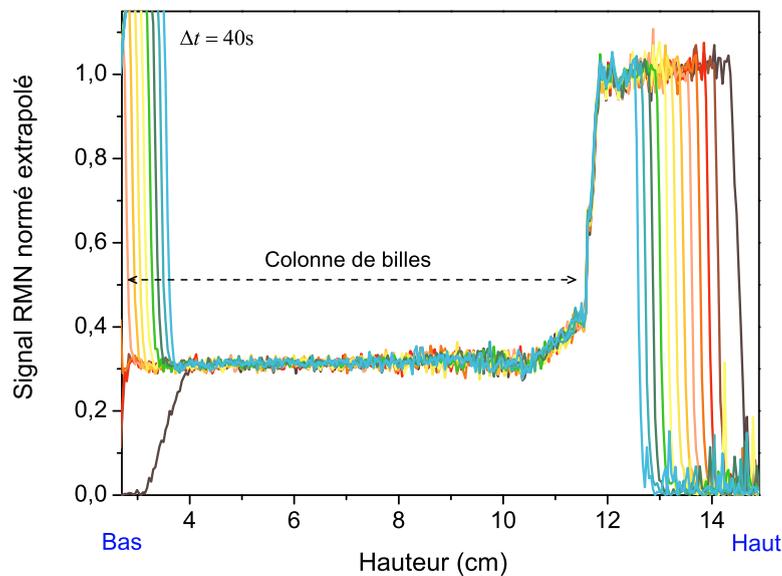


FIGURE 5.5 – Profils IRM présentant la saturation de l'échantillon en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 41s$, pour notre solution de SDS à travers un empilement de billes de verre $45-90\mu m$.

Il est important de préciser que le signal RMN normé et extrapolé (relié à la teneur en eau dans l'échantillon) correspond à la saturation du milieu, que le haut de l'échantillon se trouve à gauche du graphique et que la lecture des profils se fait de droite (temps les plus courts) à gauche (temps les plus longs).

La Figure 5.6 présente l'ensemble des profils sur toute la hauteur de l'échantillon tandis que la Figure 5.7 est un zoom sur la partie étudiée de l'échantillon, i.e. la colonne de billes. Les profils sont mesurés toutes les 15min.

Sur cette première figure, nous pouvons tout d'abord voir qu'il existe deux régions distinctes : à gauche nous pouvons voir une saturation égale à 1 correspondant à la partie du fluide seul, tandis qu'à droite, nous avons une saturation égale à 0.4 ce qui coïncide avec la porosité du milieu poreux. De plus nous constatons que, les profils se décalent vers la droite au cours du temps ce qui signifie que l'huile imbibe petit à petit le milieu poreux tandis que le volume de fluide seul, situé au dessus de l'empilement de billes, diminue. Ainsi nous avons bien pénétration du fluide à travers les billes de verre au cours du temps.

Si nous regardons maintenant plus en détail l'évolution des profils au sein du milieu poreux (voir Figure 5.7) nous pouvons voir dans un premier temps que le front de saturation progresse uniformément à travers l'empilement de billes de verre avec une saturation constante et égale à 0.4 tout au long de l'expérience. Cette valeur étant égale à la porosité du milieu nous pouvons donc en conclure que l'huile pénètre le milieu poreux avec une saturation totale. De plus, nous remarquons que la vitesse d'imbibition diminue avec le temps de façon régulière. Aux temps longs (après environ 7h) l'ensemble des billes est entièrement imbibé et saturé. En effet, si nous regardons une image de l'échantillon à la fin de l'expérience (voir Figure 5.8) nous constatons que le milieu poreux est complètement

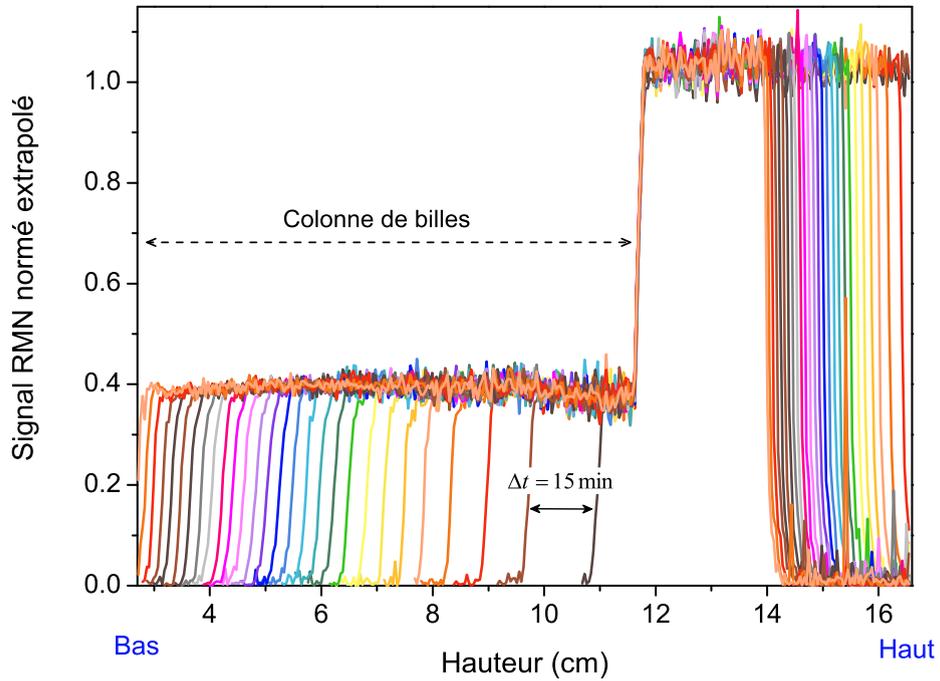


FIGURE 5.6 – Profils IRM présentant la saturation de l'ensemble de l'échantillon en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 15\text{min}$, pour de l'huile à travers un empilement de billes de verre 45-90 μm .

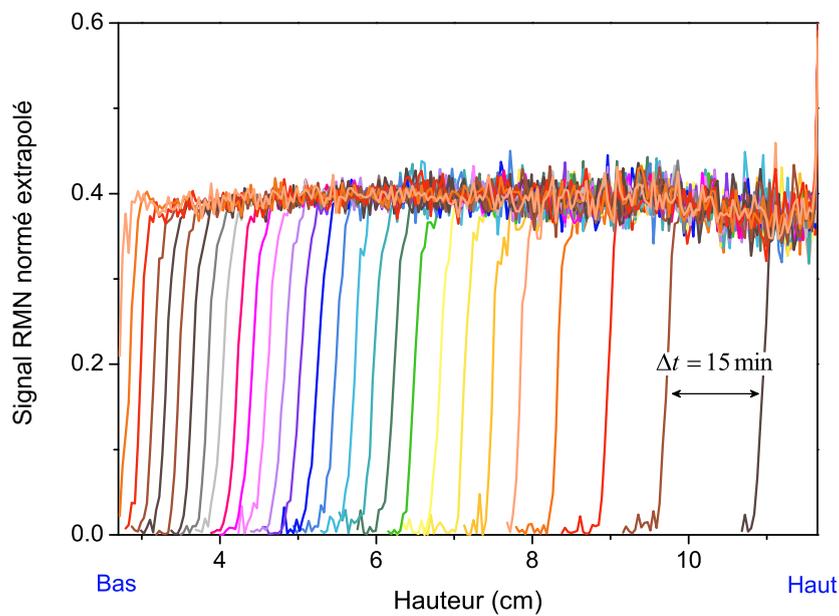


FIGURE 5.7 – Profils IRM présentant la saturation de la colonne de billes seule en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 15\text{min}$, pour de l'huile à travers un empilement de billes de verre 45-90 μm .

imbibé (en gris), qu'il ne reste plus de fluide au dessus de l'empilement de billes et que du fluide se trouve maintenant sous la colonne (gris clair).

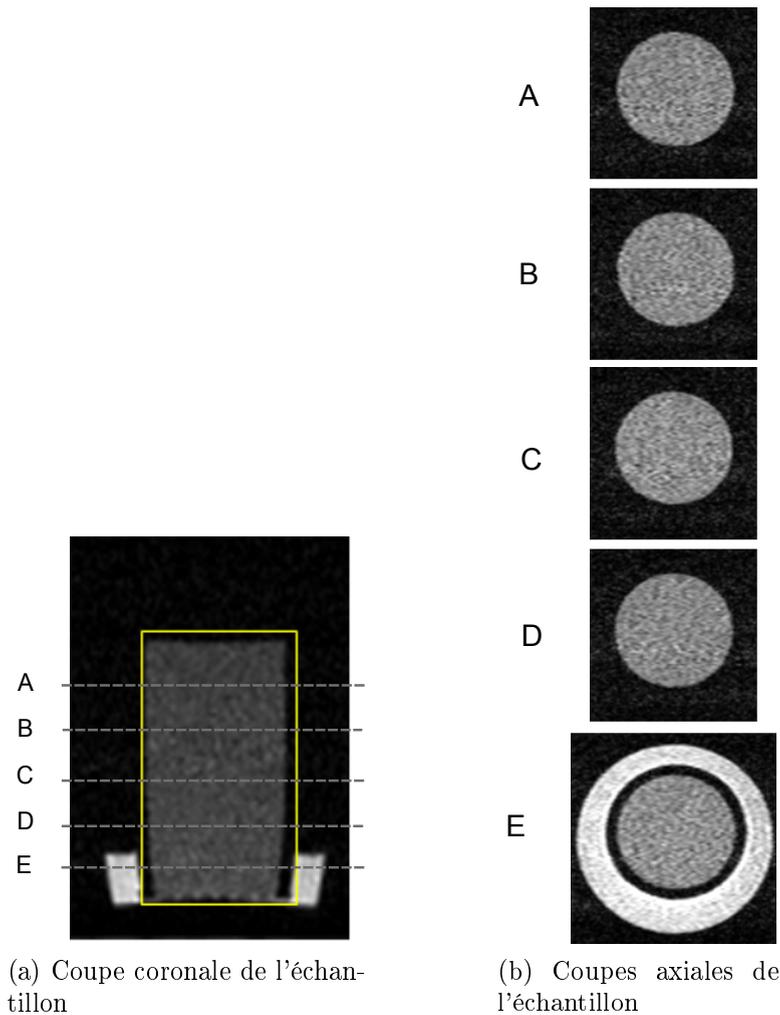


FIGURE 5.8 – Images IRM de l'échantillon à la fin de l'expérience d'imbibition sous gravité, pour de l'huile à travers un empilement de billes de verre $45\text{-}90\mu\text{m}$

Ainsi, nous avons donc vu que l'huile pénètre lentement et complètement le milieu poreux avec une saturation constante et totale. Cette imbibition est d'autant plus lente que la hauteur de fluide imbibé augmente.

Afin d'étudier l'impact de la taille des billes nous avons effectué la même expérience avec des billes plus grosses de $150\text{-}250\mu\text{m}$.

La Figure 5.9 présente les profils d'imbibition de l'huile mesurés toutes les 2min30.

Nous pouvons voir que les profils d'imbibition dans le cas d'un milieu poreux plus gros sont similaires à ceux obtenus précédemment : nous remarquons un front uniforme de saturation qui progresse à travers le milieu poreux avec une saturation constante.

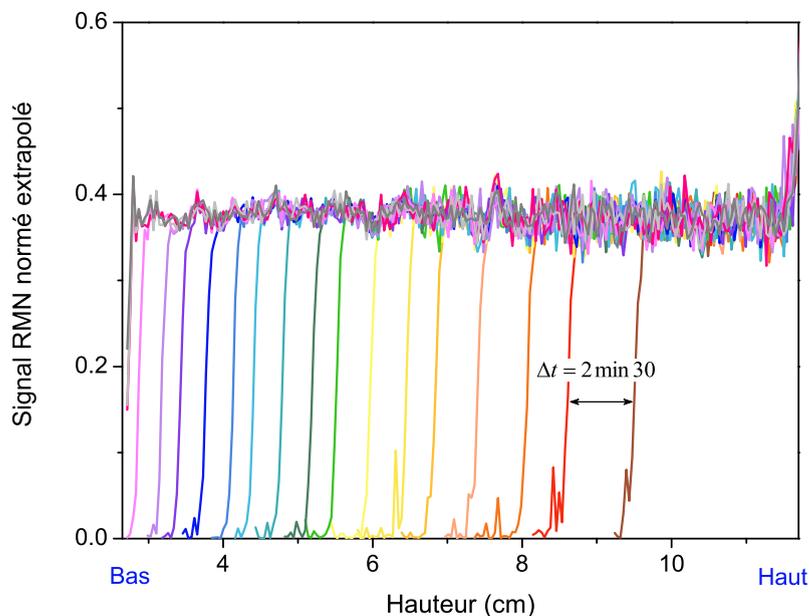


FIGURE 5.9 – Profils IRM présentant la saturation de la colonne de billes en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 2\text{min}30$, pour de l’huile à travers un empilement de billes de verre $150\text{-}250\mu\text{m}$.

En outre, nous constatons comme dans le cas des petites billes une diminution de la vitesse d’imbibition avec l’avancée du front. Enfin, la différence majeure observée ici est que l’imbibition est nettement plus rapide. En effet, il faut seulement 50 minutes pour imbiber l’ensemble de la colonne de billes de $150\text{-}250\mu\text{m}$ contre 7h pour des billes plus petites ($45\text{-}90\mu\text{m}$).

Si nous regardons les images de l’échantillon à la fin de l’expérience (voir Figure 5.10) nous voyons que le milieu poreux est totalement imbibé (couleur gris) et qu’il reste du fluide au dessus de l’échantillon ainsi qu’en dessous de la colonne (gris clair).

A partir des profils IRM nous pouvons déduire la masse de fluide imbibée en fonction du temps en sommant chaque profil IRM à un instant t sur toute la hauteur du milieu poreux.

Les résultats pour les deux milieux poreux étudiés (billes de verre de $45\text{-}90\mu\text{m}$ et $150\text{-}250\mu\text{m}$) ainsi que les prédictions de Washburn correspondantes sont donnés dans le Figure 5.11.

Nous voyons ici que la masse de fluide imbibé augmente linéairement en échelle log-log jusqu’à arriver à un plateau correspondant à l’état final où toute la colonne est entièrement imbibée. Nous pouvons en outre remarquer que les deux courbes correspondant aux deux milieux poreux sont parallèles et très proches des courbes théoriques issues de la prédiction de Washburn (équation 5.2) de pente 0.5. Cette pente de $1/2$ indique que l’imbibition de l’huile suit la loi de Washburn selon laquelle la hauteur imbibée (reliée directement à la masse de fluide imbibé) est proportionnelle à la racine du temps. La courbe théorique obtenue pour les billes $45\text{-}90\mu\text{m}$ est cependant légèrement au dessus de la courbe expérimentale ce qui pourrait être du à l’incertitude sur la taille des billes (donc

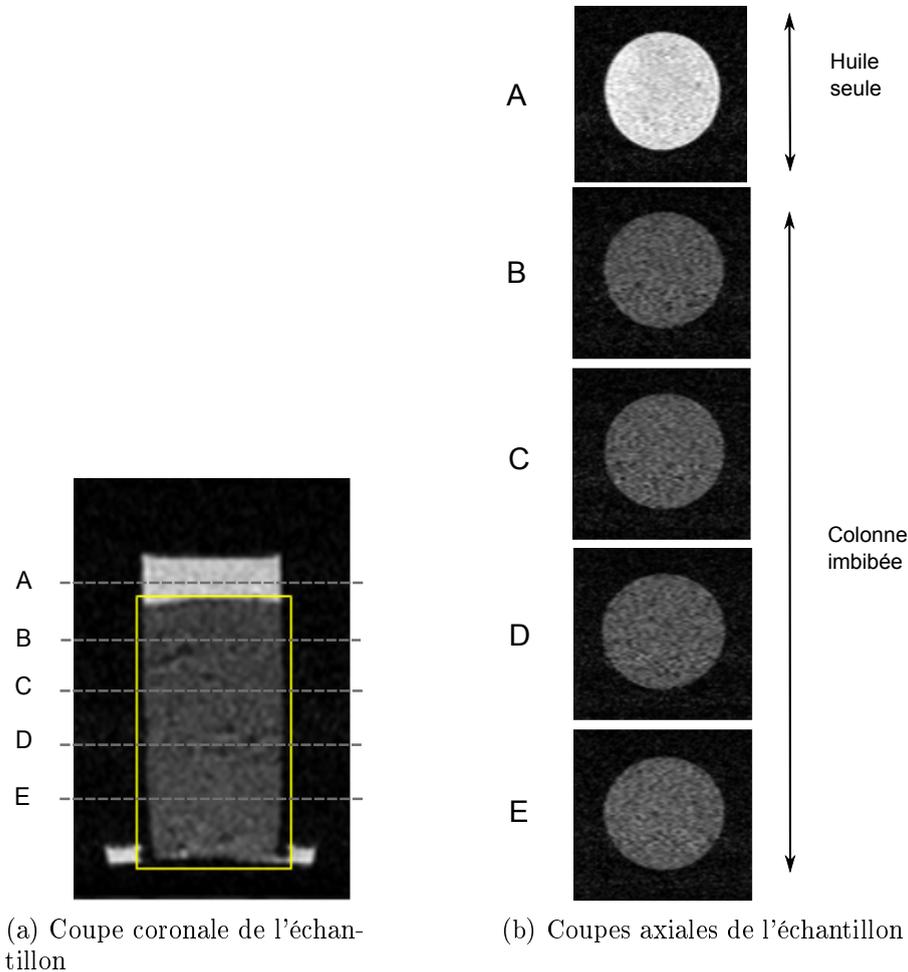


FIGURE 5.10 – Images IRM de l'échantillon à la fin de l'expérience d'imbibition sous gravité, pour de l'huile à travers un empilement de billes de verre $150\text{-}250\mu\text{m}$

des pores du milieu poreux), de taille légèrement inférieure à la taille théorique calculée.

Cette dépendance indique donc que l'imbibition est gouvernée par les effets capillaires (le gradient de pression est imposé par la capillarité) et que la gravité est ici négligeable. En effet, si nous calculons $\rho gh \simeq 8 \cdot 10^2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$ (où h est la hauteur de fluide imbibé, nous prenons $h = 9\text{cm}$) vs. γ/R_{pores} égal à $1\cdot 10^4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$ pour les plus petites billes et $3.5\cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$ pour les plus grosses billes, nous avons bien $\gamma/R_{pores} > \rho gh$ pour les deux tailles de billes et pour une hauteur de fluide imbibé inférieure ou égale à la hauteur de la colonne de billes. Cependant, nous pouvons constater que la courbe expérimentale pour un empilement de billes de verre de $150\text{-}250\mu\text{m}$ s'éloigne légèrement du régime théorique pour les temps longs. Nous pouvons supposer qu'à partir d'une certaine hauteur de fluide imbibé la gravité commence doucement à jouer un rôle et l'huile s'écoule alors un peu plus vite que ce que prédit la loi de Washburn.

Si nous regardons maintenant le rapport entre les deux courbes nous voyons que les

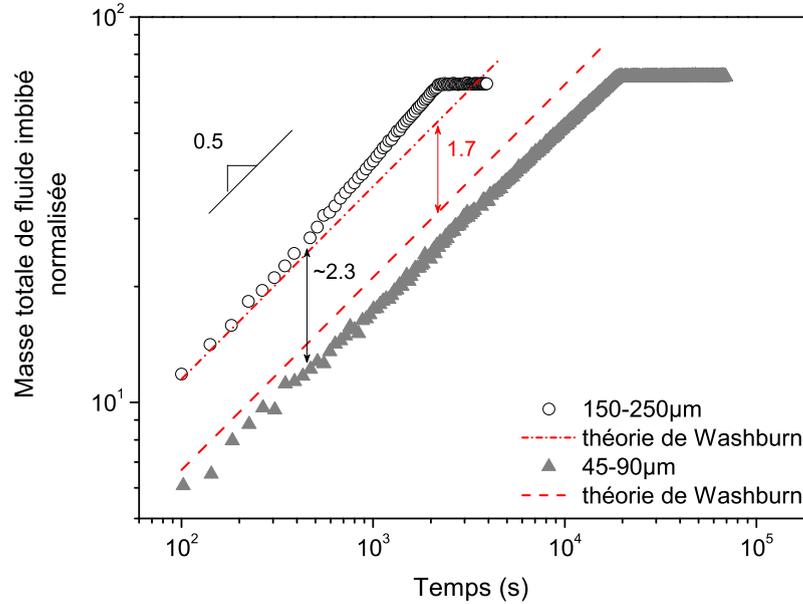


FIGURE 5.11 – Évolution temporelle de la masse totale de fluide imbibé dans le milieu poreux pour de l’huile à travers des empilements de billes de verre 45-90 μm et 150-250 μm . Les symboles représentent les données expérimentales tandis que les courbes pointillées rouges correspondent à la prédiction du modèle de Washburn.

droites sont séparées d’un facteur 2 ce qui est en assez bon accord avec l’équation de Washburn (voir équation 5.2) prédisant un rapport en $\sqrt{R_{\text{grosses billes}}/R_{\text{petites billes}}} \simeq \sqrt{2.95} \simeq 1.72$. Nous voyons donc que nous avons un bon accord entre la théorie et l’expérience.

Ainsi, l’imbibition de l’huile à travers un empilement de billes de verre suit essentiellement la loi de Washburn et se produit sous forme d’un front uniforme progressant dans le milieu.

5.2.2 Solutions d’éthers de cellulose

Dans cette section nous avons étudié le comportement en imbibition sous gravité de solutions d’éthers de cellulose.

5.2.2.1 Solution à 0.34% d’EC de même viscosité que l’huile

Dans un premier temps nous avons utilisé notre solution d’EC de référence à 0.34% MH 100000 de même viscosité que l’huile utilisée précédemment.

Les Figures 5.12 et 5.13 présentent les profils IRM d’imbibition de la solution à 0.34% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre de diamètre 45-90 μm .

La première figure représente l’évolution de la quantité d’eau au sein de tout l’échantillon, i.e. au sein de l’ensemble milieu poreux et fluide seul. En effet, comme dans le cas de l’huile nous pouvons constater l’existence de deux régions : la première du côté droit du

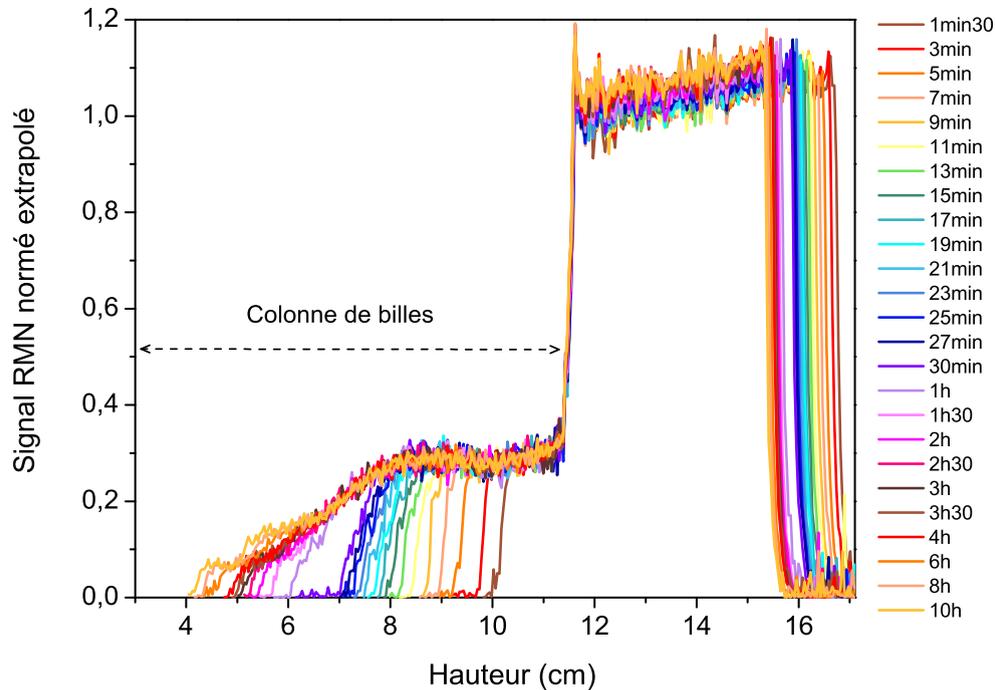


FIGURE 5.12 – Profils IRM présentant la saturation de l'ensemble de l'échantillon en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 2, 30$ puis 120min , pour une solution à 0.34% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre $45\text{-}90\mu\text{m}$.

graphe où la saturation est de l'ordre de 1 correspond à la partie du fluide seul, tandis que le côté gauche du graphe, de saturation égale à 0.3, représente le milieu poreux imbibé.

Nous pouvons voir ici que, comme avec l'huile, le volume de fluide seul, situé au dessus du milieu poreux, diminue au cours du temps tandis que la solution d'EC pénètre à l'intérieur de l'empilement de billes. Cependant, si nous regardons les profils au niveau du milieu poreux nous pouvons voir qu'aux temps longs leur allure diffère des profils obtenus avec l'huile, je le rappelle de même viscosité que notre solution ici.

Nous allons étudier plus précisément ce qu'il se passe au sein du milieu poreux dans le cas de notre solution d'EC en zoomant sur la partie du graphe qui nous intéresse (voir Figure 5.13).

Tout d'abord, nous pouvons voir qu'aux temps courts, nous avons, comme dans le cas de l'huile un front saturé uniforme qui progresse dans le milieu poreux. Il est cependant intéressant de constater que la saturation est dans ce cas là égale à 0.3 contre 0.4 dans le cas de l'huile. Or, nous retrouvons cette saturation constante de 0.3 (dans tout le milieu poreux) dans le cas de l'eau ou de la solution de SDS où le fluide a entièrement imbibé et rempli le milieu poreux (voir Figure 5.5). De plus si nous observons les images (voir plus bas Figure 5.14) nous pouvons voir que la première partie du milieu est de couleur gris-blanc très vif correspondant à la saturation maximale de 0.3 que nous pouvons obtenir pour un mélange d'une solution aqueuse dans des billes de verre. Nous pouvons expliquer ce phénomène par une différence de mouillage au contact des billes de verre entre l'huile et les solutions aqueuses (eau, solution de SDS ou solution d'EC) ce qui pourrait engendrer

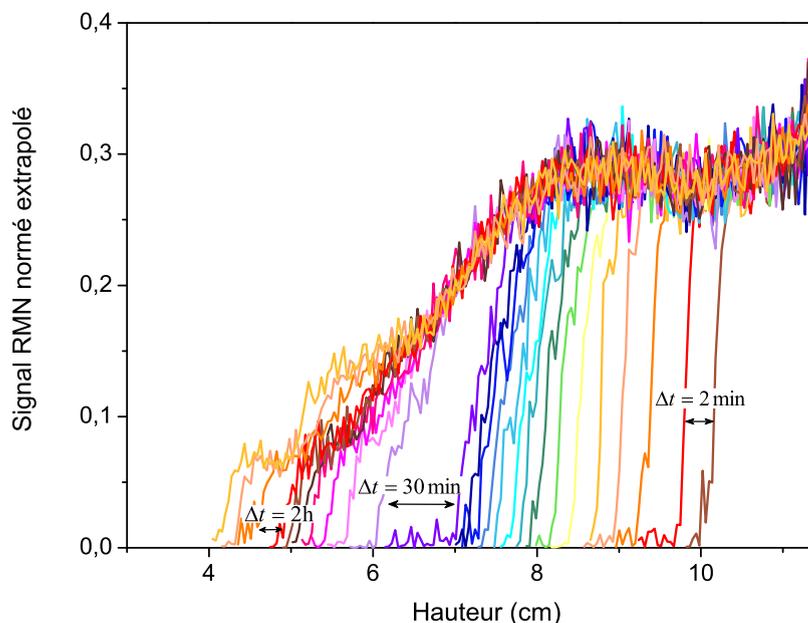


FIGURE 5.13 – Profils IRM présentant la saturation de la colonne de billes seule en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 2, 30$ puis 120min , pour une solution à 0.34% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre $45\text{-}90\mu\text{m}$.

une différence de saturation du milieu.

Dans un deuxième temps, après environ une quinzaine de minutes, nous constatons un fort ralentissement de l'imbibition qui s'accompagne ensuite d'une imbibition avec une saturation partielle du milieu poreux. Dans cette dernière phase, où il semble y avoir blocage de la solution, du fluide continue cependant à couler extrêmement lentement n'imbibant plus totalement le milieu poreux : la saturation est alors de l'ordre de 0.05 à 0.15 . Enfin, nous remarquons qu'après 10h un peu plus d' 1cm de hauteur de billes est encore sec.

Si nous regardons maintenant les images IRM obtenue à la fin de cette expérience (voir Figure 5.14) nous voyons que seule une petite portion de l'empilement de billes de verre est imbibé (gris clair sur l'image) comme le montrait clairement les profils.

En observant les coupes axiales dans la partie de saturation partielle du milieu poreux nous remarquons que toute la surface de l'échantillon est de couleur uniforme ce qui suggère que l'imbibition se fait sur toute la surface de l'échantillon et qu'il n'y a pas de chemins préférentiels de fluide. En effet, si cela avait été le cas nous aurions vu des variations de niveaux de gris sur les images en coupe axiale au niveau de l'imbibition partielle. Donc, bien que la saturation soit partielle à cet endroit là toutes les billes sont mouillées de la même manière grâce à la présence de films d'eau plus ou moins épais et il n'y a pas, à une échelle macroscopique, de chemins d'écoulements préférentiels.

Ainsi, nous pouvons voir l'apparition d'un phénomène de blocage dans le cas de l'écoulement d'une solution d'EC à travers un milieu poreux complexe.

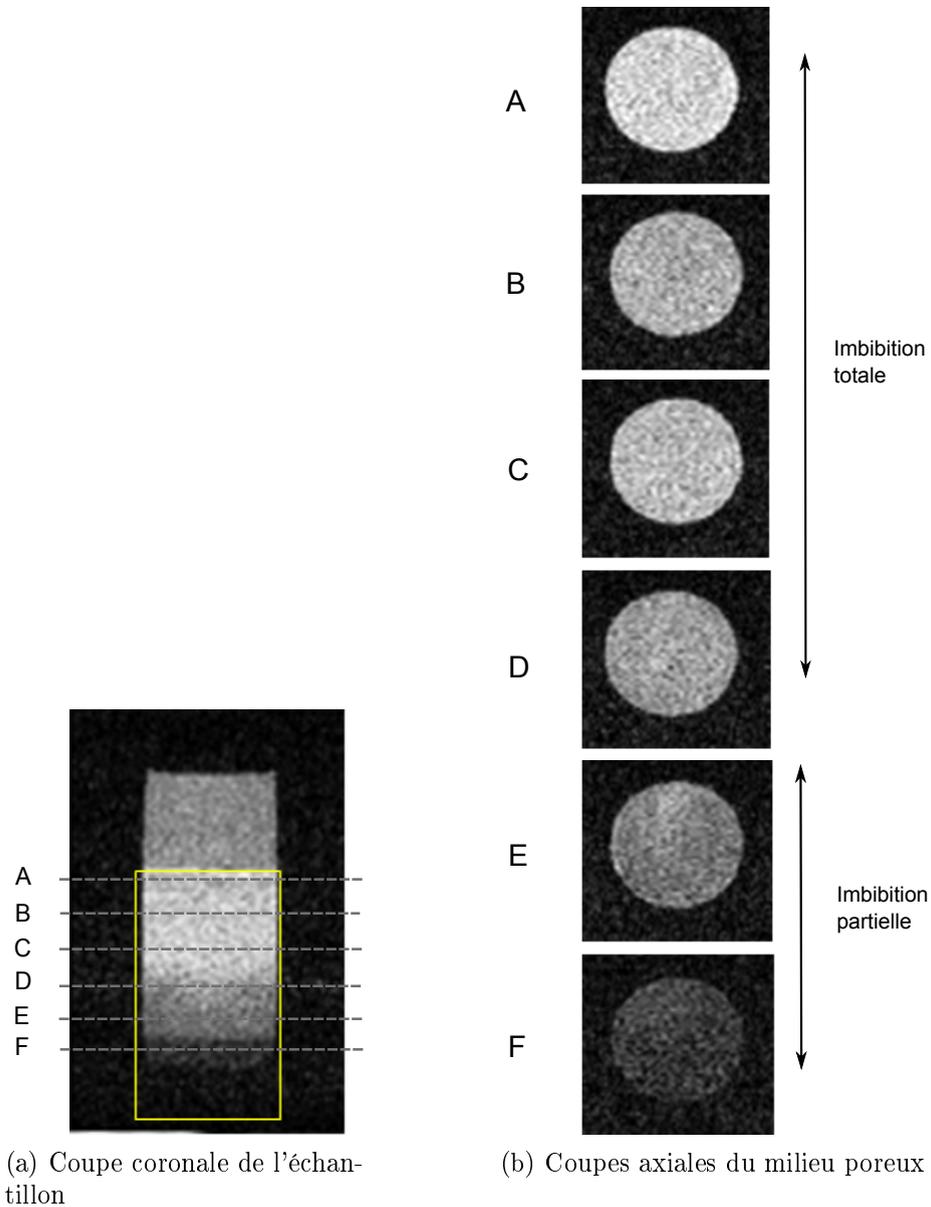


FIGURE 5.14 – Images IRM de l'échantillon à la fin de l'expérience d'imbibition sous gravité, pour une solution à 0.34% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre 45-90 μm

Impact de la taille de billes Comme dans le cas de l'huile nous avons étudié l'impact de la taille des billes en réalisant l'expérience d'imbibition avec la solution à 0.34% à travers un deuxième milieu poreux plus grossier, constitué de billes de verre de 150-250 μm de diamètre.

Le Figure 5.15 présente les profils d'imbibition de la solution à 0.34% d'EC à travers des billes de verre 150-250 μm .

Nous constatons ici les mêmes phénomènes qu'avec des billes de verre de 45-90 μm mais sur des temps légèrement plus courts avec une nette diminution de la vitesse d'imbibition

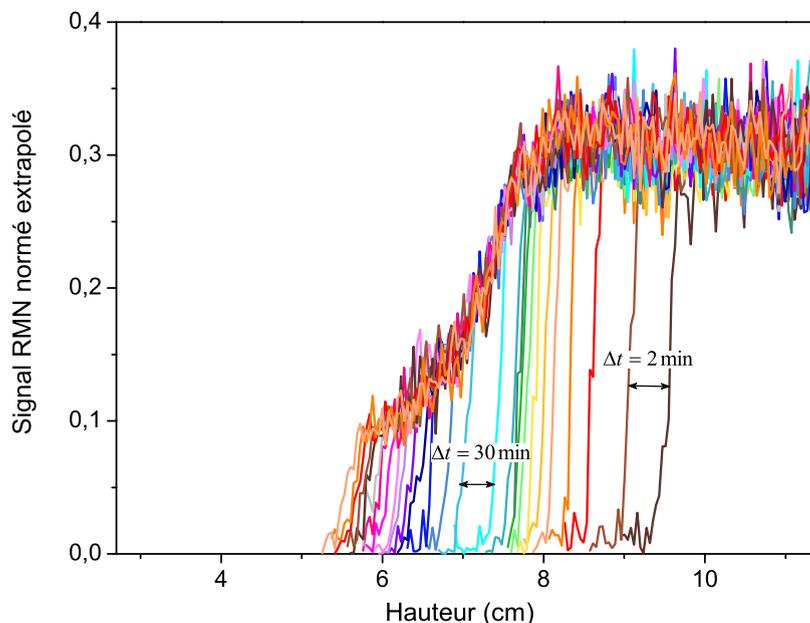


FIGURE 5.15 – Profils IRM présentant la saturation de la colonne de billes en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 2$ puis 30min, pour une solution à 0.34% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre 150-250 μm .

après seulement un dizaine de minutes. Il est d'autre part intéressant de constater que le ralentissement se produit pour des temps analogues, de même que la fin du front saturé d'imbibition se produit pour des hauteurs proches, à environ 8cm (soit une hauteur imbibée de 4cm environ) pour les deux milieux poreux. Il semblerait que la taille des pores n'influe donc que très peu la hauteur d'imbibition avant bouchage. Il est important de rappeler que la taille des pores est nettement inférieure à la taille des billes.

Cette deuxième expérience montre que le blocage/coincement de la solution a aussi lieu pour des milieux poreux de plus grosse granulométrie.

Comme pour l'huile, nous avons tracé l'évolution de la masse de fluide imbibé en fonction du temps pour notre solution à 0.34% d'EC et les deux milieux poreux (voir Figure 5.16). Nous avons en outre remis la courbe correspondant au fluide simple Newtonien.

Là aussi nous pouvons constater que l'évolution temporelle de l'imbibition d'une solution d'EC est très différente d'un fluide Newtonien. En effet, la masse de fluide imbibé évolue dans les premiers instants comme dans le cas de l'huile en \sqrt{t} , comme l'indiquent les courbes théoriques de Washburn en bleu. Mais après quelques minutes, les courbes se séparent et l'imbibition de la solution d'EC ralentit fortement, nous entrons dans une deuxième régime d'imbibition plus lent que la loi de Washburn. Enfin, après plusieurs heures, un troisième régime apparaît pour lequel les courbes correspondant aux deux milieux poreux se rejoignent. Ce régime final semble donc être indépendant de la taille des billes.

Une fois ces 3 régimes d'imbibition identifiés (déterminés chaque fois par un temps) nous pouvons les reporter sur les courbes des profils IRM comme le montre la Figure 5.17.

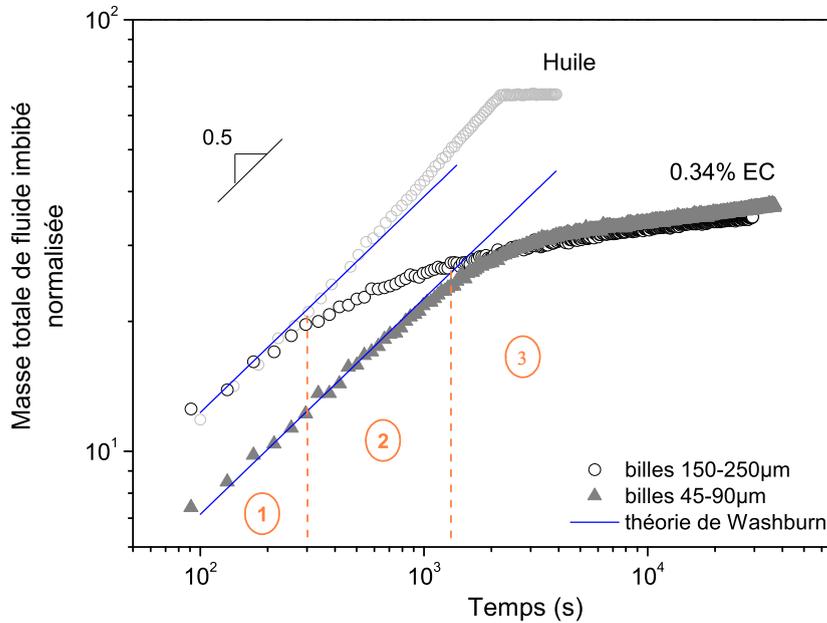


FIGURE 5.16 – Évolution temporelle de la masse totale de fluide imbibé dans le milieu poreux pour une solution à 0.34% MH 100000 à travers des empilements de billes de verre 45-90 μm et 150-250 μm . Les courbes bleues correspondent à la prédiction du modèle de Washburn.

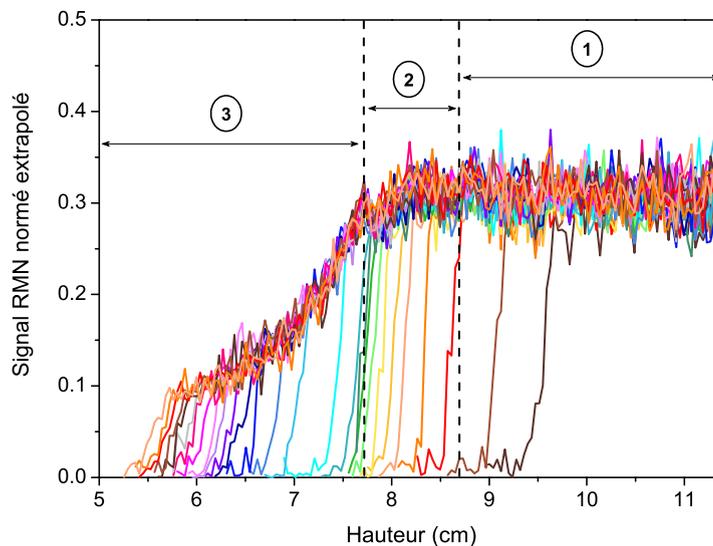


FIGURE 5.17 – Mise en évidence des 3 régimes d'imbibition sur les profils IRM pour une solution à 0.34% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre 150-250 μm .

D'après la Figure 5.17 nous pouvons voir que le premier régime (1) correspond à la progression d'un front saturé uniforme qui suit la loi de Washburn.

Le deuxième régime (2) marque le début du ralentissement avec une nette diminution de la vitesse d'imbibition ce qui indique le début du coincement des agrégats d'EC dans le milieu poreux. Cependant, malgré ce fort ralentissement et le début du blocage de

la solution nous constatons que le milieu reste totalement saturé. Cela suggère que des rééquilibrages capillaires au sein du milieu poreux sont toujours possibles.

A l'inverse, dans le régime (3) la saturation n'est plus que partielle : le fluide est maintenant complètement coincé par les agrégats. La solution d'EC doit maintenant traverser un nouveau milieu poreux formé de billes mélangées à des agrégats d'EC. Les échelles de temps de cette nouvelle imbibition sont maintenant très grandes et seule l'eau (ou solution d'EC très peu concentrée) peut alors continuer à s'écouler, les agrégats d'EC étant eux-mêmes bloqués dans la partie saturée supérieure du milieu poreux. Cette formation d'un nouveau milieu poreux constitué de billes et d'agrégats d'EC permet d'expliquer l'indépendance du troisième régime vis-à-vis de la taille des billes. Il est d'autre part important de noter que la formation de ce nouveau milieu poreux (billes de verre + agrégats d'EC) est susceptible de se produire dans les premières couches de l'empilement de billes où est, à chaque instant, passé le plus grand volume de solution, et donc le plus grand nombre d'agrégats. Cette dernière remarque n'a cependant pas été prouvée et une des solutions pour en avoir la preuve serait de marquer nos EC (avec des sondes fluorescentes par exemple) pour pouvoir ensuite observer la répartition en EC dans le milieu poreux en effectuant une coupe de l'empilement de billes de verre, dans le sens de la longueur (puis observation à l'aide d'une lampe UV par exemple).

Nous avons donc vu ici que notre solution d'EC à 0.34% MH 100000 a un comportement très différent de l'huile. En effet, même si les premiers instants ressemblent à l'imbibition d'un fluide simple Newtonien suivant la loi de Washburn, la solution d'EC va ensuite se bloquer conduisant à une très forte diminution de la vitesse du fluide. Dans le dernier régime, nous avons constaté que du fluide résiduel (principalement constitué d'eau si nous supposons que les agrégats d'EC restent bloqués dans la première portion du milieu poreux) continue de couler à travers un nouveau milieu poreux formé de billes et d'agrégats d'EC.

Influence de la hauteur initiale Dans ce paragraphe nous avons étudié l'influence de la hauteur initiale de fluide. Pour cela nous avons réalisé la même expérience que précédemment, avec une solution d'EC à 0.34% et des billes de verre de 150-250 μ m, mais en ajoutant au dessus des billes deux fois moins de solution d'EC, i.e. un volume initial de fluide divisé par deux.

Les résultats sont donnés dans les Figures 5.18 et 5.19.

Sur cette première Figure nous constatons que la hauteur initiale de fluide est effectivement environ deux fois plus petite que dans les expériences précédentes. D'autre part, nous pouvons remarquer que la durée de l'expérience est supérieure à toutes les expériences précédentes. En effet, nous avons ici suivi l'évolution de l'imbibition sur 80h. Cela nous permet d'avoir des informations sur les temps très longs.

Si nous regardons maintenant plus en détail l'évolution au sein du milieu poreux (voir Figure 5.19), nous pouvons observer un comportement très similaire à celui obtenu avec un volume initial deux fois plus grand. En effet, nous remarquons le front saturé progressant sur les 4 premiers centimètres, le fort ralentissement après une dizaine de minutes puis l'écoulement d'une partie du fluide amenant à une saturation partielle du milieu poreux.

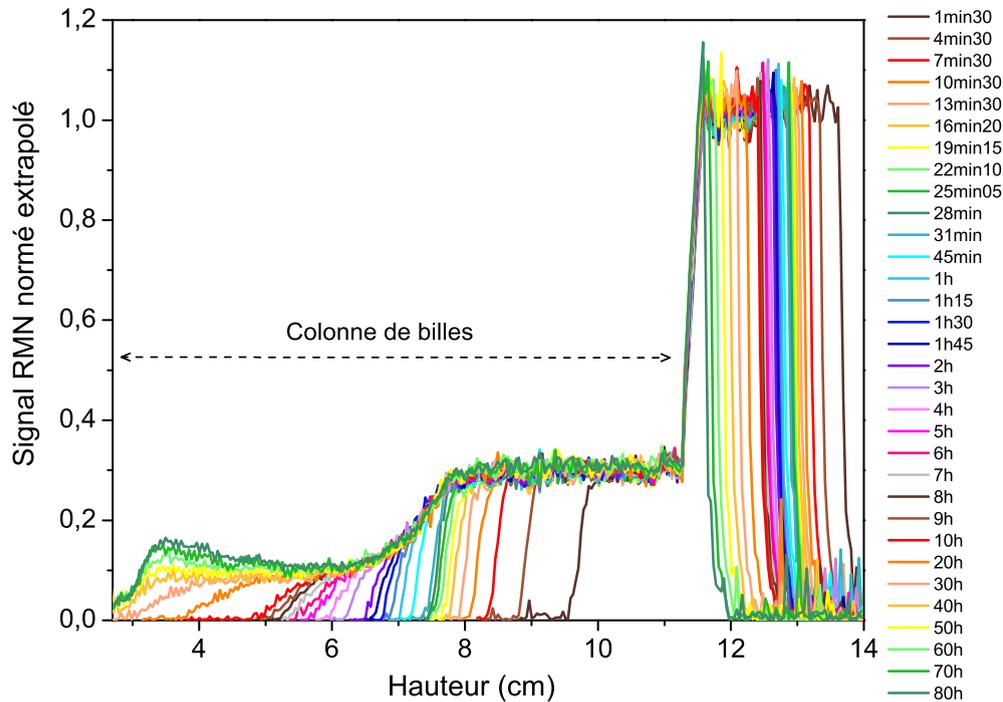


FIGURE 5.18 – Profils IRM présentant la saturation de l'ensemble de l'échantillon en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 3\text{min}, 15\text{min}, 1\text{h}$ puis 10h , pour une solution à 0.34% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre $150\text{-}250\mu\text{m}$ et pour un volume initial de fluide divisé par deux.

Nous pouvons en outre voir qu'aux temps longs nous ne constatons pas d'arrêt complet de l'imbibition mais le fluide (appauvri en EC) continue à pénétrer dans l'empilement de billes jusqu'à imbiber toute la colonne.

Si nous regardons maintenant la masse de fluide imbibé en fonction du temps (voir Figure 5.20) nous constatons que les deux courbes, correspondant aux deux volumes initiaux V_0 et $V_0/2$, se superposent aux temps courts.

L'imbibition est donc bien gouvernée par les effets capillaires et, aux temps courts (sur les 5 premières heures), la pression imposée par la hauteur de fluide n'a donc pas d'impact sur la vitesse d'imbibition.

5.2.2.2 Solution à 0.68% d'EC

Nous avons ensuite étudié l'influence de la concentration en éthers de cellulose. Pour cela nous avons utilisé une solution deux fois plus concentrée en EC, soit à 0.68% MH 100000.

L'évolution des profils IRM pour la solution à 0.68% d'EC à travers un empilement de billes de verre de $45\text{-}90\mu\text{m}$ est donnée dans les Figures 5.21 et 5.22.

Nous pouvons observer ici le même phénomène de coincement avec, dans un premier temps, la progression d'un front uniforme de saturation, puis un fort ralentissement de

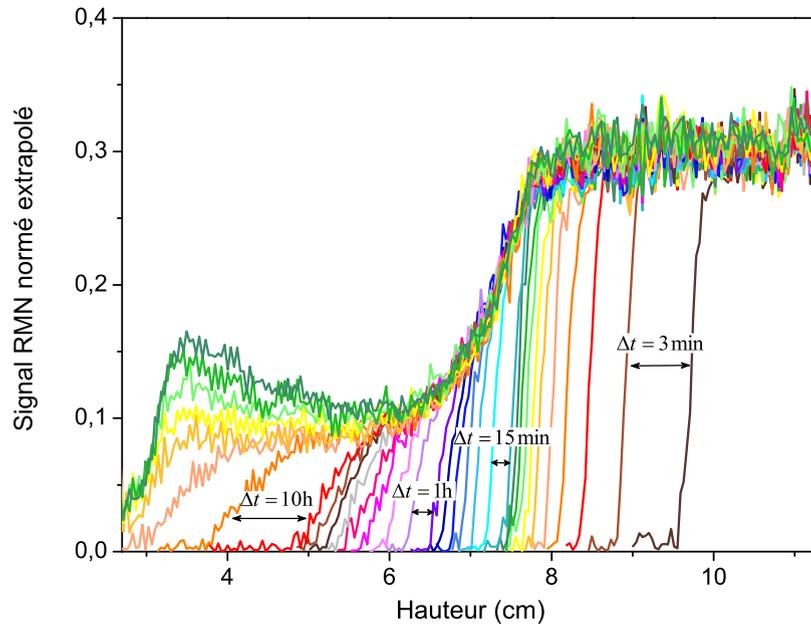


FIGURE 5.19 – Profils IRM présentant la saturation de la colonne de billes seule en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 3\text{min}$, 15min , 1h puis 10h , pour une solution à 0.34% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre $150\text{-}250\mu\text{m}$ et pour un volume initial de fluide divisé par deux.

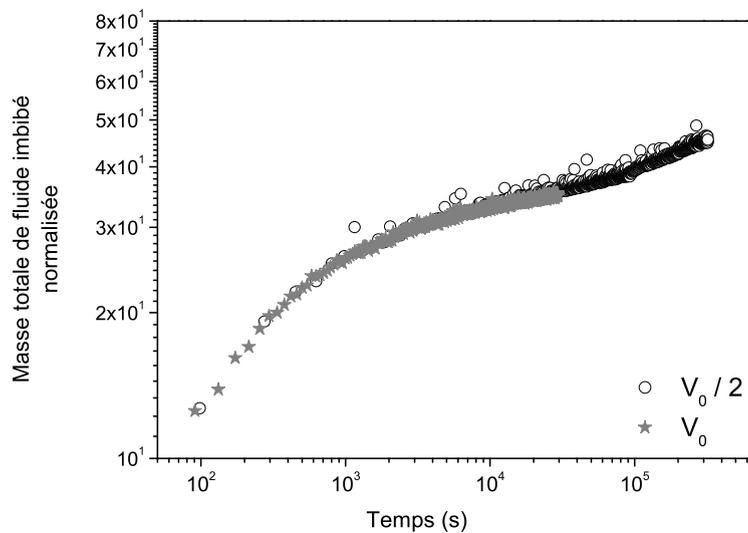


FIGURE 5.20 – Évolution temporelle de la masse totale de fluide imbibé dans le milieu poreux pour une solution à 0.34% MH 100000 à travers des empilements de billes de verre $150\text{-}250\mu\text{m}$ pour deux volumes initiaux différents V_0 et $V_0/2$.

l'imbibition suivi dans un troisième temps d'une imbibition partielle du milieu poreux qui se prolonge jusqu'à une imbibition de tout le milieu poreux pour des temps très longs (de l'ordre de 150h).

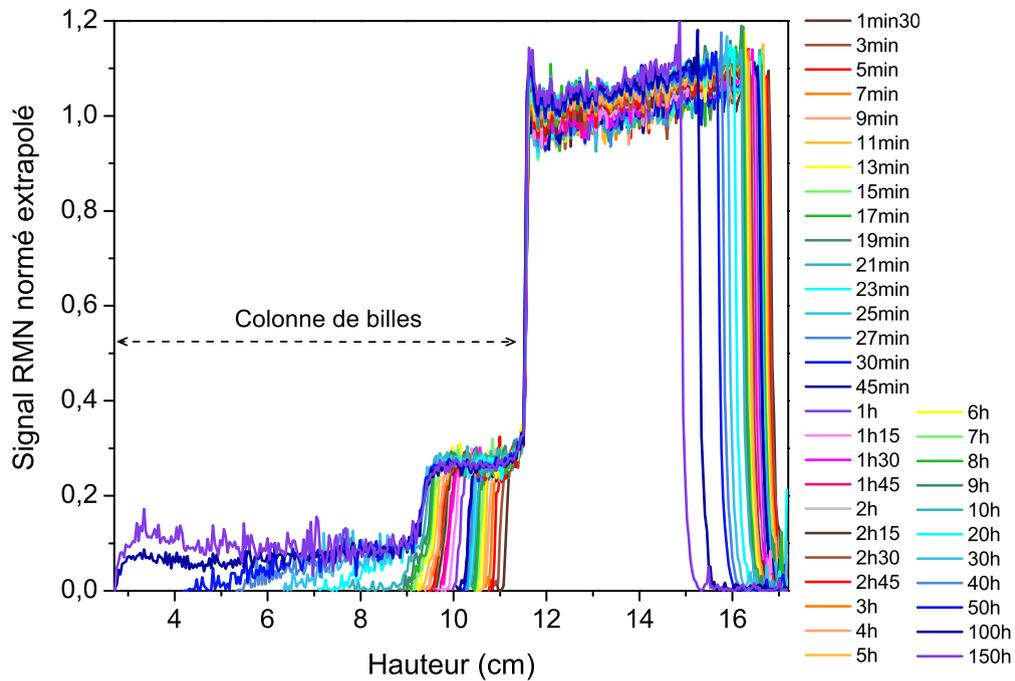


FIGURE 5.21 – Profils IRM présentant la saturation de l'ensemble de l'échantillon en fonction de la hauteur à différents temps, pour différents Δt , pour une solution à 0.68% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre 45-90 μm .

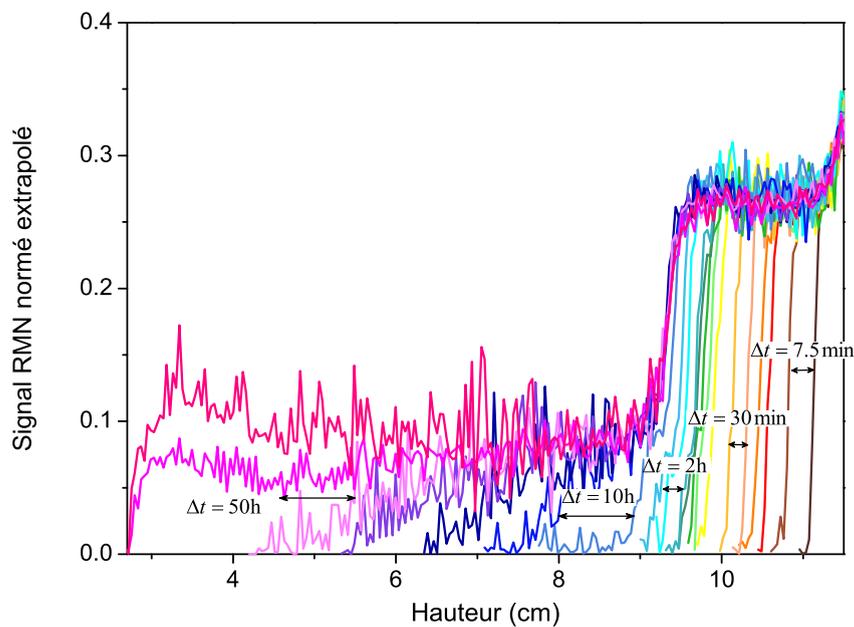


FIGURE 5.22 – Profils IRM présentant la saturation de la colonne de billes seule en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 7\text{min}30, 30\text{min}, 2\text{h}, 10\text{h}$ puis 50h , pour une solution à 0.68% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre 45-90 μm .

Si nous regardons de plus près la zone correspondant au milieu poreux (Figure 5.22), nous pouvons voir que ces phénomènes se produisent sur des échelles de temps beaucoup plus longs. En effet, nous constatons dans un premier temps que la vitesse d'imbibition est plus faible que pour une solution à 0.34% d'EC ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité de la solution pour une solution plus concentrée amenant à un déplacement plus lent du fluide. Il est d'autre part intéressant de noter que le changement de régime entre la saturation totale (fin du régime (2)) et partielle (régime (3)) du milieu poreux se produit pour des temps plus longs (après 2h pour la solution à 0.68% contre seulement 30 minutes pour la solution 2 fois moins concentrée). Cependant nous pouvons remarquer que la hauteur critique d'imbibition correspondant à ce changement de régime est deux fois plus faible que dans le cas de la solution moins concentrée. Ainsi le coincement de la solution d'EC à 0.68% se produit sur des échelles de temps supérieures à celles de la solution à 0.34% d'EC mais sur des hauteurs plus petites. Cela peut s'expliquer par la forte viscosité du fluide qui rend l'imbibition plus lente mais la présence de plus nombreux agrégats permet le blocage de la solution sur des hauteurs de poreux plus faibles.

Aux temps très longs, nous pouvons constater que, comme dans le cas de la solution à 0.34% EC (Figure 5.19), une partie du fluide continue à passer à travers l'ensemble billes + éthers de cellulose et à s'imbiber sur toute la hauteur du milieu poreux avec une saturation partielle.

La Figure 5.23 est une image de notre échantillon après 24h d'imbibition.

Nous voyons ici qu'après 24h seulement un tiers du milieu poreux est totalement imbibé (gris clair). D'autre part, nous pouvons clairement voir la zone de saturation partielle de quelques centimètres de hauteur observée sur les profils IRM (gris plus foncé situé au dessous de la zone totalement imbibée).

Impact de la taille de billes Dans un dernier temps nous avons étudié l'impact de la taille des billes.

Les résultats pour un empilement de billes de verre de 150-250 μm et une solution à 0.68% sont détaillés dans la Figure 5.24.

A première vue nous pouvons voir que les profils ont la même allure que précédemment. Cependant nous constatons ici une très nette différence dans les échelles de temps mis en jeu. En effet, tandis que la fin du régime de saturation totale (régime (2)) se produisait après environ 4h dans le cas d'un empilement de petites billes (45-90 μm), il ne faut ici (billes de 150-250 μm) que 30 minutes pour atteindre ce changement de régime. En outre, contrairement au cas de la solution à 0.34%, nous voyons que la hauteur d'imbibition critique, correspondant à ce changement de régime, varie légèrement d'un milieu à l'autre de 0.5cm (soit une hauteur de 9.5cm dans le cas des petites billes contre 10cm pour les plus grosses billes).

Il semblerait donc que l'impact de la taille des billes est d'autant plus marqué que la solution d'EC est concentrée (i.e. un nombre élevé d'agrégats) et le milieu poreux de fine granulométrie.

La Figure 5.25 donne l'évolution temporelle de la masse de fluide imbibé pour une solution à 0.68% à travers les deux empilements de billes de verre.

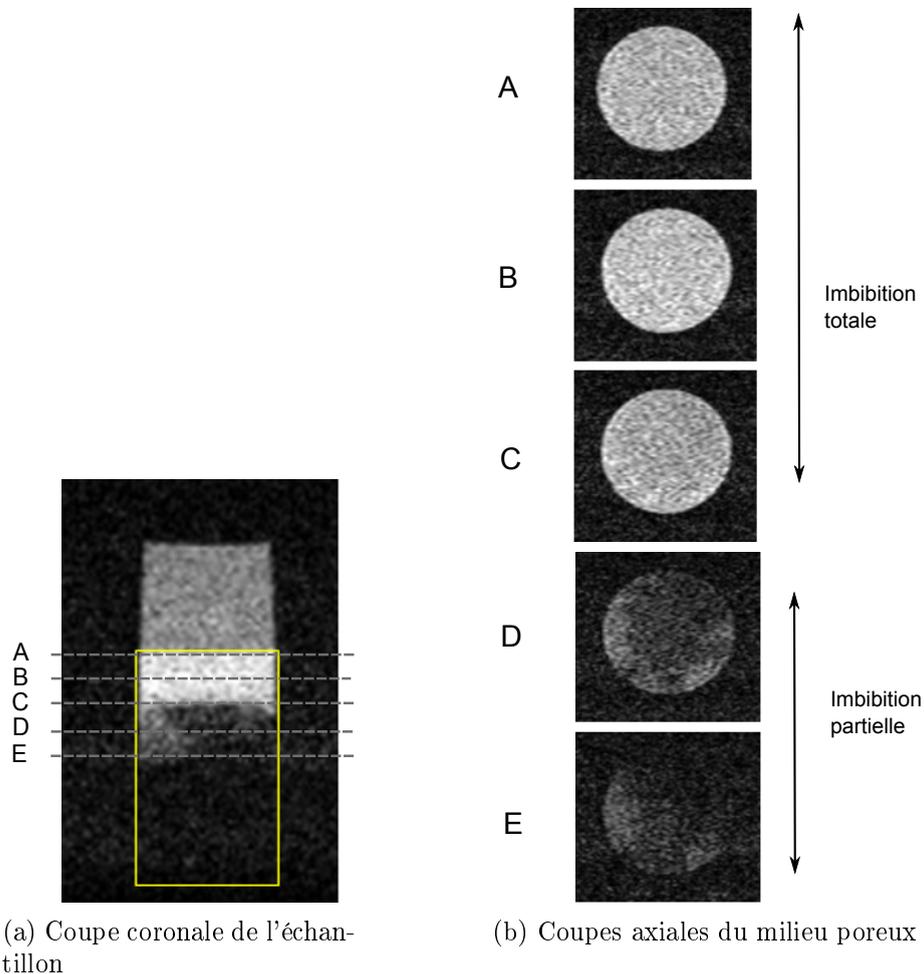


FIGURE 5.23 – Images IRM de l'échantillon à la fin de l'expérience d'imbibition sous gravité, pour une solution à 0.68% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre 45-90 μm

Sur ce graphe, nous observons des courbes similaires à celles obtenues dans le cas de la solution à 0.34% EC avec cependant une masse de fluide imbibée 5 à 7 fois plus faible. Comme précédemment, nous pouvons constater la présence des trois régimes d'imbibition : l'imbibition de Washburn aux temps courts avec une pente de 0.5 en échelle log-log, suivi d'une diminution de la vitesse d'imbibition et enfin un dernier régime où les deux courbes se rejoignent et qui correspond à une imbibition partielle du milieu poreux.

La Figure 5.26 représente les différents régimes d'imbibition sur les profils IRM pour une solution à 0.68% à travers un milieu poreux constitué de billes de verre 150-250 μm .

Sur cette figure, comme dans le cas de la solution à 0.34% EC, nous pouvons distinguer les 3 régimes d'imbibition correspondant à l'imbibition de Washburn (front saturé uniforme) aux temps courts suivi d'un fort ralentissement, marquant le début du coincement de la solution, pour arriver à un régime final où la solution passe à travers un nouveau milieu poreux formé de billes et d'agrégats d'EC et continue à s'écouler très lentement dans le milieu poreux avec une saturation partielle. Comme nous avons pu le voir lors

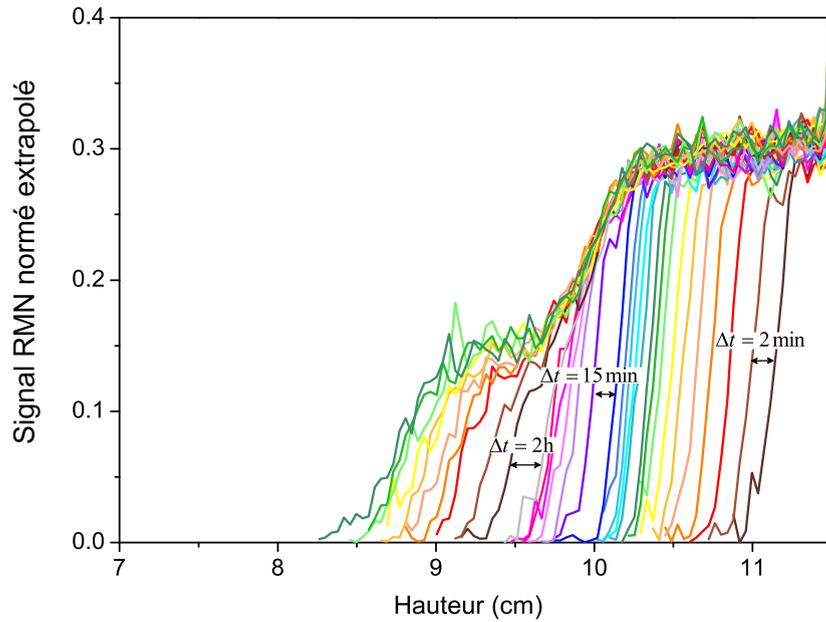


FIGURE 5.24 – Profils IRM présentant la saturation de la colonne de billes en fonction de la hauteur à différents temps, $\Delta t = 7\text{min}30, 30\text{min}, 2\text{h}, 10\text{h}$ puis 50h , pour une solution à 0.68% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre $150\text{-}250\mu\text{m}$.

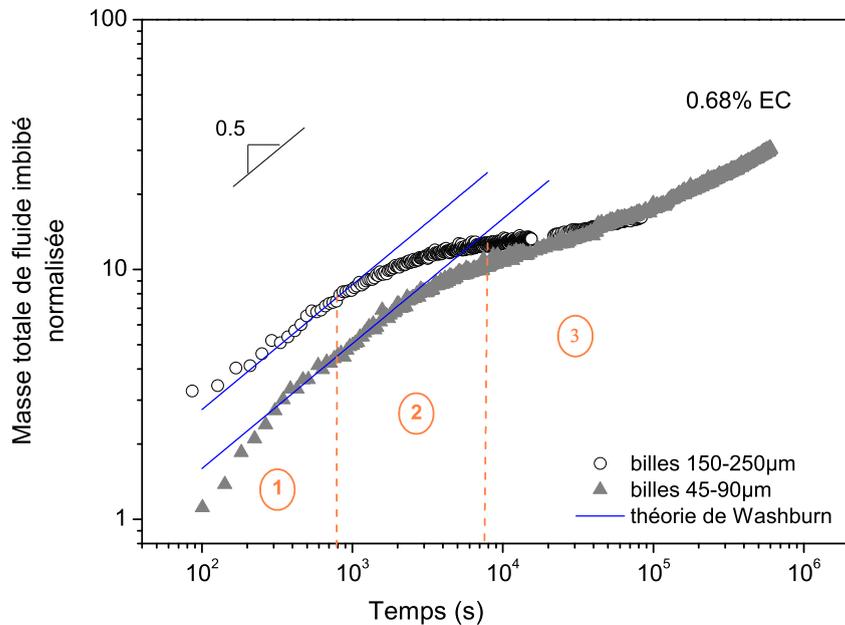


FIGURE 5.25 – Évolution temporelle de la masse totale de fluide imbibé dans le milieu poreux pour une solution à 0.68% MH 100000 à travers des empilements de billes de verre $45\text{-}90\mu\text{m}$ et $150\text{-}250\mu\text{m}$. Les courbes bleues correspondent à la prédiction du modèle de Washburn.

d'expériences très longues, ce dernier régime se prolonge jusqu'à imbiber toute la hauteur du milieu poreux.

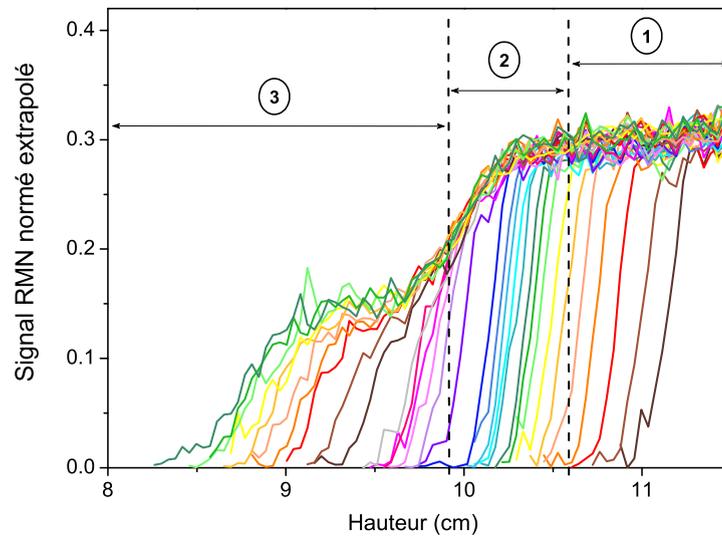


FIGURE 5.26 – Mise en évidence des 3 régimes d’imbibition sur les profils IRM pour une solution à 0.68% MH 100000 à travers un empilement de billes de verre 150-250 μm .

Conclusion du chapitre

Ainsi nous avons vu dans ce chapitre que l'écoulement d'une solution d'EC à travers un milieu poreux diffère de celui d'un fluide simple Newtonien. En effet, que ce soit en imbibition macroscopique ou lors d'une expérience d'imbibition/drainage sous gravité, nous avons pu observer un phénomène de coincement ('jamming') de la solution d'EC.

Grâce à l'utilisation de l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) nous avons pu mettre en évidence la différence de comportement entre deux fluides de même viscosité (un fluide Newtonien, l'huile, et une solution d'EC à 0.34% MH 100000) ainsi que la présence, dans le cas d'une solution d'EC, de trois régimes d'imbibition. Aux temps courts la solution d'EC pénètre dans le milieu poreux comme un fluide Newtonien selon la loi de Washburn. Après quelques minutes, nous observons un très fort ralentissement de l'imbibition qui s'explique par le début du coincement des agrégats d'EC. Cependant des rééquilibrages capillaires ont encore lieu et la saturation du milieu reste totale (i.e. égale à 0.3). Enfin, un troisième régime se met en place lors du blocage complet des EC dans l'empilement de billes de verre. A partir de ce moment, le fluide doit traverser un nouveau milieu poreux formé des billes de verre et des agrégats d'EC. Ce dernier régime est alors indépendant de la taille des billes et seulement une très faible partie de la solution (principalement constituée d'eau) continue à imbiber le milieu poreux avec une saturation partielle. En outre nous avons pu voir que ce régime se poursuit jusqu'à imbiber la colonne de billes sur toute la hauteur sur des temps très longs (de l'ordre de la centaine d'heures).

Ce phénomène de jamming observé ici lors de l'écoulement d'une solution d'EC à travers d'un milieu poreux complexe rappelle et pourrait être la conséquence du blocage statistique des agrégats d'EC mis en évidence grâce au test de filtration.

Chapitre 6

Analyse générale des phénomènes de rétention d'eau

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.1 | Tests standards | 138 |
| 6.1.1 | ASTM | 138 |
| 6.1.1.1 | Avec différents matériaux | 138 |
| 6.1.1.2 | Perméabilité avec huile vs. solution d'EC | 139 |
| 6.1.2 | DIN | 141 |
| 6.1.2.1 | Étude de différents paramètres | 141 |
| | Différents milieux poreux | 141 |
| | Différents fluides | 143 |
| | Nombre de filtres | 143 |
| 6.1.2.2 | Modélisation de l'expérience | 145 |
| | A l'équilibre | 147 |
| | Régime transitoire | 148 |
| | Simulation | 149 |
| | Résultats de la simulation | 150 |
| 6.2 | Comparaison rétention - filtration | 152 |
| 6.2.1 | Impact de la masse molaire | 152 |
| 6.2.1.1 | Viscosité des solutions | 153 |
| 6.2.1.2 | Rétention | 153 |
| | Mortier | 153 |
| | Billes de verre | 154 |
| 6.2.1.3 | Filtration | 155 |
| 6.2.2 | Pour différentes molécules | 156 |
| 6.2.2.1 | Viscosité des solutions | 156 |
| 6.2.2.2 | Rétention | 158 |
| | Mortier | 158 |
| 6.2.2.3 | Filtration | 158 |
| | Conclusion du chapitre | 161 |

Ainsi nous avons vu dans les chapitres précédents qu'en présence d'EC dans la solution, lors de son écoulement à travers un tamis ou un milieu poreux plus complexe, la solution va se bloquer et limiter ainsi le passage du fluide dans le reste du milieu.

Cela suggère que ce phénomène de jamming, observé ici, est à l'origine de la rétention d'eau.

Dans ce dernier chapitre, nous revenons sur les tests standards de rétention d'eau utilisés dans l'industrie avec une étude détaillée de ces tests où nous étudions l'impact de différents paramètres. Dans un deuxième temps, nous les comparons au test de filtration grâce à l'utilisation de plusieurs polymères rétenteurs d'eau, de masses molaires et de structures différentes.

6.1 Tests standards

Les tests standards de rétention d'eau sont couramment utilisés en industrie (avec du mortier) pour caractériser la capacité de rétention d'eau de différentes molécules (usuellement des éthers de cellulose) à différentes concentrations et pour différentes formulations de mortier.

Dans cette partie, nous avons étudié de manière approfondie ces tests standards de rétention d'eau, ASTM et DIN, en faisant varier différents paramètres pour étudier leur impact sur la rétention. Dans cette optique nous avons modifié ces tests de façon à en extraire le maximum d'information. Les protocoles expérimentaux de ces tests standards modifiés sont détaillés dans la partie 2.2.3, p.43.

6.1.1 ASTM

6.1.1.1 Avec différents matériaux

Il est intéressant de souligner que ce test de rétention implique l'écoulement sous pression d'un fluide (solution d'EC) à travers un milieu poreux (le mortier). Or la présence d'EC en solution augmente la viscosité d'une part, et peut, d'autre part, conduire à de nombreuses interactions spécifiques (réactions chimiques ou interactions physiques) avec la phase cimentaire du mortier. Afin de séparer ces derniers effets du phénomène de rétention d'eau (écoulement d'un fluide en milieu poreux) nous avons effectué des tests similaires de rétention d'eau en remplaçant le mortier par des milieux poreux modèles simplifiés de tailles de particules semblables à celles du mortier initial.

La Figure 6.1 présente les résultats de rétention d'eau à différentes concentrations en EC pour différents matériaux allant du mortier réel à un empilement de billes de verre en passant par du sable/filler ou du sable seul.

Tout d'abord si nous regardons la courbe correspondant au mortier nous remarquons que la rétention d'eau augmente bien avec la quantité d'éthers de cellulose. De plus, nous constatons que les courbes de rétention d'eau (WR vs. la concentration en EC) pour les différents matériaux poreux modèles présentent une allure similaire à celle du mortier : WR augmente progressivement avec la concentration en EC pour tendre vers la

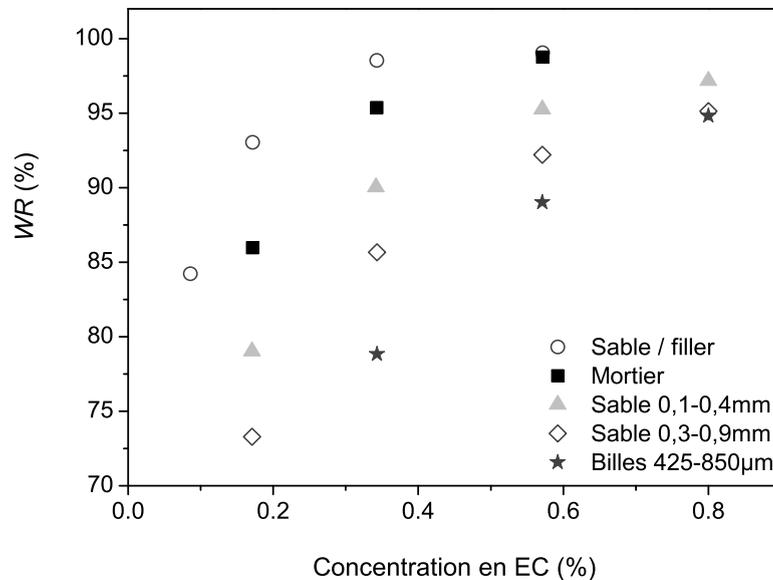


FIGURE 6.1 – Rétention d'eau, WR , en fonction de la concentration en EC pour différents milieux poreux.

valeur 100% pour des concentrations élevées. Cela suggère que le phénomène de rétention apparaît dans tout milieu et n'est pas spécifique au ciment.

Il est d'autre part intéressant de noter que la rétention d'eau est globalement plus faible pour les milieux poreux composés de gros grains tandis que les courbes se rapprochent de celle du mortier lorsque la taille des particules diminue. En effet, dans le cas de l'ensemble sable/filler (où nous avons remplacé le ciment par du filler dont la taille des particules est inférieure à celle du ciment), nous constatons une rétention d'eau plus élevée que dans le cas du mortier. Ainsi, il semble, qu'en utilisant une distribution granulométrique appropriée pour un milieu poreux modèle, nous pourrions obtenir la courbe de rétention du mortier.

Ce premier résultat souligne que le phénomène de rétention d'eau (WR), qui n'est pas spécifique au ciment et apparaît dans tout milieu poreux en présence d'une solution d'EC, dépend fortement de la structure du milieu poreux mis en jeu.

6.1.1.2 Perméabilité avec huile vs. solution d'EC

Dans l'optique de mieux comprendre ce qu'il se passe dans le test de rétention en présence d'une solution d'EC, nous avons réalisé des tests ASTM et de perméabilité avec un fluide Newtonien simple, l'huile, de même viscosité que notre solution d'EC à 0.34%. Les résultats de ces tests (tests ASTM de rétention et de perméabilité) avec de l'huile et une solution à 0.34% d'EC, à travers un empilement de billes de verre de diamètre 425-850µm, sont présentés dans la Figure 6.2.

Dans le cas de l'huile, nous remarquons que WR (ici la 'rétention d'huile') est relativement faible et décroît avec le temps. Ce résultat est cohérent avec les caractéristiques d'écoulement d'un simple liquide s'écoulant à travers un milieu poreux : le processus n'est

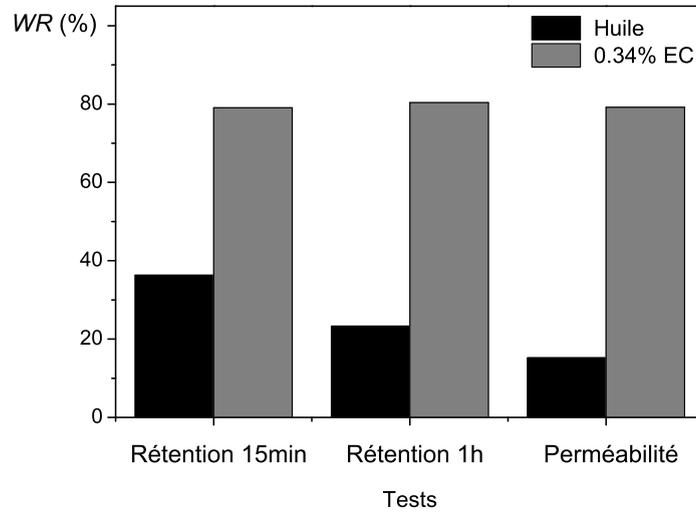


FIGURE 6.2 – Comparaison de la rétention pour un test ASTM ou de perméabilité, WR ou WR' , entre de l'huile et notre solution à 0.34% d'EC de référence, avec un empilement de billes de verre de diamètre 425-850 μm comme milieu poreux.

pas instantané (diminution de WR dans le temps) et est d'autant plus lent que la quantité de fluide dans le poreux est faible et donc que les films liquides sont de plus en plus fins. Par ailleurs, la rétention reste non nulle du fait des effets capillaires qui maintiennent une quantité de liquide au sein du milieu poreux. De la même manière le test de perméabilité donne une valeur de WR' plus faible ce qui est cohérent avec le fait que le gradient de pression imposé est supérieur à celui du test ASTM due à la pression hydrostatique exercée par le fluide au dessus du milieu poreux.

A l'inverse, pour la solution d'EC (de même viscosité que l'huile) WR est supérieure ce qui indique que ce n'est pas simplement la viscosité du fluide qui régit la rétention d'eau. De plus, nous pouvons remarquer que la rétention d'eau atteint une valeur plateau beaucoup plus rapidement (avant 15 minutes) que dans le cas de l'huile et que ce résultat n'est pas affecté par la pression appliquée. En effet, pour le test de perméabilité sous dépression, le flux de la solution à travers le milieu poreux est ralenti et s'arrête finalement tandis que du liquide reste au dessus du milieu poreux. De plus ce test donne une valeur de WR' similaire à la valeur obtenue avec le test ASTM standard. Ce dernier résultat ne peut donc pas s'expliquer par les effets capillaires étant donné que le milieu poreux est encore saturé lorsque le flux s'arrête.

Ces résultats suggèrent donc que nous avons un phénomène de coincement de la solution lorsque celle-ci s'écoule à travers un milieu poreux.

Il est d'autre part intéressant de noter qu'un filtre (de taille de pore 8 μm inférieur à la taille de pore du mortier), appelé 'filter', est placé entre la coupelle perforée et le matériau afin d'éviter le passage de poudres ou billes lors de la mise sous dépression. Afin de vérifier l'influence du filter nous avons effectué les mêmes tests de rétention sous dépression sans milieu poreux avec uniquement le filter pour de l'huile et la solution d'EC. Dans le cas de la solution d'EC nous avons pu observer le même comportement décrit plus haut (i.e.

réretention constante $WR \simeq 80\%$) tandis qu'avec l'huile la réretention a chuté à zéro très rapidement, avant 15 minutes. Cela montre donc que le filter utilisé dans les tests ASTM peut avoir un impact dominant dans les tests de réretention d'eau en induisant une réduction et un coincement de la solution d'EC. Cependant, nous avons vu dans le Chapitre 5 que le milieu poreux lui-même peut jouer un rôle important dans le phénomène de coincement. Ainsi, bien que le filter puisse impacter la réretention d'eau, le processus de coincement de la solution se produit aussi dans le milieu poreux.

6.1.2 DIN

Dans cette partie, dans le but de comprendre les phénomènes de réretention d'eau mis en jeu dans le test DIN, nous avons dans un premier temps étudié l'influence de divers paramètres : différents type de matériaux et fluides, et impact du nombre de filtres. Enfin, nous avons développé un modèle théorique simulant les phénomènes mis en jeu.

6.1.2.1 Étude de différents paramètres

Différents milieux poreux Les courbes de réretention d'eau en fonction du temps avec du mortier et pour différentes solutions en EC sont présentées dans la Figure 6.3.

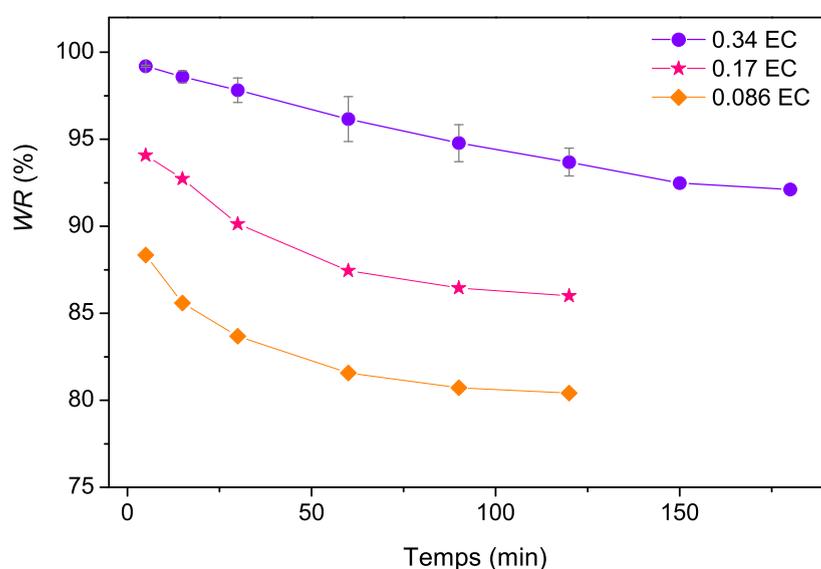


FIGURE 6.3 – Courbes de rétention d'eau en fonction du temps avec du mortier et des solutions d'EC à différentes concentrations, avec 1 filtre.

Il est important de rappeler que dans le test DIN standard, effectué dans l'industrie, la mesure de WR est usuellement prise à 5min. Or nous avons vu que le phénomène de réretention peut évoluer fortement dans le temps. Aussi, nous avons décidé d'étudier l'évolution de la réretention dans le temps. En effet, comme nous pouvons le constater sur la Figure 6.3 dans le test DIN la réretention d'eau diminue fortement dans le temps pour atteindre

un plateau WR_∞ aux temps longs. Nous pouvons d'autre part remarquer que cette diminution de WR est d'autant plus importante et rapide que la concentration en EC est faible.

Le phénomène de rétention n'étant pas spécifique au ciment (cf. section 6.1.1) nous avons remplacé le mortier par des billes de verre de différentes tailles ($425\text{-}850\mu\text{m}$ et 2mm). La Figure 6.4 représente les courbes de WR pour un empilement de billes de diamètre $425\text{-}850\mu\text{m}$ pour des solutions d'EC à différentes concentrations.

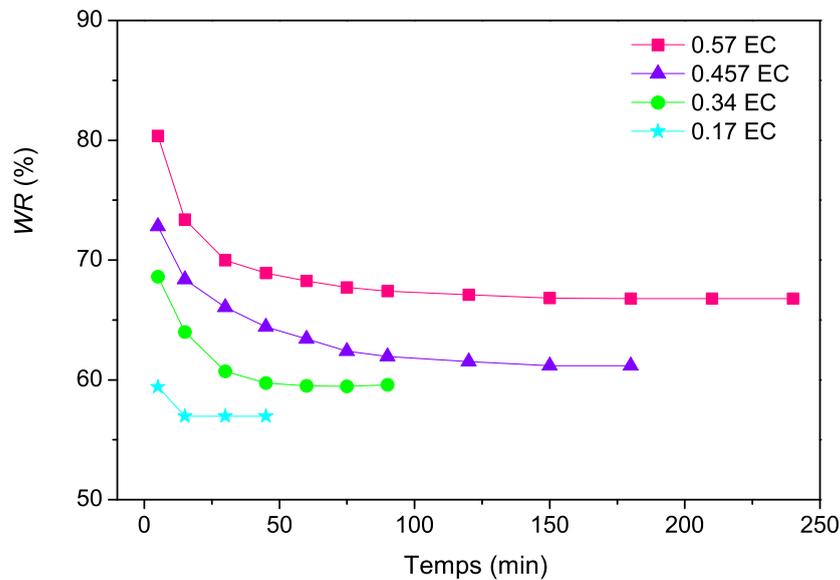


FIGURE 6.4 – Courbes de rétention d'eau en fonction du temps avec des billes de verre de diamètre $425\text{-}850\mu\text{m}$ et des solutions d'EC à différentes concentrations, avec 1 filtre.

Comme précédemment dans le cas du mortier nous pouvons constater une décroissance de WR avec le temps pour arriver à une valeur plateau WR_∞ , qui décroît quand la concentration en EC diminue. Il est intéressant de constater que les valeurs plateau obtenues avec un milieu poreux formé de billes de verre de quelques centaines de μm sont inférieures à celles dans le cas du mortier. Cela peut s'expliquer, comme pour le test ASTM, par la structure du milieu poreux et donc par la taille des pores mis en jeu. En effet, plus les pores du milieu seront gros, plus la rétention sera faible et inversement.

Ce dernier résultat se confirme très nettement lorsque nous traçons la rétention d'eau au cours du temps pour une même solution à 0.34% d'EC pour différents milieux poreux (mortier, bille à $425\text{-}850\mu\text{m}$ et 2mm) comme le montre la Figure 6.5.

En effet, nous pouvons voir ici que la rétention diminue lorsque la largeur des pores augmente.

Nous avons donc vu que comme pour le test ASTM la nature du milieu poreux influence la rétention d'eau.

D'autre part, ce test nous a permis de mettre en évidence l'évolution dans le temps de la rétention d'eau. Cela implique donc qu'afin d'avoir des informations complètes et

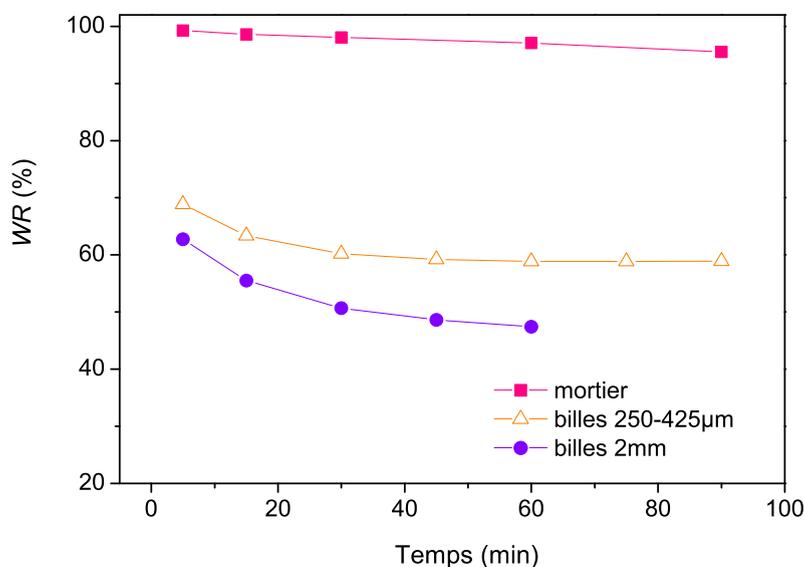


FIGURE 6.5 – Courbes de rétention d’eau en fonction du temps pour différents matériaux et une solution à 0.34% MH100000 , avec 1 filtre.

précises sur le phénomène de rétention d’eau il est nécessaire de prendre en compte cet aspect cinétique.

Différents fluides Dans cette section nous avons étudié le phénomène de rétention d’eau pour différents fluides : de l’eau, une solution à 0.34% MH100000 et de l’huile de même viscosité que notre solution d’EC.

Les résultats pour un milieu poreux constitué de billes de verre de diamètre 425-850µm et deux filtres sont présentés dans la Figure 6.6.

Tout d’abord nous pouvons constater une très nette différence entre la solution d’EC et l’eau. En effet, dans le cas de l’eau, la rétention chute instantanément à 10% ce qui est extrêmement faible en comparaison des deux autres fluides. Pour l’huile et la solution d’EC nous obtenons des valeurs assez proches de WR de l’ordre de 60%, ce qui laisse suggérer que la viscosité peut jouer un rôle dans ce processus. Cependant, nous pouvons constater un comportement légèrement différent entre les deux fluides. En effet, tandis que la rétention d’huile est supérieure à celle de la solution d’EC dans les premières minutes, WR_{huile} chute ensuite brutalement pour arriver à une valeur plateau WR_{∞} inférieure à la rétention finale de la solution d’EC.

A deux viscosité identiques, nous n’avons donc pas exactement les mêmes résultats ce qui ne nous permet pas de conclure quand au rôle de la viscosité dans le phénomène de rétention.

Nombre de filtres Enfin, nous avons étudié l’impact du nombre de filtres (absorbant le fluide) i.e. la hauteur du deuxième milieu poreux (en considérant le milieu poreux étudié, mortier ou billes de verre, comme le premier milieu poreux).

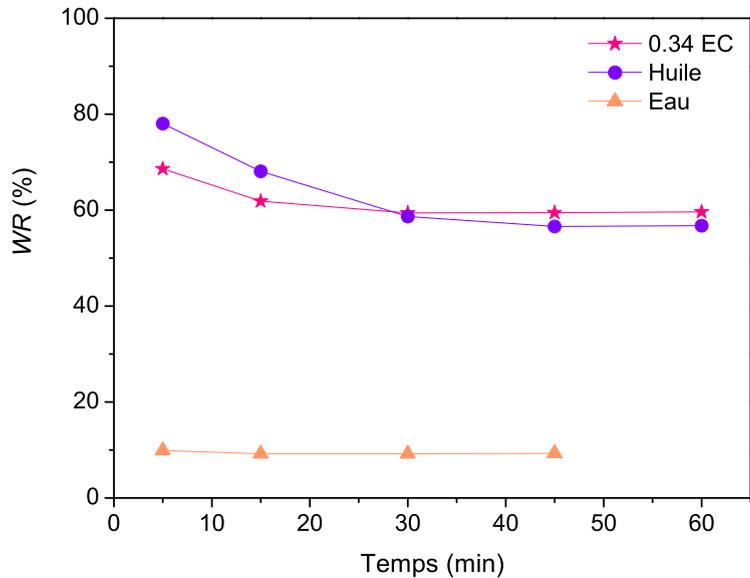


FIGURE 6.6 – Courbes de rétention d'eau en fonction du temps avec des billes de verre 425-850 μm pour différents fluides, avec 2 filtres.

Les graphes de la Figure 6.7 présentent les résultats de rétention de fluide pour de l'eau (6.7a) et une solution d'EC (6.7b) avec 1, 2 ou 4 filtres.

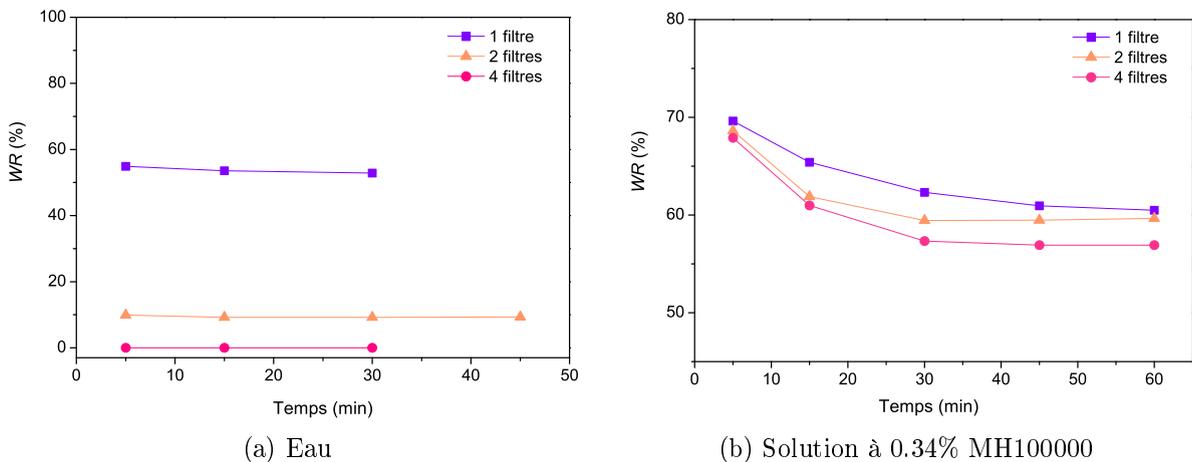


FIGURE 6.7 – Étude de l'impact du nombre de filtres sur les courbes de rétention d'eau pour différents fluides avec des billes de verre 425-850 μm

Ici nous pouvons clairement constater l'impact de la hauteur du milieu poreux. En effet, dans le cas de l'eau, qui est le plus marqué, nous voyons que la rétention chute dès l'ajout d'un filtre supplémentaire : toute l'eau est aspirée par le(s) filtre(s) jusqu'à saturation de ce(s) dernier(s). Cela montre que, dans le cas de l'eau, la rétention est gouvernée par la capacité d'absorption du filtre : WR est la signature de la quantité d'eau maximale absorbée par le(s) filtre(s) et dès que le nombre de filtres est suffisant

pour absorber l'intégralité de l'eau du premier milieu poreux, la rétention chute à zéro. Toutefois, cet impact du nombre de filtre est aussi visible sur les courbes de WR avec la solution d'EC où nous pouvons remarquer un écart de WR d'environ 5% entre 1 et 4 filtres.

Cet impact du nombre de filtre peut s'expliquer par les effets capillaires qui tendent à tirer le fluide d'un premier milieu poreux vers une deuxième milieu poreux de taille de pores inférieure. En effet, plus la différence de taille de pores sera importante entre les 2 milieux poreux, plus le fluide sera aspiré par le deuxième milieu poreux (de plus petite taille de pores) et plus la rétention sera faible.

Tous ces résultats nous permettent donc de conclure que le phénomène de rétention d'eau observé dans le test DIN semble être gouverné principalement par les effets capillaires.

6.1.2.2 Modélisation de l'expérience

Ainsi, dans l'optique de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans ce test de rétention ainsi que l'impact des différents paramètres, nous avons développé un modèle théorique de l'expérience que nous comparerons à nos résultats expérimentaux.

Dans cette partie, nous négligeons la gravité qui est supposée ne pas jouer un rôle majeur dans le phénomène de rétention d'eau face aux effets capillaires.

Dans un premier temps nous avons modélisé le test DIN par la mise en contact de deux milieux poreux modèles, constitués d'empilements de billes de rayons R et R' , représentant le matériau poreux étudié (mortier ou autre) et l'ensemble des filtres (voir schéma de la Figure 6.8).

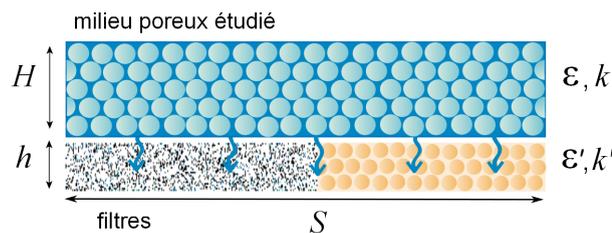


FIGURE 6.8 – Modélisation du montage du test DIN

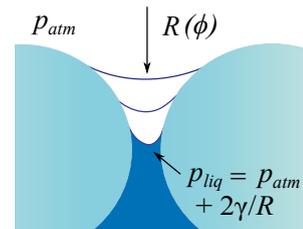


FIGURE 6.9 – Effets capillaires mis en jeu lors du test DIN

Soient :

- h et H les hauteurs respectives des milieux ;

- ϵ et ϵ' leurs porosités ;
- k et k' leurs perméabilités ;
- ϕ et ϕ' les saturations respectives des milieux.

L'évolution de la quantité d'eau ou de la saturation au sein des milieux poreux au cours d'un test DIN est schématiquement représentée dans la Figure 6.10.

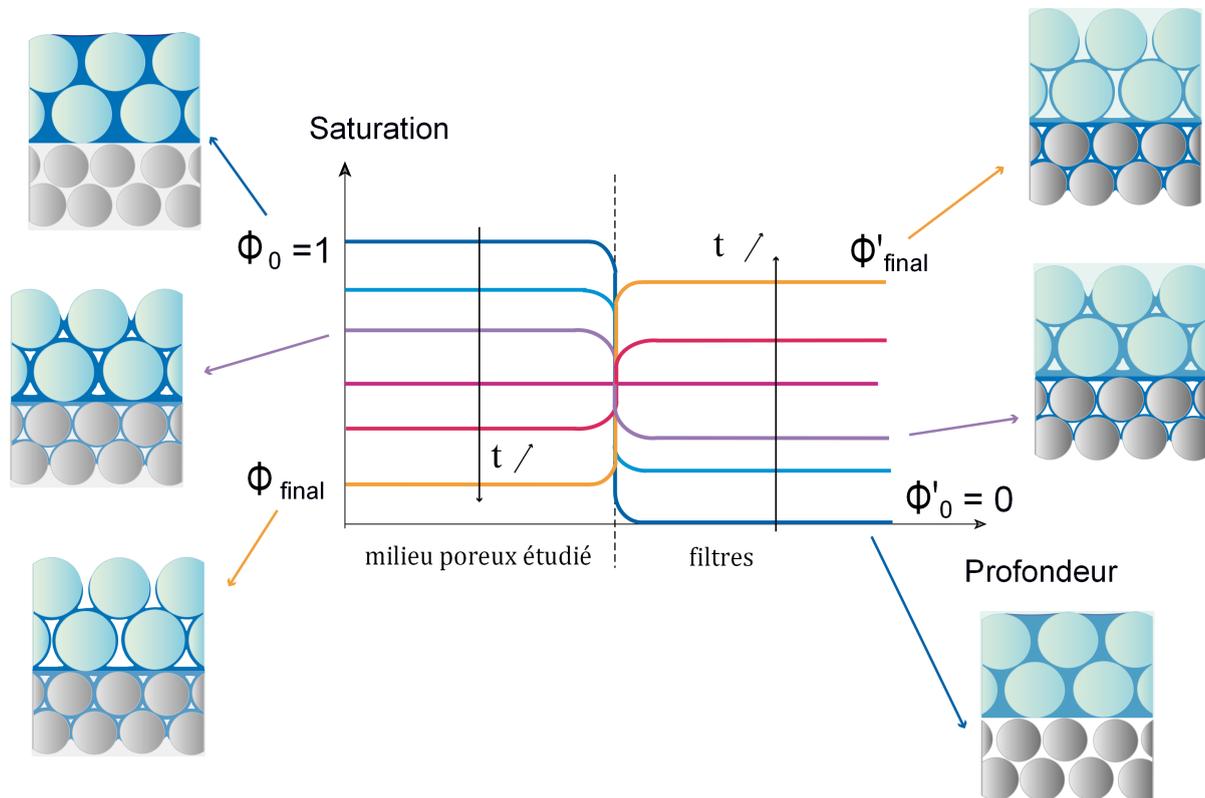


FIGURE 6.10 – Schéma simplifié de l'évolution de la saturation entre 2 milieux poreux au cours du test standard DIN.

Sur ce schéma nous pouvons voir que les deux saturations sont liées : la saturation ϕ du premier milieu poreux diminue lorsque ϕ' croît. Par la suite nous allons essayer de voir comment la rétention d'eau, directement liée à la saturation comme nous le montrons ci-dessous, évolue dans le temps et en fonction de différents paramètres étudiés.

La rétention d'eau est définie en fonction du volume d'eau initial V_0 et du volume d'eau sortie V_{sortie} telle que :

$$WR = \frac{V_0 - V_{sortie}}{V_0} \times 100(\%)$$

Or les volumes de liquide V dans les deux milieux poreux peuvent s'exprimer en fonction des paramètres h , H , ϵ , ϵ' et ϕ' comme :

$$\begin{cases} V_0 = H * \epsilon * S \\ V'_0 = h * \epsilon' * S \\ V_{sortie} = V' = h * \epsilon' * \phi' * S \end{cases}$$

où S est la surface de contact des milieux poreux.

D'autre part, en supposant le milieu totalement saturé à l'instant initial et par conservation de la masse (ou volume) on a :

$$H * \epsilon * \phi + h * \epsilon' * \phi' = H * \epsilon \quad (6.1)$$

D'où :

$$WR = \frac{V}{V_0} = \phi \quad (6.2)$$

Ce dernier résultat semble plutôt intuitif car la rétention d'eau est en réalité la quantité d'eau conservée par le milieu partant d'un milieu initial totalement saturé.

Dans le cas du test DIN, la rétention d'eau étant principalement gouvernée par les effets capillaires le gradient de pression au sein des milieux poreux est imposé par la différence de pressions issue de la pression de Laplace, de part et d'autre des ménisques formés. Au fur et à mesure de la pénétration du fluide dans le milieu poreux inférieur, les rayons de courbures R et R' vont donc évoluer avec les saturations respectives des deux milieux, ϕ et ϕ' (voir Figure 6.9). De cette manière il est possible d'écrire les rayons R et R' de la forme :

$$\begin{cases} R(\phi) = f(\phi) \\ R'(\phi) = g(\phi') \end{cases}$$

Avec f et g des fonctions de la forme $f(x) = \alpha * x^\beta$ et $g(y) = \alpha' * y^{\beta'}$ où α et α' dépendent de la géométrie du milieu ainsi que de l'angle de contact entre le fluide et le solide.

Pour le cas simplifié d'un cône les coefficients α et β s'expriment simplement comme $\alpha \approx \frac{\text{cste}}{\cos(\theta+\varphi)}$ où θ est l'angle de contact entre le fluide et la paroi du solide et φ le demi angle d'ouverture du cône et $\beta = 1/3$.

Ainsi :

$$\begin{cases} R(\phi) = \alpha * \phi^\beta \\ R'(\phi') = \alpha' * \phi'^{\beta'} \end{cases} \quad (6.3)$$

Le système étant maintenant décrit, nous allons étudier l'évolution de la saturation $\phi(t)$ et donc de la rétention d'eau $WR(t)$ en régime transitoire et permanent.

A l'équilibre Dans un premier temps, prenons le cas du régime permanent lorsque le système a atteint l'équilibre. En supposant la gravité négligeable, cet équilibre est atteint lorsque les pressions de Laplace sont égales i.e.

$$\frac{\gamma}{R(\phi_\infty)} = \frac{\gamma}{R'(\phi'_\infty)} \Leftrightarrow \frac{1}{R(\phi_\infty)} = \frac{1}{R'(\phi'_\infty)} \quad (6.4)$$

où :

- ϕ_∞ et ϕ'_∞ sont les saturations finales des milieux poreux respectifs ;
- γ est la tension de surface fluide/air.

Régime transitoire Nous nous intéressons ici à la saturation du milieu poreux supérieur.

En régime transitoire, par effets capillaires le fluide s'écoule d'un milieu poreux à l'autre selon la loi de Darcy :

$$\frac{\Delta p}{H} = \frac{\eta}{k} * v$$

où v est la vitesse du fluide dans le premier milieu poreux telle que :

$$v = H \cdot \epsilon * \frac{d\phi}{dt}$$

Nous faisons en outre l'hypothèse que la pression est homogène au sein de chaque milieu poreux. Ainsi la gradient de pression appliqué à l'ensemble du milieu poreux peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R(\phi)} - \frac{1}{R'(\phi')} \right)$$

Il nous reste à déterminer la perméabilité du milieu k . Dans le cas du régime insaturé, où nous nous trouvons ici, la perméabilité insaturée de la phase liquide, appelée $K_1(\phi)$, est fonction de la saturation du milieu et peut s'exprimer comme :

$$k = K_1(\phi) = K * k_{r1}(\phi)$$

où K est la perméabilité absolue du milieu poreux (que nous pouvons déterminer par Kozeny-Carman) et $k_{r1}(\phi)$ la perméabilité relative de la phase liquide.

Dans le cas de deux fluides non miscibles ou dans notre cas d'un mélange liquide / gaz, le modèle de Corey [18] définit la perméabilité relative du fluide mouillant comme une fonction puissance de la saturation telle que :

$$k_{r1}(\phi) = k_{r1}^0 * \phi^{n_1}$$

où k_{r1}^0 est la perméabilité relative maximum du fluide, souvent égale à 1 dans le modèle de Corey, et n_1 un paramètre empirique égal à 4.

D'où :

$$K_1(\phi) = K * k_{r1}^0 * \phi^{n_1} \quad (6.5)$$

Ainsi la loi de Darcy modifiée de l'équation 4.1 nous donne :

$$\frac{\gamma}{H} \left[\frac{1}{R(\phi)} - \frac{1}{R'(\phi')} \right] = \frac{\eta}{K_1(\phi)} \cdot H \cdot \epsilon * \frac{d\phi}{dt} \quad (6.6)$$

En utilisant les équations 6.1, 6.3 et 6.5 dans l'expression de la loi de Darcy modifiée (éq.6.6), nous obtenons l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\gamma}{H} \left[\frac{1}{\alpha \cdot \phi^\beta} - \frac{1}{\alpha'} \cdot \left(\frac{h \cdot \epsilon'}{H \cdot \epsilon (1 - \phi)} \right)^{\beta'} \right] = \frac{\eta}{K * k_{r1}^0 \cdot \phi^{n_1}} \cdot H \cdot \epsilon * \frac{d\phi}{dt} \quad (6.7)$$

Cette équation 6.7 nous donne donc l'évolution de la saturation ϕ ou encore la rétention d'eau WR dans le temps.

Il est intéressant de noter que dans l'équation 6.6, lorsque t tend vers l'infini, $\phi_\infty \rightarrow$ cste, $\frac{d\phi_\infty}{dt} \rightarrow 0$ et nous retrouvons bien l'équation 6.4 du régime permanent.

Simulation Nous allons donc nous servir de cette dernière équation pour simuler l'évolution de la rétention d'eau. Après adimensionnement puis discrétisation de l'équation en remplaçant $\frac{d\phi}{dt}$ par $\frac{\phi_{i+1}-\phi_i}{dt}$ nous obtenons :

$$\phi_{i+1} = \phi_i + \left[\frac{A}{\phi_i^\beta} - \frac{B}{(1-\phi_i)^{\beta'}} \right] * \phi^{n_1} * \frac{dt}{C} \quad (6.8)$$

où :

$$\begin{cases} A = \frac{K * k_{r1}^0}{\epsilon H \alpha} \\ B = \frac{K * k_{r1}^0}{\epsilon H \alpha'} \cdot \left(\frac{h \epsilon'}{H \epsilon} \right)^{\beta'} \\ C = H \eta / \gamma \end{cases}$$

Il est à noter que A et B sont sans dimension tandis que C est en secondes, de sorte que $T = t/C$ soit sans dimension.

Comme nous l'avons dit précédemment nous prenons comme perméabilité du premier milieu poreux $k = K_1 = K * k_{r1}^0$ avec K la perméabilité absolue déterminée par Kozeny-Carman (voir Section 5.4, p.111) et k_{r1}^0 est égal à 1 (valeur fournie par la littérature). Dans le cas de billes de verre de diamètre 420-850 μ m nous obtenons ainsi : $K \approx 4.3 \cdot 10^{-10} \text{m}^2$.

Les porosités ϵ et ϵ' sont fixées et déterminées de deux manières différentes : pour le milieu poreux étudié la porosité est donnée par la fraction volumique solide φ_s telle que $\epsilon = 1 - \varphi_s$. Pour l'ensemble des filtres, la porosité est estimée à partir de la quantité maximale de fluide que peut absorber un filtre par rapport au volume total du filtre :

$$\epsilon' = \frac{\text{volume maximal de fluide que peut absorber le filtre}}{h * S} \approx 0,85$$

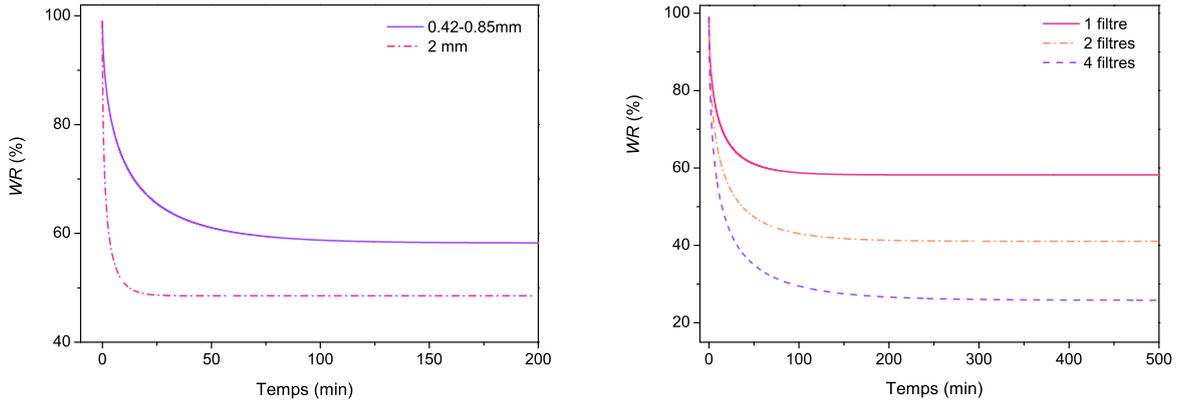
Les hauteurs h et H des milieux poreux sont connues et définies telles que : $H = 12$ mm et $h = 1.4 * x$ (en mm) où x représente le nombre de filtres (de 1 à 4).

α et α' sont des paramètres géométriques intervenant dans les expressions de R et R' . Ces constantes prennent en compte la géométrie des milieux poreux ainsi que, par l'intermédiaire de l'angle de contact θ , les différentes interactions fluide/solide très importantes dans les effets capillaires. En effet, la texture/rugosité du milieu peut jouer un rôle majeur dans les effets capillaires en faisant varier θ . Par la suite nous fixons arbitrairement α et α' de façon à fitter le mieux possible nos courbes expérimentales. Il est intéressant de noter qu'une augmentation de α (ou diminution de α') entraîne une diminution de WR_∞ ainsi qu'une augmentation du temps caractéristique τ (décroissance plus lente de la rétention).

β et β' interviennent aussi dans l'expression des rayons de courbures R et R' comme puissance de ϕ . Dans le cas particulier d'un cône nous avons $\beta = 1/3$. Ici, nous prendrons $\beta = \beta'$ par mesure de simplification. La diminution de β entraîne une baisse de WR_∞ et la croissance du temps caractéristique τ . Par la suite nous fixons arbitrairement $\beta = 2/3$.

Enfin, n_1 représente la puissance de ϕ dans l'expression de la perméabilité relative du fluide et est estimée à 4 dans la littérature. Jouer sur le paramètre n_1 ne modifie pas la hauteur du plateau i.e. WR_∞ mais fait varier le temps caractéristique τ : une diminution de n_1 provoque la décroissance de τ . Dans l'optique de fitter au mieux nos résultats expérimentaux et d'obtenir des temps caractéristiques semblables nous prendrons ici $n_1 = 2$.

Résultats de la simulation Une fois tous ces paramètres fixés nous avons étudié l'impact de divers paramètres comme la taille des billes du premier milieu poreux, le nombre de filtres i.e. la hauteur du deuxième milieu poreux, ou la viscosité de la solution d'EC.



(a) Influence de la taille de billes (avec 1 filtre) (b) Influence du nombre de filtres (avec billes de 425-850 μ m)

FIGURE 6.11 – Étude théorique de l'impact de divers paramètres (taille de billes et nombre de filtres) sur les courbes de rétention d'eau pour une solution à 0.34% MH100000

La Figure 6.11 (a) représente les courbes théoriques de rétention issue de la simulation pour des milieux poreux constitués de billes de verre de différentes tailles (425-850 μ m et 2mm). Nous pouvons voir sur ce graphe que les courbes ont des allures très proches de nos résultats expérimentaux correspondants (Figure 6.5) avec une rétention qui décroît dans le temps jusqu'à arriver à une valeur plateau WR_∞ . En outre nous pouvons constater que WR_∞ et le temps caractéristique τ diminuent lorsque la taille des pores du milieu poreux augmente.

Cependant, il est intéressant de préciser qu'en plus d'un changement de perméabilité induit par l'augmentation de la taille des billes, la valeur de α a aussi été modifiée ($\alpha = 0.01$ pour les billes 425-850 μ m contre $\alpha = 0.005$ dans le cas de billes de 2mm). En effet, la perméabilité ne jouant que sur le temps caractéristique τ , sans cette modification de α nous

obtiendrions une valeur plateau identique pour les deux tailles de billes. Or nous avons pu observer dans l'expérience une diminution de WR_∞ lorsque nous augmentons la taille des billes. α étant un paramètre géométrique du milieu poreux intervenant dans l'expression du rayon de courbure R , l'augmentation de la taille des billes pourrait entraîner une légère augmentation de sa valeur. Cependant, cette assez forte variation de α semble peu probable pour deux milieux poreux très proches constitués tous deux de billes.

Une autre explication possible serait l'apparition du phénomène de coincement, observé dans de nombreux cas (voir Chapitres 4 et 5). En effet, cet effet de coincement serait d'autant plus marqué, et le fluide mieux retenu, que la taille des billes (donc des pores) est faible ce qui entraînerait dans le cas des plus petites billes une valeur finale de rétention WR_∞ plus élevée que pour un milieu poreux plus grossier.

Si nous regardons maintenant l'impact de la hauteur du deuxième milieu poreux (voir Figure 6.11 (b)), nous constatons que l'augmentation du nombre de filtre provoque une nette diminution de la valeur plateau de WR . En outre, nous pouvons remarquer que cette diminution de la valeur plateau des courbes théoriques est plus importante que la diminution observée sur les courbes expérimentales (voir Figure 6.7 (b)). Comme précédemment, ce phénomène pourrait s'expliquer par l'émergence d'un phénomène de filtration ce qui diminuerait l'absorption par le substrat (les filtres) et augmenterait donc expérimentalement la valeur de WR_∞ .

Enfin, dans un dernier temps nous avons étudié l'impact de la viscosité de nos solutions (déterminées par les courbes d'écoulement, cf p.56) sur les courbes de rétention d'eau.

La Figure 6.12 donne les résultats de la simulation pour des solutions à différentes concentrations.

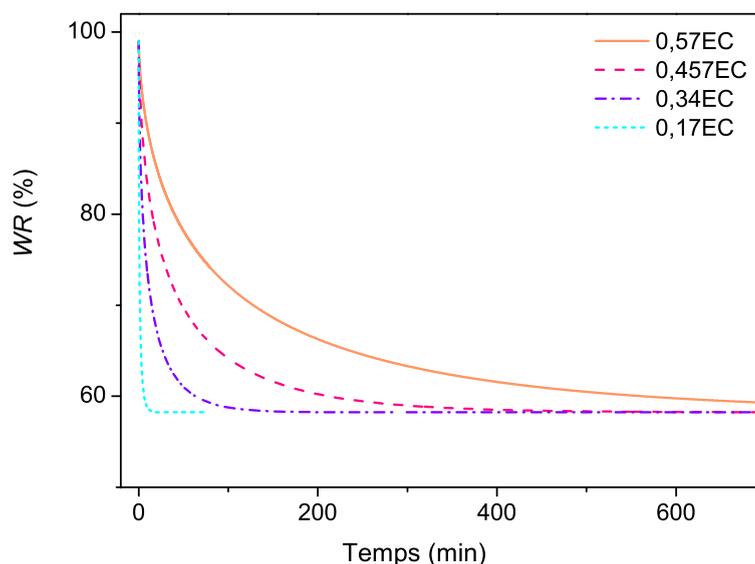


FIGURE 6.12 – Étude théorique des courbes de rétention d'eau pour des solutions d'EC à différentes concentrations.

Nous constatons ici que la viscosité n'impacte pas la valeur plateau WR_∞ mais uniquement le temps caractéristique τ . Or dans ce cas précis seule la viscosité varie entre les différentes solutions, tous les autres paramètres de la simulation étant identiques. Cela suggère donc que la viscosité ne permet pas d'expliquer le phénomène de rétention observé ici et qu'un autre phénomène, comme suggéré plus haut, a lieu : le coincement de la solution. En effet, si nous relient la viscosité de la solution d'EC au nombre d'agrégats présents en solution nous voyons que plus la solution est visqueuse et plus la solution est susceptible de se coincer rapidement, amenant à une valeur plus élevée de la rétention d'eau WR_∞ .

Ainsi, cette modélisation, bien qu'approximative à cause des nombreux paramètres inconnus, nous permet tout de même d'avoir un bon accord qualitatif entre nos courbes théoriques et expérimentales. Cela nous permet en outre de mettre en évidence un phénomène de blocage de la solution d'EC, qui sans cela n'aurait pu être mis en évidence dans le test standard DIN.

6.2 Comparaison tests de rétention - tests de filtration

Nous avons donc vu que le phénomène de filtration/coincement de la solution d'EC, mis en évidence dans les chapitres précédents, apparaît aussi dans les tests standards de rétention d'eau.

L'objectif étant de voir s'il est possible de présenter le test de filtration comme un test alternatif plus précis et moins coûteux aux tests standards, nous allons dans cette partie comparer notre test de filtration aux tests standards de rétention.

Pour ce faire, nous comparerons donc les résultats des deux tests (filtration et ASTM avec mortier et billes) pour différentes molécules : éthers de cellulose à différentes masses molaires et éther de guar. Dans le cas du test de rétention (ASTM) nous regarderons la valeur de WR obtenue tandis que pour le test de filtration nous observerons l'évolution de la taille critique de tamis d_{crit} (cf. section 4.3.2) pour les différents polymères.

6.2.1 Impact de la masse molaire

Dans un premier temps nous avons étudié l'impact de la masse molaire des éthers de cellulose en utilisant un même polymère d'EC Tylose MH de masses molaires distinctes : MH 15000, MH 60000 et MH 100000.

Il est important de noter que nous ne connaissons pas exactement la masse molaire de ces molécules mais que seules leur viscosité à 2% (donnée par le fournisseur) est connue. Cependant, la viscosité étant liée à la masse molaire du polymère par une relation empirique qui dépend des éthers de cellulose (voir Chapitre 1, section 1.2.1.2), cette valeur de la viscosité nous permet de classer nos éthers de cellulose selon leur masse molaire.

Dans notre cas, ne connaissant pas exactement cette relation, dans la suite de cette partie nous confondrons, par mesure de simplification, la masse molaire du polymère à sa viscosité à 2%.

6.2.1.1 Viscosité des solutions

Avant de rentrer dans le détail des résultats de rétention et filtration il est intéressant de s'arrêter sur les propriétés rhéologiques des solutions d'EC utilisées et en particulier sur leur viscosité.

Les courbes d'écoulement des solutions d'EC Tylose MH à différentes masses molaires sont présentées dans la Figure 6.13 pour différentes concentrations.

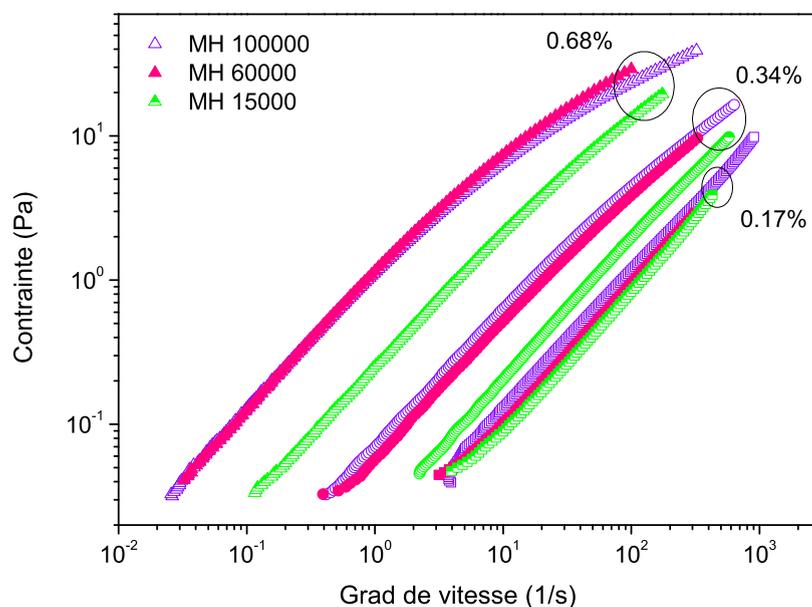


FIGURE 6.13 – Courbes d'écoulement de solutions de Tylose MH de différentes masses molaire à différentes concentrations.

Dans un premier temps, nous constatons que les courbes d'écoulement des différentes solutions ont une allure semblable avec une comportement Newtonien pour les faibles taux de cisaillement et rhéofluidifiant dans le cas de solutions concentrées à hauts gradients de vitesses. De plus, nous pouvons remarquer que les viscosités des solutions de MH 100000 et 60000 à 0.68 et 0.34% sont très proches alors que les solutions de MH 15000 sont de plus faibles viscosités. A faible concentration (0.17%) les courbes d'écoulement des trois solutions se superposent et leurs viscosités sont alors très proches.

6.2.1.2 Rétention

Mortier La Figure 6.14 présente les courbes de rétention d'eau en fonction de la concentration en EC, avec du mortier, pour les EC à différentes masses molaires.

Nous pouvons voir dans un premier temps que la rétention augmente bien avec la concentration en EC pour les trois masses molaires. De plus nous remarquons que WR croît avec la masse molaire des EC [57] et d'autant plus que la concentration en EC est faible. En effet, pour les faibles concentrations ($c \leq 0.34$) ou pour des masses molaires peu élevées nous constatons une nette différence entre les rétentions pour les différentes

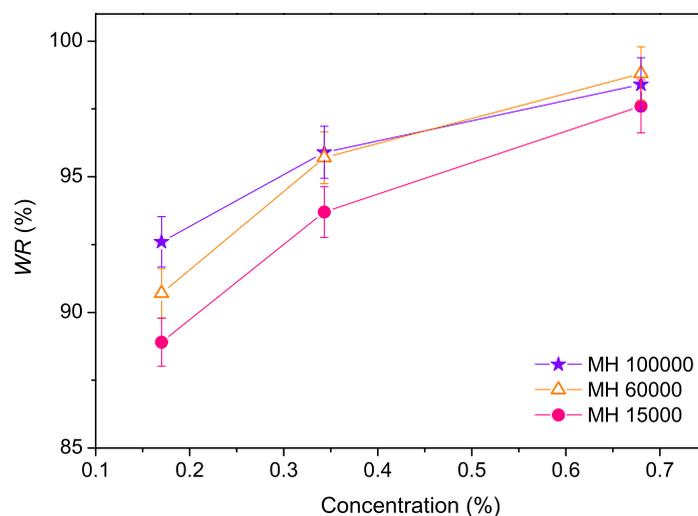


FIGURE 6.14 – Rétention d'eau en fonction de la concentration pour des EC de différentes masses molaires, test ASTM avec mortier.

masses molaires. A l'inverse, lorsque la concentration augmente (concentration supérieure à 0.34%) et dans le cas de masses molaires élevées l'écart entre les rétentions diminue fortement et les courbes de rétention de MH 100000 et MH 60000 se rejoignent. Ce rapprochement des 2 courbes semble correspondre aux courbes d'écoulement elles-mêmes très proches l'une de l'autre à 0.34 et 0.68%.

Ce dernier point pourrait laisser penser que la viscosité joue un rôle prépondérant dans la rétention d'eau. Cependant il est intéressant de noter que, dans le cas des éthers de cellulose, la viscosité serait liée au nombre et à la taille des agrégats présents en solution [17]. Or, la structure des agrégats est directement liée à la structure chimique de l'EC et donc à la masse molaire. Ainsi, la viscosité d'une **solution d'EC** pourrait indirectement influencer la rétention d'eau, par l'intermédiaire de la structure des agrégats.

Il est en outre important de noter que les valeurs de rétention mesurées dans ces cas là se trouvent dans la barre d'erreur des mesures (de l'ordre de 1% environ) et qu'il est donc difficile d'en tirer des conclusions précises.

Billes de verre Nous avons ensuite remplacé le mortier par un milieu poreux constitué de billes de verre. Les résultats de rétention d'eau pour deux tailles de billes de verre, 150-250 et 250-425 μm , sont présentés dans la Figure 6.15.

Nous retrouvons ici les mêmes tendances qu'observées précédemment dans le cas du mortier : une augmentation de la rétention avec la concentration en EC ainsi qu'avec la masse molaire, mais pour des valeurs de rétention plus faibles (entre 20 et 100% pour les billes de verre contre 85 à 100% avec le mortier).

Contrairement au cas du mortier, l'écart de rétention entre les différentes masses molaires est plus important et en moyenne d'autant plus grand que les billes sont grosses. Malgré cela, les valeurs de rétention obtenues restent proches de l'erreur de mesure ce qui ne nous permet pas d'en tirer des conclusions très précises.

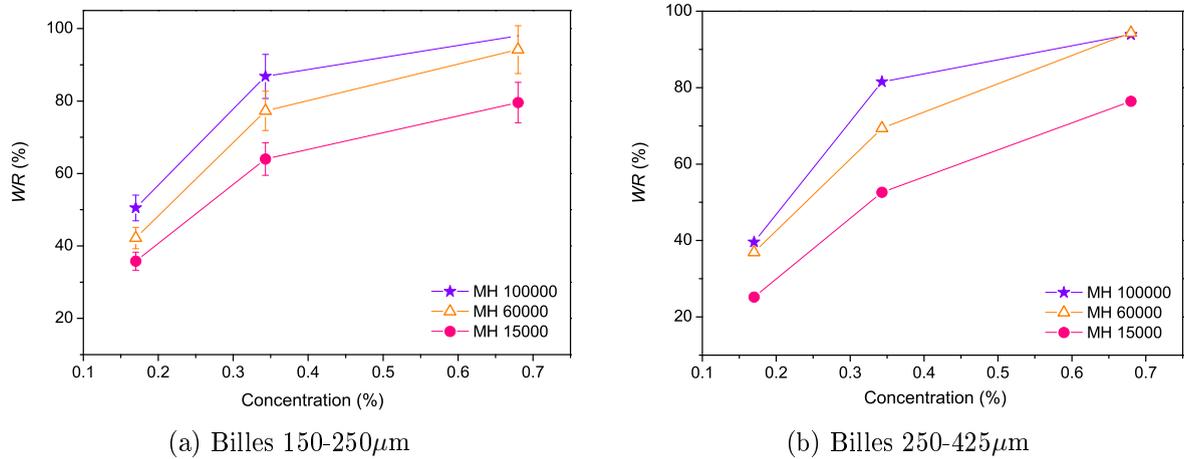


FIGURE 6.15 – Rétention d'eau, WR , en fonction de la concentration pour des EC de différentes masses molaires, test ASTM avec billes de verre 150-250 et 250-425µm

D'autre part, il est important de noter que les variations de rétention, qui restent faibles d'un jour à l'autre, sont plus importantes si nous réalisons les mesures sur plusieurs jours. En effet, de nombreux paramètres influencent la rétention comme la température extérieure, le taux d'humidité, etc.

6.2.1.3 Filtration

Nous avons ensuite réalisé des tests de filtration en utilisant ces mêmes éthers de cellulose à différentes concentrations. Les résultats de filtration sous forme de fraction de fluide sorti en fonction de la taille de maille de tamis sont donnés dans la Figure 6.16 pour 0.17; 0.34 et 0.68%.

Il est intéressant de rappeler ici que nous comparons la rétention de fluide, obtenue par le test ASTM, avec la distance critique de tamis d_{crit} déterminée grâce aux résultats de filtration. Cette distance critique, au dessus de laquelle tout le fluide de la colonne passe au travers du tamis et en dessous de laquelle la solution d'EC reste bloquée, est définie par le saut de $1 - WR$ sur les graphes de la Figure 6.16.

Tout d'abord nous pouvons voir que la distance critique augmente bien avec la masse molaire ainsi qu'avec la concentration. En outre, comme pour les tests de rétention, l'écart entre les d_{crit} des solutions à différentes masses molaires diminue quand la concentration augmente. Cela suggère donc que nos tests de filtration, à travers la détermination de la distance critique de tamis, reproduisent les mêmes tendances que les tests standards de rétention, ce qui montre qu'il y a une bonne corrélation entre les deux tests.

D'autre part, bien que les courbes de fraction de fluide sorti, $1 - WR$, pour les différentes masses molaires se rapprochent quand la concentration croît, nous pouvons voir qu'elles sont toujours discernables les unes des autres et leur écart reste supérieur aux erreurs de mesures, contrairement à ce que nous avons pu observer dans le test ASTM sur mortier. Cela indique donc que notre test de filtration est plus discriminant que le test standard de rétention.

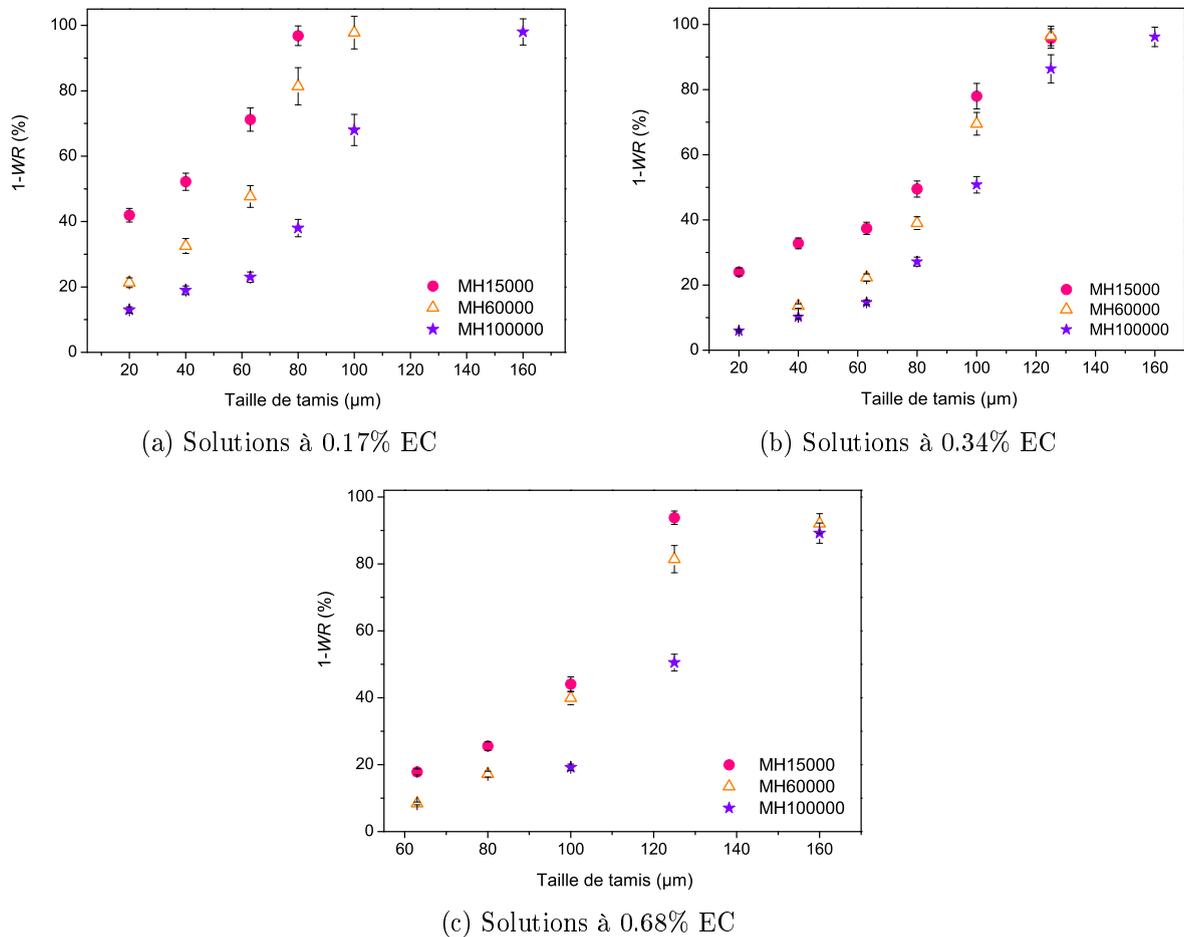


FIGURE 6.16 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, en fonction de la taille de tamis pour des solutions d'EC à différentes masses molaires

6.2.2 Pour différentes molécules

Afin de vérifier nos premiers résultats sur la comparaison du test de rétention avec le test de filtration nous avons effectué ces mêmes expériences sur d'autres molécules d'EC, provenant d'un autre fournisseur (MKX 40000 et MKW 20000 de *Dow*), ainsi que sur un polymère d'éthers de guar, connus eux aussi pour leurs assez bonnes propriétés de rétention d'eau.

6.2.2.1 Viscosité des solutions

Comme précédemment nous avons étudié les propriétés rhéologiques des solutions concernées.

Bien que l'éther de cellulose MKX 40000 ait des caractéristiques chimiques (DS et MS) moins proches du MH 100000 que le MKW 20000 (cf 2.1), il présente cependant une viscosité similaire à notre éther de cellulose de référence MH 100000 (voir Figure 6.17)

En effet, nous pouvons voir ici que les solutions de MKX 40000 et MH 100000 pour

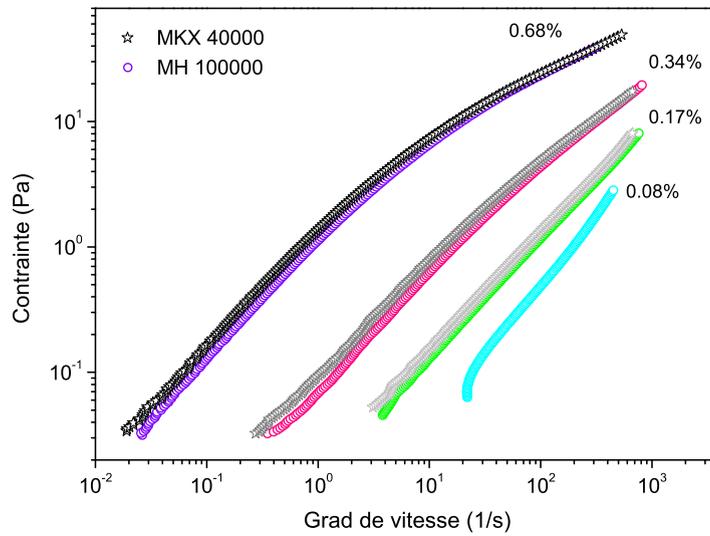


FIGURE 6.17 – Courbes d'écoulement de solutions d'EC MKX 40000 et MH 100000 à différentes concentrations.

une même concentration massique présentent des courbes d'écoulement très proches et donc des viscosités similaires.

Les courbes d'écoulement de l'ensemble des solutions d'EC et d'EG étudiées dans cette partie sont détaillées dans la Figure 6.18.

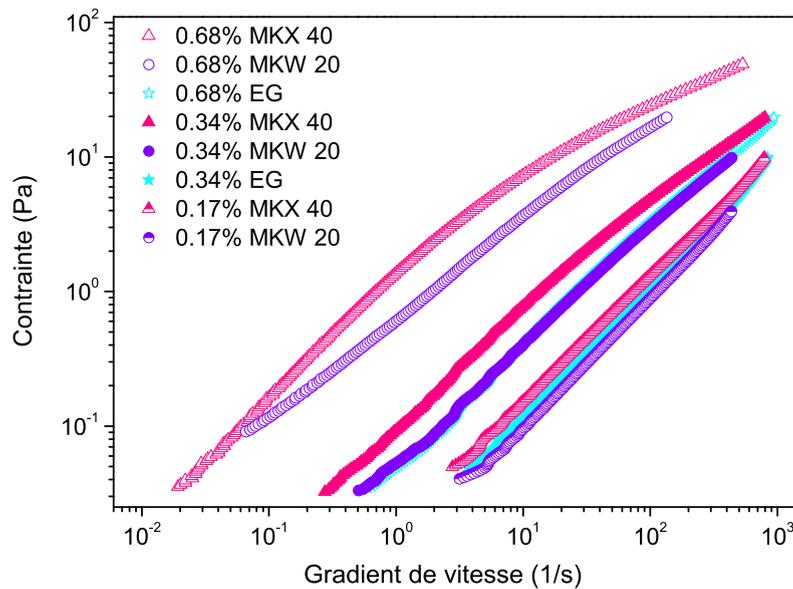


FIGURE 6.18 – Courbes d'écoulement de solutions d'EC (de Dow) et d'EG à différentes concentrations.

Nous pouvons observer que les solutions d'éthers de cellulose MKX 40000 et MKW 20000 présentent des courbes d'écoulement semblables de celles des solutions de Tylose

MH avec un comportement de fluide Newtonien pour les faibles gradients de vitesse et une rhéofluidification aux forts taux de cisaillement pour les solutions concentrées ($c \geq 0.34\%$). D'autre part, nous constatons une baisse de la viscosité entre le MKX 40000 et le MKW 20000.

Dans le cas de l'éther de guar, il est intéressant de remarquer que les solutions sont nettement moins visqueuses que les solutions d'EC de même concentrations avec η (0.68% EG) \simeq η (0.34% MKW 20).

6.2.2.2 Rétention

Mortier La Figure 6.19 présente les résultats de rétention du test ASTM sur mortier pour les trois polymères étudiés ici (les EC MKX 40000 et MKW 20000, et l'EG) et notre EC de référence, le MH 100000.

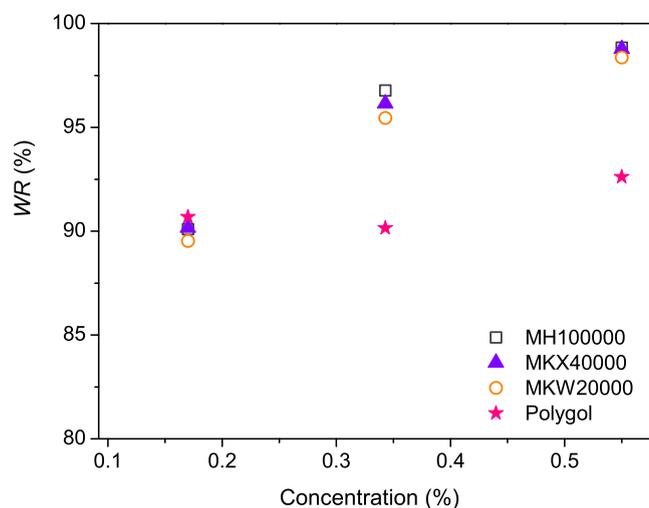


FIGURE 6.19 – Rétention d'eau en fonction de la concentration pour différents EC et EG, test ASTM avec mortier.

Nous constatons ici que la rétention d'eau augmente exponentiellement avec la concentration pour nos différents éthers de cellulose avec des valeurs de rétention très proches les unes des autres comprises entre 90 et 100%.

A l'inverse, pour l'éther de guar, nous obtenons des valeurs de WR beaucoup plus faibles et constantes, de l'ordre de 90%, lorsque nous augmentons la concentration. Cette valeur de rétention est tout de même assez élevée ce qui nous permet de qualifier l'EG comme un assez bon rétenteur d'eau. Cependant, contrairement aux EC qui permettent d'améliorer la rétention d'eau en ajoutant plus de poudre, nous voyons ici que dans le cas de l'EG, la rétention ne pourra pas être améliorée en augmentant les proportions du polymère.

6.2.2.3 Filtration

Regardons maintenant le comportement de ces différentes molécules en filtration.

6.2 Comparaison rétention - filtration

Les résultats de filtration pour les différentes solutions d'EC et d'EG à différentes concentrations sont présentées dans la Figure 6.20.

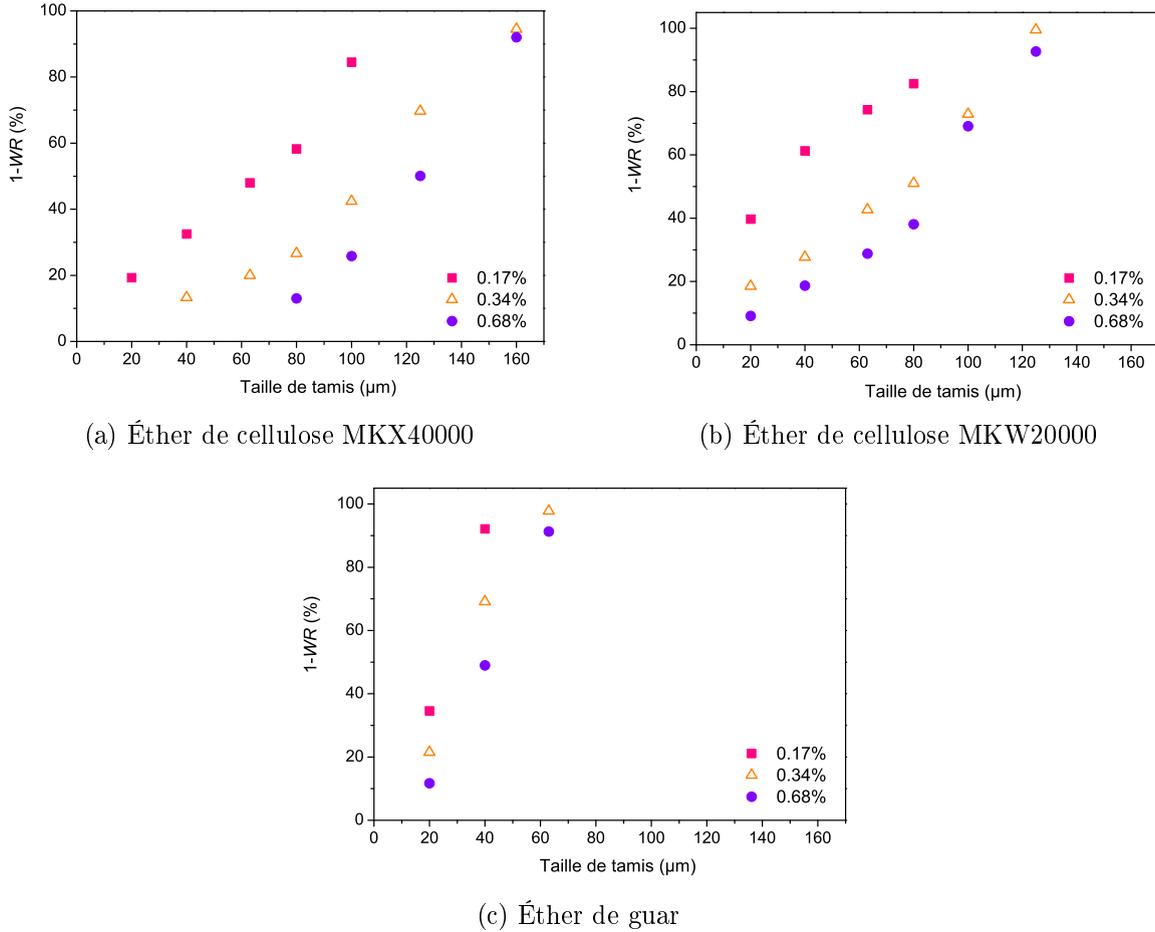


FIGURE 6.20 – Fraction de fluide sorti, $1 - WR$, en fonction de la taille de tamis pour des solutions d'EC et EG à différentes concentrations

Nous pouvons voir ici que dans le cas des solutions d'éthers de cellulose, la valeur critique de tamis d_{crit} augmente bien avec la concentration comme nous avons pu le voir sur les courbes de rétention. A l'inverse, cette distance critique ne varie pas avec la concentration dans le cas de la solution d'éther de guar : $d_{crit} \simeq cste$. Ce résultat de filtration confirme donc bien que la rétention d'eau, pour une solution d'EG, reste constante avec la concentration.

Cela suggère que notre test de filtration est en bonne corrélation avec le test standard de rétention d'eau et nous informe sur la capacité de rétention d'eau d'un polymère.

Enfin, si nous regardons maintenant l'évolution de $1 - WR$ en fonction de la taille de tamis, ou d_{crit} , pour ces mêmes solutions à concentration donnée (voir Figure 6.21 pour une concentration de 0.68%), nous constatons que d_{crit} augmente nettement entre la solution d'EG et la solution d'EC MKW 20000 ($d_{crit}(\text{MKW } 20) \approx 2 \cdot d_{crit}(\text{EG})$).

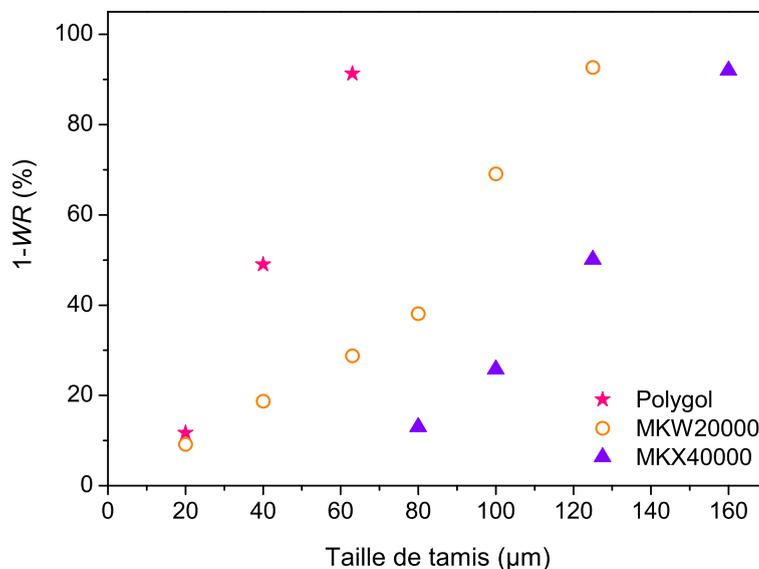


FIGURE 6.21 – Comparaison de la fraction de fluide sorti, $1 - WR$, en fonction de la taille de tamis pour des solutions à 0.68% d'EC et d'EG.

En outre, si nous observons maintenant l'écart entre les distances critiques des solutions MKW 20000 et MKX 40000, nous pouvons voir une différence visible de d_{crit} , ce qui n'était pas le cas avec le test de rétention où les valeurs de WR étaient très proches. Cela confirme donc que notre test de filtration permet de mieux discriminer les capacités de rétention des molécules que le test standard de rétention.

Ainsi, l'utilisation de plusieurs polymères rétenteurs d'eau nous a permis de montrer i) d'une part, qu'il y a une bonne corrélation entre le test standard de rétention d'eau et notre test de filtration, et ii) d'autre part, que le test de filtration est plus discriminant et permet de mieux déterminer et quantifier la capacité de rétention de chaque molécule.

Pour conclure nous avons montré que le test de filtration permet de comprendre et de compléter l'information obtenue par les tests standards de rétention d'eau, en étant plus discriminant, moins coûteux et de meilleure reproductibilité.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons vu que le phénomène de rétention, qui n'est pas spécifique au ciment, a lieu, en présence d'EC, pour tout milieu poreux et dépend de la structure du matériau. Par ailleurs, nous avons montré, grâce à une modélisation du test DIN, que le phénomène de coincement, observé dans les chapitres précédents, apparaît aussi lors des tests de rétention avec une solution d'EC.

Enfin, la comparaison du test standard de rétention ASTM avec le test de filtration, nous a permis de mettre en évidence la bonne corrélation des deux tests grâce à l'utilisation de différents polymères rétenteurs d'eau. En effet, la rétention d'eau augmente avec la masse molaire ainsi qu'avec la concentration en EC dans les deux cas. De plus, nous avons vu qu'avec un éther de guar, que ce soit par le test de rétention ou par le test de filtration, la rétention reste constante avec la concentration. En outre, les différents résultats ont montré que le test de filtration est plus discriminant et de meilleure reproductibilité que les tests standards.

Ainsi, cela confirme que le test de filtration est un bon test alternatif aux tests standards permettant de caractériser la capacité de rétention d'eau des EC et autres molécules.

Conclusion générale

Au cours de ces travaux de thèse nous avons étudié les transferts hydriques en milieu poreux en présence d'éthers de cellulose afin de déterminer les mécanismes de rétention d'eau dans les mortiers.

La structure des polymères étant essentielle pour la compréhension des mécanismes de rétention nous avons, dans une première partie, étudié et caractérisé les solutions d'EC. Par l'intermédiaire d'expériences de filtration ainsi que grâce à l'utilisation de techniques de caractérisation (microscopie et diffusion de la lumière) nous avons mis en évidence que les EC, très différents des polymères usuels, se présentent sous forme de gros agrégats polydisperses allant du nanomètre à la centaine de micromètre. Ces agrégats résultent de deux types d'associations : i) le premier type d'association provient de la présence de liaisons hydrogènes résiduelles de la cellulose naturelle qui créent des amas ayant une structure de coeur semi-cristallin, visibles par microscopie en lumière polarisée ; ii) le deuxième type d'association résulte des interactions entre les chaînes hydrophobes qui tendent à minimiser leur contact avec l'eau en se regroupant. Il est possible de casser ces derniers en ajoutant à la solution une quantité suffisante de tensioactifs, qui vont écranter les chaînes hydrophobes.

Nous avons en outre montré que ces agrégats très polydisperses sont mous et déformables.

Pour essayer de comprendre les mécanismes de rétention d'eau, nous avons ensuite mis en place une expérience de filtration qui consiste à faire s'écouler le fluide étudié à travers un milieu poreux modèle très simplifié, un tamis. Pour cela, nous avons utilisé différents fluides allant du fluide simple Newtonien, l'huile, de même viscosité que la solution d'EC de référence, à des suspensions de sphères dures et molles qui ont pour but de modéliser nos agrégats. Cette expérience de filtration nous a permis de mettre en évidence un effet de coincement propre aux éthers de cellulose qui s'accumulent sur la toile de tamis grâce à la création de ponts d'agrégats. Ils forment ainsi une couche imperméable de polymères d'EC qui empêche le reste de la solution de passer à travers, l'obligeant à demeurer au dessus du tamis. Cependant, les agrégats d'EC étant mous et déformables, nous avons vu que la pression imposée a un impact sur la quantité de fluide retenu et permet en outre de décoincer le système si une pression suffisamment élevée est appliquée. Une modélisation de ce phénomène par un modèle statistique de filtration, en très bon accord avec nos résultats expérimentaux, illustre le caractère statistique du processus (différent d'une filtration par taille) avec le bouchage des trous de tamis par la formation de ponts de

particules de taille inférieure à la maille de tamis.

L'utilisation de l'Imagerie par Résonance Magnétique dans des expériences d'imbibition dans des milieux poreux plus complexes (constitués de billes de verre) nous a permis de prouver que ce phénomène de coincement, observé lors des expériences de filtration, apparaît aussi dans des milieux plus complexes. Tandis que l'imbibition d'un fluide Newtonien suit la loi de Washburn, nous avons, dans le cas de solutions d'EC, mis en évidence la présence de trois régimes d'imbibition : après une première imbibition du type 'Washburn' pendant quelques minutes, la pénétration ralentit fortement, marquant le début du coincement des agrégats d'EC, suivi d'un blocage complet des éthers de cellulose correspondant au troisième régime durant lequel la solution doit alors traverser un nouveau milieu poreux composé d'agrégats d'EC et de billes de verre.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, après avoir mis en évidence que le phénomène de coincement se produit aussi dans les tests standards de rétention d'eau, nous avons montré, grâce à une comparaison de ces tests avec le test de filtration, que ce dernier pourrait constituer un bon test alternatif aux tests de rétention, plus reproductible et plus discriminant, permettant de mieux identifier les polymères rétenteurs d'eau.

Ainsi, nous avons pu mettre en évidence un phénomène qui pourrait être critique vis à vis de la rétention d'eau en présence d'EC : le coincement statistique des agrégats d'EC au sein du milieu poreux.

Les différents résultats et observations issus de ce travail nous ont finalement permis de déterminer les critères qu'une molécule doit remplir pour être un bon 'rétenteur' de fluide : déformable et mou, collant, peu perméable, de préférence polydisperse (mais la taille n'est pas critique).

Cette identification des critères d'un bon rétenteur d'eau devrait nous permettre de trouver et d'utiliser de nouvelles molécules pouvant de remplir ces fonctions. Il semble donc possible, sur la base de ces connaissances, de chercher des polymères alternatifs aux EC permettant d'obtenir une bonne rétention d'eau. Nous avons par exemple vu dans le Chapitre 4 que les polymères super-absorbants (SAP) pourraient être de bons candidats.

Cependant, bien que nous ayons mis en évidence une bonne corrélation du test de filtration (avec tamis) avec les tests de rétention (avec mortier), nous ne pouvons pas être certains que le coincement des EC dans le milieu poreux soit le seul phénomène jouant un rôle dans la rétention d'eau. En effet, dans tout ce travail nous avons laissé de côté l'adsorption des polymères d'EC sur les grains de ciment, qui semble prépondérante pour les faibles concentrations [12], [7] mais minime pour des concentrations plus élevées où la fraction d'EC adsorbés est alors négligeable. Ce phénomène, qui ne semble pas critique dans le processus de rétention compte tenu des concentrations élevées mises en oeuvre dans l'industrie, pourrait cependant jouer un rôle en impactant, positivement ou négativement, la rétention d'eau.

Par ailleurs, dans tout ce travail nous avons étudié des solutions d'EC préparées sé-

parément du milieu poreux étudié. Or, en pratique, lors de la préparation du mortier, les EC sont dissous dans l'eau durant le gâchage en même temps que les autres poudres (ciment, calcaire, sable) ce qui pourrait modifier l'état de dispersion des polymères d'EC par rapport à celui obtenu lors de la préparation des solutions.

A travers notre étude de matériaux modèles nous avons mis en évidence les principaux régimes de filtration (clogging) pour une suspension quelconque.

Dans le cas de l'écoulement à travers un tamis de suspensions de sphères dures ou molles, nous avons montré qu'il existe différents régimes de filtration, selon la nature des particules (sphères dures, molles, collantes, déformables) : i) passage de la solution à travers le tamis, ii) accumulation progressive des particules sur le tamis puis iii) passage du fluide suspendant à travers le nouveau milieu poreux (dans le cas de sphères dures ou de microgels d'alginate) ou blocage complet (pour les EC ou les SAP) de la solution suivant un modèle statistique.

Enfin, nous avons montré l'existence d'un phénomène complexe de bouchage lors de l'écoulement d'une solution d'EC à travers un milieu poreux constitué d'un empilement de billes de verre. Il serait, par la suite, intéressant d'étudier ce phénomène avec un fluide plus modèle tel que des suspensions de SAP (de comportement similaire aux EC dans les tests de filtration avec tamis mais de taille moins polydisperse) afin d'essayer de prédire l'épaisseur de pénétration (clogging) en milieu poreux grâce à l'utilisation des résultats de filtration. Pour compléter ce travail sur le coincement des agrégats d'EC, ou de SAP, il serait intéressant de connaître leur répartition au sein du milieu poreux lors des tests d'imbibition sous gravité.

Bibliographie

- [1] *Handbook for Methocel Cellulose Ethers*. 2002.
- [2] M. Andersson, B. Wittgren, H. Schagerlof, D. Momcilovic, and K.G. Wahlund. Size and structure characterization of ethylhydroxyethyl cellulose by the combination of field-flow fractionation with other techniques. investigation of ultralarge components. *Biomacromolecules*, 5(1) :97–105, 2004.
- [3] S.A. Arvidson, J.R. Lott, J.W. McAllister, J. Zhang, F.S. Bates, T.P. Lodge, R.L. Sammler, Y. Li, and M. Brackhagen. Interplay of phase separation and thermoreversible gelation in aqueous methylcellulose solutions. *Macromolecules*, 46(1) :300–309, 2013.
- [4] G.S. Bajwa, C. Sammon, P. Timmins, and C.D. Melia. Molecular and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose solutions during the sol : gel transition. *Polymer*, 50(19) :4571–4576, 2009.
- [5] Y. Bessiere, P. Bacchin, et al. Simulation de la filtration frontale de suspensions colloïdales. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, (96) :1–8, 2007.
- [6] B. Bijeljic, B. Markicevic, and HK Navaz. Capillary climb dynamics in the limits of prevailing capillary and gravity force. *Physical Review E*, 83(5) :056310, 2011.
- [7] D. Bülichen, J. Kainz, and J. Plank. Working mechanism of methyl hydroxyethyl cellulose (mhec) as water retention agent. *Cement and Concrete Research*, 42 :953–959, 2012.
- [8] D. Bülichen and J. Plank. Mechanistic study on carboxymethyl hydroxyethyl cellulose as fluid loss control additive in oil well cement. *Journal of Applied Polymer Science*, 124 :2340–2347, 2012.
- [9] D. Bülichen and J. Plank. Role of colloidal polymer associates for the effectiveness of hydroxyethyl cellulose as a fluid loss control additive in oil well cement. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(S1) :E25–E34, 2012.
- [10] L. Brandt. *Cellulose Ethers*. Wiley Online Library, 1986.
- [11] C. Brumaud. *Origines microscopiques des conséquences rhéologiques de l'ajout d'éthers de cellulose dans une suspension cimentaire*. PhD thesis, Université Paris Est, Paris, 2011.
- [12] C. Brumaud, H. Bessaies-Bey, C. Mohler, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, and N. Roussel. Cellulose ethers and water retention. *Cement and Concrete Research*, 53(0) :176–184, 2013.

- [13] W. Burchard. Solubility and solution structure of cellulose derivatives. *Cellulose*, 10(3) :213–225, 2003.
- [14] A.I. Campbell and M.D. Haw. Jamming and unjamming of concentrated colloidal dispersions in channel flows. *Soft Matter*, 6 :4688–4693, 2010.
- [15] P.C. Carman. Fluid flow through granular beds. *Chemical Engineering Research and Design*, 75, Supplement(0) :S32–S48, 1937.
- [16] P.C. Carman. *Flow of gases through porous media*. New York Academic Pre, 1956.
- [17] C. Clasen and W.M. Kulicke. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Progress in Polymer Science*, 26(9) :1839–1919, 2001.
- [18] A.T. Corey. The interrelation between gas and oil relative permeabilities. *Producers monthly*, 19(1) :38–41, 1954.
- [19] T. Delker, D.B. Pengra, and P. Wong. Interface pinning and the dynamics of capillary rise in porous media. *Physical review letters*, 76(16) :2902–2905, 1996.
- [20] J. Desbrieres. Cement cake properties in static filtration. influence of polymeric additives on cement filter cake permeability. *Cement and Concrete Research*, 23(2) :347 – 358, 1993.
- [21] J. Desbrieres. Cement cake properties in static filtration. on the role of fluid loss control additives on the cake porosity. *Cement and Concrete Research*, 23(6) :1431 – 1442, 1993.
- [22] M. Dubé, S. Majaniemi, M. Rost, MJ Alava, KR Elder, and T. Ala-Nissila. Interface pinning in spontaneous imbibition. *Physical Review E*, 64(5) :051605, 2001.
- [23] B. Espinasse, P. Bacchin, and P. Aimar. Filtration method characterizing the reversibility of colloidal fouling layers at a membrane surface : Analysis through critical flux and osmotic pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320(2) :483 – 490, 2008.
- [24] K.N. Farooque, Z. Yeasmin, M.E. Halim, A.J. Mahmood, and M.Y.A. Mollah. Effect of carboxymethyl cellulose on the properties of ordinary portland cement. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 45(1), 2010.
- [25] M. Fettaka, R. Issaadi, N. Moulai-Mostefa, I. Dez, D. Le Cerf, and L. Picton. Thermo sensitive behavior of cellulose derivatives in dilute aqueous solutions : From macroscopic to mesoscopic scale. *Journal of colloid and interface science*, 357 :372–378, 2011.
- [26] R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, and E. Lesniewska. Conformation of adsorbed comb copolymer dispersants. *Langmuir*, 25(2) :845–855, 2009.
- [27] W.W. Graessley, R.L. Hazleton, and L.R. Lindeman. The shear-rate dependence of viscosity in concentrated solutions of narrow-distribution polystyrene. *Transactions of the Society of Rheology*, 11(3) :267–285, 1967.
- [28] G. K. Greminger. *Cellulose derivatives ethers*. John Wiley & Sons, 1979.
- [29] A. Haque and E.R. Morris. Thermogelation of methylcellulose. part i : molecular structures and processes. *Carbohydrate Polymers*, 22(3) :161 – 173, 1993.

- [30] C.U. Hatiboglu and T. Babadagli. Experimental and visual analysis of co-and counter-current spontaneous imbibition for different viscosity ratios, interfacial tensions, and wettabilities. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70(3-4) :214–228, 2010.
- [31] M.D. Haw. Jamming, two-fluid behavior, and 'self-filtration' in concentrated particulate suspensions. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :185506, May 2004.
- [32] M. Hirrien, C. Chevillard, J. Desbrieres, MAV Axelos, and M. Rinaudo. Thermogelation of methylcelluloses : new evidence for understanding the gelation mechanism. *Polymer*, 39(25) :6251–6259, 1998.
- [33] Y.F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J-F. Le Meins, F. Lafuma, R.J. Flatt, I. Schober, P.F.G. Banfill, D.S. Swift, B.O. Myrvold, B.G. Petersen, and K. Reknes. Design and function of novel superplasticizers for more durable high performance concrete (superplast project). *Cement and Concrete Research*, 38(10) :1197 – 1209, 2008.
- [34] Y. Hu, Q. Wang, J. Wang, J. Zhu, H. Wang, and Y. Yang. Shape controllable microgel particles prepared by microfluidic combining external ionic crosslinking. *Biomicrofluidics*, 6(2) :026502, 2012.
- [35] M.C. Jenkins, M.D. Haw, G.C. Barker, W.C.K. Poon, and S.U. Egelhaaf. Finding bridges in packings of colloidal spheres. *Soft Matter*, 7 :684–690, 2010.
- [36] A. Jenni, M. Herwegh, R. Zurbriggen, T. Aberle, and L. Holzer. Quantitative microstructure analysis of polymer-modified mortars. *Journal of microscopy*, 212(2) :186–196, 2003.
- [37] A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbriggen, and M. Herwegh. Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars. *Cement and concrete research*, 35(1) :35–50, 2005.
- [38] A. Jenni, R. Zurbriggen, L. Holzer, and M. Herwegh. Changes in microstructures and physical properties of polymer-modified mortars during wet storage. *Cement and concrete research*, 36(1) :79–90, 2006.
- [39] E. Knapen and D. Van Gemert. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers. *Cement and Concrete Research*, 39(1) :6–13, 2009.
- [40] K. Kobayashi, C. Huang, and T.P. Lodge. Thermoreversible gelation of aqueous methylcellulose solutions. *Macromolecules*, 32(21) :7070–7077, 1999.
- [41] J. Kozeny. *Über kapillare Leitung des Wassers im Boden*, volume 136. 1927.
- [42] K. Kratz, T. Hellweg, and W. Eimer. Influence of charge density on the swelling of colloidal poly(n-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) microgels. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 170 :137–149, 2000.
- [43] L. Labajos-Broncano, J.A. Antequera-Barroso, M.L. González-Martín, and J.M. Bruque. An experimental study about the imbibition of aqueous solutions of low concentration of a non-adsorbable surfactant in a hydrophilic porous medium. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301 :323–328, 2006.

- [44] L. Labajos-Broncano, ML Gonzalez-Martin, JM Bruque, CM Gonzalez-Garcia, and B. Jaczuk. On the use of Washburn's equation in the analysis of weight-time measurements obtained from imbibition experiments. *Journal of colloid and interface science*, 219(2) :275–281, 1999.
- [45] M. Lago and M. Araujo. Capillary rise in porous media. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 289(1-2) :1–17, 2001.
- [46] K. Liu, H-J. Ding, J. Liu, Y. Chen, and X-Z. Zhao. Shape-controlled production of biodegradable calcium alginate gel microparticles using a novel microfluidic device. *Langmuir*, 22(22) :9453–9457, 2006.
- [47] D.A. Lockington and J.Y. Parlange. A new equation for macroscopic description of capillary rise in porous media. *Journal of colloid and interface science*, 278(2) :404–409, 2004.
- [48] F. Mahaut. *Comportement rhéologique de suspensions de particules non colloïdales plongées dans des fluides à seuil*. PhD thesis, Université Paris Est, 2009.
- [49] Z. Meng, M.H. Smith, and L.A. Lyon. Temperature-programmed synthesis of micron-sized multi-responsive microgels. *Colloid & Polymer Science*, 287 :277–285, 2009.
- [50] P.C. Mishra, V.K. Singh, K.K. Narang, and N.K. Singh. Effect of carboxymethyl-cellulose on the properties of cement. *Materials Science and Engineering : A*, 357(1) :13–19, 2003.
- [51] I. Müller. *Influence of cellulose ethers on the kinetics of early Portland cement hydration*. PhD thesis, Université de Karlsruhe, Allemagne, 2006.
- [52] C. Monteux, C. Marlière, P. Paris, N. Pantoustier, Ni. Sanson, and P. Perrin. Poly(n-isopropylacrylamide) microgels at the oil-water interface : Interfacial properties as a function of temperature. *Langmuir*, 26(17) :13839–13846, 2010.
- [53] F. Monti, S-Y. Fu, I. Iliopoulos, and M. Cloitre. Doubly responsive polymer-microgel composites : Rheology and structure. *Langmuir*, 24(20) :11474–11482, 2008. PMID : 18781781.
- [54] T. Ngai, H. Auweter, and S.H. Behrens. Environmental responsiveness of microgel particles and particle-stabilized emulsions. *Macromolecules*, 39(23) :8171–8177, 2006.
- [55] D. Parasuraman, E. Leung, and M. Serpe. Poly (n-isopropylacrylamide) microgel based assemblies for organic dye removal from water : microgel diameter effects. *Colloid & Polymer Science*, 290 :1053–1064, 2012.
- [56] L. Patural. *Modes d'action des éthers de cellulose sur la rétention d'eau des mortiers à l'état frais*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines Saint-Etienne, 2011.
- [57] L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, and O. Devès. Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars. *Cement and Concrete Research*, 41 :46–55, 2011.
- [58] T. Poinot, A. Govin, and P. Grosseau. Impact of hydroxypropylguars on the early age hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 44(0) :69–76, 2013.
- [59] J. Pourchez. *Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire*. PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.

- [60] J. Pourchez, A. Govin, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, and B. Ruot. Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 36(7) :1252 – 1256, 2006.
- [61] J. Pourchez, P. Grosseau, and B. Ruot. Changes in c3s hydration in the presence of cellulose ethers. *Cement and Concrete Research*, 40 :179–188, 2010.
- [62] J. Pourchez, A. Peschard, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, and F. Vallée. HPMC and hemic influence on cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 36(2) :288–294, 2006.
- [63] J. Pourchez, B. Ruot, J. Debayle, E. Pourchez, and P. Grosseau. Some aspects of cellulose ethers influence on water transport and porous structure of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 40 :242–252, 2010.
- [64] M. Reyssat, L. Courbin, E. Reyssat, and H.A. Stone. Imbibition in geometries with axial variations. *Journal of Fluid Mechanics*, 615 :335–344, 2008.
- [65] N. Roussel, Thi Lien Huong Nguyen, and P. Coussot. General probabilistic approach to the filtration process. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :114502, Mar 2007.
- [66] N. Sarkar. Thermal gelation properties of methyl and hydroxypropyl methylcellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 24(4) :1073–1087, 1979.
- [67] J. Schmidt, W. Burchard, and W. Richtering. Rheological and rheo-optical investigation of cellulose ethers in aqueous solution. *Cellulose*, 10(1) :13–26, 2003.
- [68] J. Schmidt, W. Burchard, and W. Richtering. Shear-induced mixing and demixing in aqueous methyl hydroxypropyl cellulose solutions. *Biomacromolecules*, 4(2) :453–460, 2003.
- [69] L. Schulz, B. Seger, and W. Burchard. Structures of cellulose in solution. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201(15) :2008–2022, 2000.
- [70] R.K. Shah, J-W. Kim, J.J. Agresti, D.A. Weitz, and L-Y. Chu. Fabrication of monodisperse thermosensitive microgels and gel capsules in microfluidic devices. *Soft Matter*, 4 :2303–2309, 2008.
- [71] A. Siebold, A. Walliser, M. Nardin, M. Oppliger, and J. Schultz. Capillary rise for thermodynamic characterization of solid particle surface. *Journal of colloid and interface science*, 186(1) :60–70, 1997.
- [72] D.A. Silva, V.M. John, J.L.D. Ribeiro, and H.R. Roman. Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers. *Cement and Concrete Research*, 31(8) :1177–1184, 2001.
- [73] S. Silva, F. Pinto, F. Antunes, M. Miguel, J. Sousa, and A. Pais. Aggregation and gelation in hydroxypropylmethyl cellulose aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, 327(2) :333–340, 2008.
- [74] V.M. Starov, S.A. Zhdanov, and M.G. Velarde. Capillary imbibition of surfactant solutions in porous media and thin capillaries : partial wetting case. *Journal of colloid and interface science*, 273(2) :589–595, 2004.
- [75] W-H. Tan and S. Takeuchi. Monodisperse alginate hydrogel microbeads for cell encapsulation. *Advanced Materials*, 19(18) :2696–2701, 2007.

- [76] R. Tanaka, J. Meadows, P.A. Williams, and G.O. Phillips. Interaction of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose with various added surfactants. *Macromolecules*, 25(4) :1304–1310, 1992.
- [77] K. Thuresson and B. Lindman. Association in nonionic cellulose ether solutions due to microcrystallites. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 159(1) :219–226, 1999.
- [78] E.W. Washburn. The dynamics of capillary flow. *Phys. Rev.*, 17(3) :273–283, Mar 1921.
- [79] B. Wittgren and B. Porsch. Molar mass distribution of hydroxypropyl cellulose by size exclusion chromatography with dual light scattering and refractometric detection. *Carbohydrate polymers*, 49(4) :457–469, 2002.
- [80] Y. Yip Cheung Sang. *Vers des micromousses stimulables*. PhD thesis, Université Paris Diderot, 2009.
- [81] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, and A. Kitahara. Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(10) :2667–2671, 1997.

Étude des transferts hydriques en milieu poreux en présence de polymères rétenteurs d'eau : application au mortier

Les éthers de cellulose (EC) sont des agents rétenteurs d'eau très utilisés dans les matériaux de construction : ils limitent fortement la perte d'eau due principalement à l'absorption dans le substrat pendant la cure, favorisant ainsi les réactions d'hydratation du ciment nécessaires à la prise qui assurent de bonnes propriétés mécaniques pour le matériau final. Cependant les causes exactes de ce phénomène de rétention d'eau restent encore incompréhensibles à ce jour. Dans ce travail de thèse, afin d'analyser les mécanismes de la rétention, nous tentons de mieux comprendre pourquoi et comment les transferts hydriques sont modifiés en présence d'EC. Dans un premier temps, nous montrons, grâce à des tests de filtration et par les méthodes usuelles de caractérisation (microscopie, diffusion de la lumière) que les EC en solution forment des agrégats polydispersés de plusieurs dizaines de microns de diamètre. Nous montrons ensuite qu'une solution d'EC passant à travers un matériau poreux modèle (tamis) bouche progressivement ce tamis, même si la taille de maille est nettement supérieure à celle des agrégats, du fait d'un effet de blocage statistique. Cet effet de coincement se produit également lors de l'écoulement à travers un milieu poreux 3D (empilements de billes de verre), ce qui conduit à l'arrêt du fluide après une certaine hauteur de pénétration dans le milieu. Enfin, en revenant aux tests standards de rétention avec le matériau réel (mortier) puis en les comparant au test de filtration à travers un tamis nous montrons que ce dernier est un bon test alternatif qui permet de caractériser la capacité de rétention des EC.

Mots clés : Éthers de cellulose (EC), rétention d'eau, milieu poreux, mortier, transferts hydriques, jamming, coincement, agrégats.

Study of hydric transfers in porous media with water retaining polymers : application to mortar

In building materials, such as mortars, cellulose ethers (CE) are used as water-retention agents. They prevent the loss of water due to absorption into the substrate during curing stage. They maintain wet conditions for proper hardening and final properties. However, the cause of retention remains unknown. First, we show through filtration tests and usual characterization methods (microscopy, light scattering) that CE solutions are composed of polydisperse aggregates of several tens of microns in diameter. We then show that a CE solution passing through a model porous medium (sieve) progressively block the sieve, even if the mesh size is much larger than the aggregates diameter, due to a statistical effect of blocking. This jamming effect also occurs during the flow through a 3D porous medium (stacks of glass beads), which led to the stopping of the fluid after a certain penetration depth of the medium. Finally, coming back to the retention standard tests with the real material (mortar) and comparing them to the filtration test we show that the latter is a good alternative test to characterize the CE retention capacity.

Keywords : Cellulose ethers (CE), water retention (*WR*), porous media, mortar, hydric transfers, jamming, aggregates.